

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко

*Кафедра безопасности жизнедеятельности
и основы медицинских знаний*

**ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ**

ПРАКТИКУМ
для студентов специальности 280101.62
«Безопасность жизнедеятельности в техносфере»
очной и заочной форм обучения

г. Тирасполь, 2012 г.

УДК 502(072.5)+621.039.56А(072.5)
ББК Е081я73-5+К9я73-5
П-75

Приборы и оборудование контроля окружающей среды. Практикум для студентов специальности 280101.62 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» направления подготовки дипломированных специалистов 280000.00 «Техносферная безопасность» / составители: Е.В. Дяговец, А.А. Гаранжа – Тирасполь, 2012. - 106 с.

Практикум дисциплины «Мониторинг среды обитания» для студентов специальности 280101.62 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» подготовлен в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта направления подготовки дипломированных специалистов 280000.00 «Техносферная безопасность».

Практикум по приборам и оборудованию контроля окружающей среды рассматривает основное приборное оснащение стационарных и передвижных постов наблюдения и контроля окружающей среды. Приведены теоретические основы методов анализа, используемых для контроля качества окружающей среды.

Практикум «Приборы и оборудование контроля окружающей среды» направлен на обеспечение возможности проведения контроля знаний, сдачи зачёта и экзамена.

Составители:

Дяговец Е.В., ст. преп. кафедры «БЖД и ОМЗ»

Гаранжа А.А., преподаватель кафедры «БЖД и ОМЗ»

Рецензенты:

М.И. Кочанжи, ПГИРО, главный методист кафедры «Профобразование»

Т.В. Огнева, ст. преподаватель кафедры «БЖД и ОМЗ»

Рекомендовано к публикации Научно-методическим советом ПГУ им. Т.Г. Шевченко.
Протокол № ____ от _____ 2012 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Тема 1. Параметры качества окружающей среды. Приборное оснащение экологических постов	7
1.1 Контролируемые параметры окружающей среды	7
1.2 Санитарно-гигиенические нормативы качества окружающей среды	7
1.3 Комплектация экологических постов наблюдения и контроля	10
1.4 Принцип проведение измерений	11
1.5 Определение основных метрологических характеристик методики измерения и математическая обработка результатов измерения	13
Задания для самостоятельной работы	19
Тема 2. Методы пробоотбора из различных контролируемых компонентов окружающей среды	23
2.1 Стадии осуществления экологического контроля окружающей среды	23
2.2 Отбор проб сыпучих материалов	24
2.3 Отбор проб газов и атмосферного воздуха	27
2.3 Отбор проб природных вод и других жидкостей	30
Задания для самостоятельной работы	31
Тема 3: Приборы эмиссионной спектроскопии	33
3.1 Принцип действия и основные узлы приборов, регистрирующих атомные эмиссионные спектры	34
3.2 Расшифровка полученных спектров: качественный и количественный анализ содержащихся ингредиентов	35
3.4 Приборы, регистрирующие вторичную эмиссию света (флуориметрия) – флуориметры	39
Задания для самостоятельной работы	40
Тема 4. Приборы абсорбционной спектроскопии	43
4.1 Конструкция приборов, действие которых основано на регистрации поглощения светового потока, прошедшего через пробу	43
4.2 Качественный и количественный анализ в абсорбционной спектроскопии	48
4.3 Приборы для анализа компонентов окружающей среды, действие которых основано на различных характеристиках световых волн	50
Задания для самостоятельной работы	51
Тема 5. Установки, анализирующие растворы на основании регистрации их электрохимических характеристик	57
5.1 Основное понятие о составляющих электрохимических установок	57
5.2 Полярографы: конструктивная схема приборов и техника измерения	59
5.3 Потенциометрические установки	62

5.4 Кулонометрические установки и техника проведения аналитических измерений	65
5.5 Кондуктометры: возможность использования в аналитических целях	67
Задания для самостоятельной работы	68
Тема 6. Хроматографы: их устройство, виды, возможности использования для анализа компонентов окружающей среды	71
6.1 Основные узлы хроматографов	72
6.2 Работа с хроматографической колонкой	74
6.3 Качественный и количественный анализ хроматографическим методом	76
Задания для самостоятельной работы	79
Тема 7. Радиометрический контроль состояния окружающей среды и ее компонентов.	80
7.1 Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности	80
7.2 Счетчики излучения (детекторы радиации)	83
7.3 Регистрация радиоактивного фона на территории населенных пунктов и промышленных объектов	85
Задания для самостоятельной работы	87
Список использованной литературы	89
Приложения	91
Глоссарий	97

Введение

Основу экологического контроля компонентов окружающей среды составляют специальные измерительные приборы – средства измерения, которые располагают в экологических лабораториях стационарного типа либо передвижных. В ГОСТах Российской Федерации установлены специальные требования к средствам измерения, к испытательным лабораториям, к вспомогательному испытательному оборудованию, к средствам пробоотбора, к средствам метрологического обеспечения единства измерений (стандартным образцам, методикам выполнения измерений – МВИ).

Приборы и оборудование выбираются в зависимости от определяемых компонентов, от предъявляемых требований к точности измерений, от приборного состава конкретной экологической лаборатории.

В рамках экологического контроля определяются величины фоновых содержаний веществ, количество загрязнений, изменение содержаний загрязняющих веществ в зависимости от времени пребывания ингредиента в исследуемой среде, от времени суток, от сезона и в зависимости от иных факторов среды (химические, метеорологические и т.д.).

Основным направлением экологического контроля является не только выявление величины присутствующих в окружающей среде загрязнений, но и сравнение их с допустимыми (нормативными) величинами, такими как ПДК – предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ, ОБУВ – ориентировочно безопасные уровни воздействия и т.д. Такие нормативы получили название санитарно-гигиенические, т.е. содержание загрязняющих веществ в пределах данных нормативов не будет оказывать негативного воздействия на здоровье человека и состояние экосистем. На основании полученных в результате замеров данных, производится оценка состояния окружающей среды, оценка уровня загрязненности, деградации экосистем, ассимиляционные способности природной среды, санитарно-гигиенические характеристики территорий при разработке экологического обоснования проектной документации (ОВОС), при планировании социально-экономического развития урбанизированных территорий, проектировании мелиоративных систем и гидротехнических сооружений и т.д.

В представленном практикуме, разработанном для студентов специальности 280101.62 – «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», рассмотрены приборы и установки, применяемые при экологическом контроле окружающей среды, изложены общие принципы их работы, возможности определений загрязняющих веществ в соответствии с утвержденными МВИ (методикам выполнения измерений).

Тематика настоящего практикума и последовательность изложения материала полностью соответствует рабочей программе дисциплины «Мониторинг окружающей среды», разработанной преподавателями кафедры «БЖД и ОМЗ».

Практикум включает в себя семь тем и шесть приложений. В каждой теме указывается цель занятия, объекты окружающей среды и вещества,

которые контролируются изучаемой группой приборов, изложены теоретическая часть и на основании нее предложено выполнение практических заданий. В конце каждой темы предложены вопросы и задачи для самостоятельного изучения материала.

Тема 1. Параметры качества окружающей среды. Приборное оснащение экологических постов

Цель занятия: Определение допустимости содержания поллютантов в компонентах окружающей среды. Ознакомление с комплектацией экологических постов. Ознакомление с основами математической обработки результатов измерений.

1.1 Контролируемые параметры окружающей среды

При наблюдении за состоянием окружающей среды и ее компонентов контролируют ее физические параметры, химический состав, состояние биологических систем. К *физическим* параметрам относят размеры объекта, температура, плотность, скорость, влажность, фракционный состав (например, почв, донных отложений), масса и т.д. При определении *химического* состава выявляют химические элементы, молекулы, ионы, входящие в состав анализируемого компонента. При контроле *биологических* систем выявляют их состояние, реакции на окружающую среду, состав и численность видов на исследуемой территории и т.д.

1.2 Санитарно-гигиенические нормативы качества окружающей среды

Под *качеством окружающей природной среды* понимают такое состояние ее экологических систем, при котором постоянно и неизменно обеспечивается процесс обмена веществ, энергии и информации между природой и человеком, а также происходит беспрепятственное воспроизводство и обеспечение жизнь. Оно поддерживается, прежде всего, самой природой путем различных процессов, происходящих в ней, способных нейтрализовать негативные факторы. Однако данная способность природной среды не безгранична. Воздействия человека все больше выводит природную среду из равновесия, приводя к необратимым последствиям окружающей среды, к деградации природных и антропогенных ландшафтов.

Нормирование качества окружающей среды представляет собой деятельность государства по установлению показателей (*нормативов*) предельно допустимых воздействий человека на окружающую среду.

Цель таких нормативов – определить показатели качества окружающей среды применительно к здоровью человека. Эти нормативы устанавливаются в законодательном порядке и обязательны для исполнения всеми ведомствами и организациями РФ и субъектов РФ. При их установлении учитывается не только влияние загрязняющего вещества на здоровье человека и его последующих поколений, но и его воздействие на животных, растения, микроорганизмы, а также на природные сообщества в целом.

К ним относятся нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ, предельно допустимые уровни вредного физического воздействия – ПДУ (шума, вибрации, ионизирующего излучения, электромагнитного и радиоактивного излучения). Эта группа нормативов получила название *санитарно-гигиенические*. Предельно

допустимые концентрации разработаны для атмосферного воздуха, водных объектов, почв, продуктов питания и других компонентов.

В процессе разработки данной группы нормативов ориентируются на *лимитирующий признак вредности (ЛПВ)* вещества, который определяет наиболее вероятное вредное воздействие указанного поллютанта в наименьшей концентрации (табл. 1, 3 приложения) и на *пороговую концентрацию*, которая характеризует концентрацию менее которой содержание вещества не оказывает неблагоприятного воздействия на организм человека, а выше – оказывает.

Для воздуха различают предельно допустимую концентрацию загрязняющих веществ в рабочей зоне (ПДК_{Р.З.}), среднесуточную в населенном пункте (ПДК_{С.С.}) и максимальную разовую – ПДК_{М.Р.} (табл. 1, приложения). Для водных объектов концентрации нормируются в зависимости от назначения водного объекта, т.е. от его использования. Здесь различают ПДК загрязняющих веществ в воде водных объектов, используемых для нужд населения (для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования) и в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных нужд (табл. 3, приложения).

Концентрации загрязняющих веществ (C_n) в исследуемой среде не должны превышать установленные санитарно-гигиенические нормативы:

$$\frac{C_n}{ПДК_n} \leq 1$$

В случае, когда в среде находятся одновременно вещества, обладающие суммированным (аддитивным) действием, т.е. при совместном их присутствии они усиливают негативные факторы друг друга, сумма их концентраций (C), нормированная на ПДК, не должна превышать единицы согласно следующему неравенству:

$$\frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ПДК_n} \leq 1$$

К вредным веществам, обладающим суммацией действия, относятся, как правило, близкие по химическому строению и характеру влияния на организм человека. Выбрасываемые в атмосферу вещества, дающие суммарный эффект при совместном присутствии, приведены в табл. 2 приложения, а для водного объекта это наблюдается у веществ относящихся к одному ЛПВ, т.е. имеющих однонаправленное воздействие (табл. 3 приложения).

Пример 1. В процессе исследования проб воздуха, отобранных в селитебной зоне г. Рязани, обнаружены загрязняющие вещества в следующих концентрациях: диоксид серы – $0,03 \text{ мг/м}^3$, диоксид азота – $0,013 \text{ мг/м}^3$, нетоксичная пыль – $0,14 \text{ мг/м}^3$. Допустимо ли такое содержание загрязняющих веществ?

Решение. Используя табл. 1 и 2 приложения, проверим соблюдение санитарно-гигиенических условий. Учитывая, что данные концентрации наблюдаются в селитебной зоне, их содержание не должно превышать ПДК_{С.С.}. В соответствии с табл. 2 приложения диоксид серы и диоксид азота обладают суммарным действием, а нетоксичная пыль нет.

Тогда для нетоксичной пыли должно соблюдаться следующее условие:

$$\frac{C_n}{ПДК_n} \leq 1 \qquad \frac{0,14}{0,15} = 0,9333 \leq 1$$

Следовательно, указанное содержание пыли в воздухе селитебной зоны допустимо.

Для веществ, обладающих суммарным действием, должно соблюдаться условие:

$$\frac{C_{SO_2}}{ПДК_{SO_2}} + \frac{C_{NO_2}}{ПДК_{NO_2}} \leq 1 \qquad \frac{0,03}{0,05} + \frac{0,013}{0,04} = 0,6 + 0,325 = 0,925 \leq 1$$

Следовательно, диоксид серы и диоксид азота содержатся в воздухе так же в допустимых концентрациях, то есть санитарно-гигиенические условия на рассматриваемой территории соблюдаются.

Пример 2. В пробах, отобранных в районе воздействия выбросов предприятия, обнаружены следующие концентрации загрязняющих веществ: диоксид серы $0,35 \text{ мг/м}^3$ и сероводород $0,007 \text{ мг/м}^3$. Допустимо ли такое содержание указанных веществ с точки зрения санитарно-гигиенического нормирования?

Решение. Учитывая, что загрязняющие вещества обнаружены в пробах воздуха, отобранных в промышленной зоне, то при проверке санитарно-гигиенических условий концентрации веществ относим к ПДК_{М.Р.}. По табл. 2 приложения находим, что эти вещества обладают суммарным воздействием при одновременном выбросе в атмосферный воздух из источника загрязнения. Учитывая это, находим сумму отношений их концентраций к величине ПДК_{М.Р.} этих веществ.

$$\frac{C_{H_2S}}{ПДК_{H_2S}} + \frac{C_{SO_2}}{ПДК_{SO_2}} = \frac{0,007}{0,008} + \frac{0,35}{0,5} = 0,875 + 0,7 = 1,575 > 1$$

Отношение больше единицы, следовательно, такое содержание вредных веществ в атмосферном воздухе не допустимо, так как нарушает санитарно-гигиенические условия.

Пример 3. В воде водного объекта, используемого для нужд населения, обнаружены загрязняющие вещества в следующих количествах: нефтепродукты – $0,05 \text{ мг/л}$, ПАВ – $0,3 \text{ мг/л}$ и свинец – $0,02 \text{ мг/л}$. Не нарушает ли такое содержание вредных веществ санитарно-гигиенические условия в водном объекте?

Решение. Обратившись к табл. 3 приложения, выясним, имеют ли указанные вещества эффект суммарного воздействия. Нефтепродукты и ПАВ относятся к одному ЛПВ, органолептическому (ухудшение вкуса, цвета, запаха воды), следовательно, при их одновременном присутствии в водном объекте они будут усиливать негативные факторы воздействия друг друга, а свинец относится к токсикологическому ЛПВ, т.е. не суммируется с указанными выше веществами.

Тогда для свинца отношение его концентрации к ПДК составит:

$$\frac{0,02}{0,03} = 0,666 \leq 1$$

То есть такое его содержание допустимо, т.к. не нарушает санитарно-гигиенические условия в водном объекте.

Для нефтепродуктов и ПАВ:

$$\frac{C_{неф.}}{ПДК_{неф.}} + \frac{C_{ПАВ}}{ПДК_{ПАВ}} = \frac{0,05}{0,1} + \frac{0,3}{0,5} = 0,5 + 0,6 = 1,1 > 1$$

Следовательно, указанные концентрации нефтепродуктов и ПАВ нарушают санитарно-гигиенические условия в водном объекте.

1.3 Комплектация экологических постов наблюдения и контроля

Для осуществления контроля состояния окружающей среды используют как стационарные посты наблюдения, так и передвижные.

Стационарные посты наблюдения представляют собой павильон, стены которого выполнены из термоизолирующего материала и облицованы пластиком. Они оснащены специальными аналитическими приборами, лабораторным оборудованием и вспомогательным оборудованием.

К *аналитическим приборам* относятся лазерные флуориметры, спектральные приборы, аспираторы, газоанализаторы и другие, приспособленные для оперативных определений либо в процессе забора проб, либо при дистанционном контроле.

Вспомогательное оборудование представлено устройствами и приспособлениями, которые не применяются непосредственно для получения аналитического сигнала, но используются в процессе отбора проб и подготовки их к анализу. К такому оборудованию относятся средства регистрации аналитического сигнала, не входящие в состав средств измерений (потенциометры, графопостроители и т.д.), устройства, обеспечивающие необходимые условия измерения (вентиляционное оборудование, трансформаторы и др.), лабораторные центрифуги, ротационные испарители, оборудование для получения дистиллированной или деионизированной воды, фильтровальные установки и т.д.

Передвижная экологическая лаборатория изготавливается на базе автомобилей Соболь и Газель. Ее используют для отбора проб воздуха, воды и почвы с последующей транспортировкой их в центральную лабораторию, экспресс – контроля приоритетных химических загрязнителей, определения уровня превышения ПДК вредных химических веществ в пробах. Конструктивно лаборатория разделена на транспортный и рабочий отсеки. В транспортном отсеке расположены места для пассажиров и лаборантов. В рабочем модуле размещены аналитические приборы и устройства, скомпонованные в зависимости от типа лаборатории: «Воздух», «Вода – Почва», «Вода – Почва – Воздух».

В состав аналитического оборудования (в зависимости от типа лаборатории) включен атмосферный газоанализатор, который производит контроль в автоматическом режиме массовых концентраций загрязняющих веществ CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, H₂S, O₃, NH₃ и пыли (аэрозоли) в атмосферном воздухе, анализаторы жидкости, атомно-абсорбционные спектрометры, рентгено-флюоресцентные спектрометры, хроматографы, анализаторы ртути.

Одновременно с отбором проб воздуха для проведения анализа его загрязненности производятся метеорологические наблюдения за температурой воздуха и скоростью ветра на расстоянии 0,5 и 1,5 м от поверхности земли, при необходимости производят замеры и других метеорологических параметров (влажность, давление). Необходимость метеорологических наблюдений обоснована зависимостью распространения

и накопления загрязняющих веществ в приземном слое от климатических условий местности. Продолжительность метеорологических наблюдений при экологическом мониторинге составляет 10 минут.

Для контроля метеорологических параметров посты наблюдения оснащены оборудованием, объединенным в *метеорологический комплекс*.



Рис. 1.2. Компактный термоанемометр Testo 410-1

В настоящее время созданы комплексные приборы для оперативного контроля метеорологических характеристик атмосферы вне стационарных постов наблюдения – *баротермогигрометр* (универсального применения), *термоанемометр* (рис. 1.2).

Все наблюдения, которые ведутся на постах наблюдения, оформляются специализированным документом с названием «Техническое дело». В его разделы входят:

1. Замечания и заключения о репрезентативности поста.

2. Схема расположения поста, на которой указано место расположения источников загрязнения в районе поста и расстояние до них, расстояние до строений, высоких зеленых насаждений и т.д.

3. Программа работы поста с указанием сроков наблюдения для каждого измеряемого вещества, используемых приборов и продолжительности отбора проб воздуха.

4. Программа метеорологических наблюдений с указанием используемых приборов.

5. Сведения о приборах и оборудовании, установленных на посту наблюдения.

1.4 Принцип проведение измерений

Любая методика анализа, измерений имеет своей задачей *извлечение информации о веществе* с использованием необходимых приборов, оборудования, реагентов и т.д. Проведение измерений является косвенными определениями, так как при этом концентрацию либо массу определяемого компонента находят по *аналитическому сигналу (y)*. Функциональную связь между аналитическим сигналом и содержанием (например, концентрацией) можно представить как

$$y = f(c) \quad (1.1)$$

Функция f , связывающая содержание и аналитический сигнал, называется *градуировочной функцией*.

Общая схема измерения содержания вещества состоит в следующем.

1. Подбор подходящей методики для проведения измерений.

2. Установление градуировочной функции f .

3. Измерение аналитического сигнала анализируемого образца y .

4. Нахождение по величине y с помощью функции f содержания определяемого компонента c .

Таким образом, все измерения химических величин основаны на использовании градуировочной функции.

Устанавливают градуировочную функцию *экспериментально*, эмпирически - как правило, непосредственно перед проведением анализа, поскольку она может сильно зависеть от его условий. Такая процедура опытного построения градуировочной функции называется *градуировкой*. Для осуществления градуировки необходимо, прежде всего, набор образцов с точно установленным содержанием определяемого компонента. В общем случае такие образцы называются *образцами сравнения* (ОС). Для приготовления ОС часто используют стандартные образцы (СО).

Величины аналитических сигналов (и, соответственно, конкретный вид градуировочной функции) могут зависеть от условий измерения. Поэтому важнейшее требование к процессу градуировки - обеспечение *максимально точного соответствия* условий градуировки и последующего анализа образца. Это означает, в частности, что как градуировка, так и собственно анализ должны выполняться на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно короче. Кроме того, если на величины аналитических сигналов влияют посторонние компоненты образца (его *матрица*) или его физическое состояние, то ОС, используемые для градуировки, должны быть как можно ближе к анализируемому образцу с точки зрения этих параметров. Поэтому ОС, а в особенности СО, очень часто имитируют типичные объекты анализа (существуют, например, СО почв, пищевых продуктов, природных вод, рудных концентратов и т.д.).

Наиболее простой способ градуировки – *способ внешних стандартов (градуировочного графика)*. В этом способе берут ряд ОС с содержанием определяемого компонента c_1, c_2, \dots, c_n , проводят с ними все необходимые согласно методике аналитические процедуры и измеряют их аналитические сигналы (y_1, y_2, \dots, y_n , соответственно). По полученным парам экспериментальных значений (c_i, y_i) строят зависимость y от c и аппроксимируют ее подходящей алгебраической функцией, либо графически (рис. 1.2). Затем анализируют неизвестный образец, измеряют его аналитический сигнал y_x и, с использованием полученной градуировочной функции, находят (также алгебраически либо графически) соответствующее ему значение c_x .

Например, в случае линейной градуировочной функции, описываемой уравнением $y = kc + b$, неизвестное содержание можно найти как

$$c_x = \frac{y_x - y_\phi}{k} \quad (1.2)$$

где b – значение аналитического сигнала при нулевой концентрации определяемого компонента, называется *фоновым значением* сигнала.

Она играет важную роль при оценке чувствительности методик.

c_x – концентрация определяемого компонента;
 k – константа пропорциональности, оценивается по стандартным растворам.

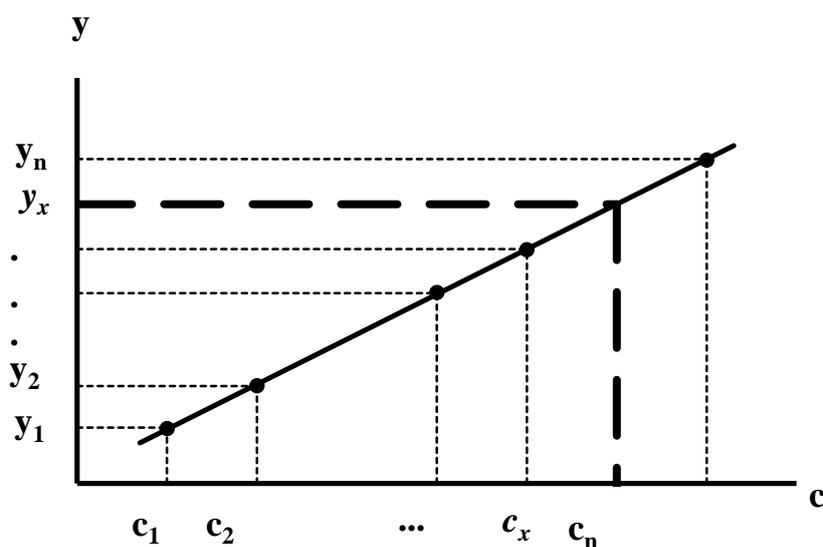


Рис. 1.2. Градуировка и определение содержания по способу внешних стандартов

Иногда способ внешних стандартов дополнительно упрощают, сокращая число ОС до двух (способ *ограничивающих растворов*) или даже одного (способ *одного стандарта*). В способе ограничивающих растворов линейный (в выбранном концентрационном диапазоне) характер градуировочной функции постулируют заранее (и, при возможности, экспериментально проверяют), а ОС выбирают так, чтобы $c_1 < c_x < c_2$. Тогда в этом случае:

$$c_x = c_1 + \frac{y_x - y_1}{y_2 - y_1} (c_2 - c_1) \quad (1.3)$$

Если c_1 и c_2 достаточно близки к c_x , то способ ограничивающих растворов иногда дает более точные результаты, чем «полный» вариант способа внешних стандартов.

В способе одного стандарта предполагают уже не просто линейный, а прямо пропорциональный вид градуировочной функции $y = kx$ (без свободного члена, т.е. фоновый сигнал отсутствует). В этом случае:

$$c_x = \frac{y_x}{y_1} c_1 \quad (1.4)$$

1.5 Определение основных метрологических характеристик методики измерения и математическая обработка результатов измерения

При осуществлении мониторинга окружающей среды, анализе проб необходимо правильно подобрать метод анализа и аналитический прибор.

Учитывая, что в окружающей среде загрязняющие вещества содержатся в малых количествах, иногда даже в следовых, особую роль играют такие характеристики, как чувствительность метода и предел обнаружения. В случае отсутствия метода или прибора необходимой чувствительности можно произвести концентрирование определяемого компонента, затем расчетным путем узнать истинное содержание вещества. Концентрирование производят двумя методами: экстракцией и хроматографией.

При уменьшении содержания определяемого компонента и при увеличении содержания посторонних компонентов точностные характеристики непрерывно ухудшаются, и с какого-то момента определение, а затем и обнаружение компонента оказывается вообще невозможным. Работоспособность методики в таких «экстремальных», неблагоприятных для анализа условиях характеризуют два важнейших понятия метрологии - *чувствительность* и *селективность*.

Чувствительность метода можно рассчитать по данным калибровки измерительного прибора.

Простейшей численной характеристикой чувствительности служит *коэффициент чувствительности (H)*. Он определяется как производная аналитического сигнала (y) по концентрации определяемого компонента (c):

$$H = \frac{dy}{dc} \quad \text{или} \quad H = \frac{\Delta y}{\Delta c} \quad (1.5)$$

Если градуировочная функция линейна ($y=kx+b$), то коэффициент чувствительности - это тангенс угла наклона градуировочной прямой k . Чем выше коэффициент чувствительности, тем меньшие содержания вещества соответствуют одной и той же величине аналитического сигнала и тем выше - при прочих равных условиях - чувствительность методики в целом.

Величины H для описания чувствительности имеет ряд недостатков: 1) сопоставление коэффициентов чувствительности для принципиально разных (различающихся природой аналитического сигнала) методов невозможно; 2) сопоставление величин H - даже одинаковой размерности - имеет смысл действительно только «при прочих равных условиях», т.е. в первую очередь при одинаковой точности измерения аналитических сигналов. В то же время эта точность может меняться от методики к методике. Поэтому для характеристики чувствительности используют еще две величины, называемые *пределом обнаружения* и *нижней границей определяемых содержаний*.

Абсолютная случайная погрешность i -го измерения находится по формуле:

$$(1.6)$$

где \bar{y}_i - среднее арифметическое значение отдельных измерений, определяется по формуле:

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (1.7)$$

где n – число измерений.

Предел обнаружения c_{min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{min} , значимо превышающему сигнал фона y_{ϕ} (т.е. аналитический сигнал при $c=0$). Величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному распределению, поэтому для оценки значимости различия между сигналами применяют упрощенный коэффициент Стьюдента:

$$\frac{y - y_{\phi}}{\sigma_{cp.}} > 3 \quad (1.8)$$

Здесь $\sigma_{cp.}$ - стандартное отклонение фонового сигнала или средняя квадратичная погрешность отдельного измерения фона. Если оно известно достаточно надежно (рассчитано из 20-25 параллельных измерений y_{ϕ}), то критерий (1.8) обеспечивает доверительную вероятность около 0,95 и при отклонениях распределения сигналов от нормального. Таким образом, $y_{min}=y_{\phi}+3\sigma_{cp.}$. Если градуировочная функция линейна, то, подставив это значение в уравнение градуировочной функции $y = Hc+y_{\phi}$, получаем выражение для предела обнаружения:

$$\text{—} \quad (1.9)$$

$$\sigma_{cp.} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta y_i^2}{n-1} \quad (1.10)$$

Из этой формулы следует, что предел обнаружения зависит не только от коэффициента чувствительности H , но и от $\sigma_{cp.}$, т.е. точности измерения аналитических сигналов. Чем она выше, тем меньше $\sigma_{cp.}$ и c_{min} , тем, при прочих равных условиях, выше чувствительность. Обратим внимание, что величина предела обнаружения c_{min} имеет одну и ту же размерность – концентрации, независимо от природы аналитического сигнала.

Для характеристики возможностей методики с точки зрения *количественного* анализа используют величину, называемую **нижней границей определяемых содержаний** (c_n). Это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения, при этом $c_n > c_{min}$. При упрощенном способе оценки нижней границы определяемых содержаний принимают величину c_n равной $k c_{min}$, где коэффициент k выбирают обычно равным 2 или 3.

Пример 4. При фотоколориметрическом определении марганца в природных водах получили следующие результаты:

c , мкг/мл	2,0	3,0	5,0	7,0	8,0
D	0,058	0,089	0,143	0,185	0,220

При определении фона на холостых пробах оптические плотности (D_{ϕ}) равны: 0,007; 0,005; 0,004; 0,008; 0,003. Рассчитайте чувствительность и предел обнаружения данного метода.

В природных водах содержание марганца составляет 0,1-0,01 мг/л. Можно ли определить его содержание рассматриваемым методом?

Решение. Чувствительность (H) метода рассчитывается по данным калибровки прибора (фотоколориметра) в соответствии с формулой 1.5:

$$H = \frac{\Delta D}{\Delta c}$$

где ΔD – суммарное отклонение i -го результата определения физического параметра (оптической плотности) от минимального значения, т.е.

$$\Delta D = \frac{\sum (D_i - D_{\min})}{n}$$

где n – количество определений;

Δc – суммарное отклонение i -го значения концентрации загрязнителя в пробе от минимального значения, т.е.

$$\Delta C = \frac{\sum (c_i - c_{\min})}{n}$$

Подставляя полученные в результате замеров значения, получим

$$\Delta D = \frac{(0,058 - 0,058) + (0,089 - 0,058) + (0,143 - 0,058) + (0,185 - 0,058) + (0,220 - 0,058)}{5}$$

$$= 0,081$$

$$\Delta C = \frac{(2-2) + (3-2) + (5-2) + (7-2) + (8-2)}{5} = 3$$

$$H = \frac{0,081}{3} = 0,027 \frac{\text{ед.опт.пл.}}{\text{мкг/мл}}$$

Рассчитаем среднее арифметическое значение () из определений фона на холостых пробегах:

Рассчитаем предел обнаружения метода, т.е. наименьшую концентрацию c_{\min} , которая может быть обнаружена с наибольшей вероятностью, по формуле 1.9:

где $\sigma_{\text{ср.}}$ – средняя квадратичная погрешность отдельного измерения фона, определяемая по формуле 1.10:

– абсолютная случайная погрешность i -го измерения, определяется по формуле 1.6:

Тогда

$$\frac{\text{_____}}{\text{_____}} = 0,002$$

Определяем предел обнаружения:

_____ или 0,22 мг/л

Сравним содержание марганца в воде с полученным пределом обнаружения метода. Получим, что нижний уровень концентрации в 22 раза меньше предела обнаружения, а верхний уровень концентрации примерно в 2 раза меньше предела обнаружения. Следовательно, определение ионов марганца в природных водах рассматриваемой методикой возможно только после предварительного концентрирования пробы в 2-22 раза.

Пример 5. Атмосферные осадки в районе Верхней Волги содержат в среднем 10 мкг/л меди. Подберите метод (методы) анализа для исследования осадков в этом регионе на содержание меди. Есть ли необходимость в предварительном концентрировании?

Решение. Согласно имеющимся данным, средняя концентрация меди составляет 10 мкг/л, что соответствует 10^{-6} % или $1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Сравнивая эту концентрацию с пределами обнаружения различных методов анализа (табл. 4, приложения), видим:

1. Метод титрования можно применить после концентрирования раствора в 2-3 раза (с некоторым запасом).

2. Спектрофотометрия в видимой области имеет достаточный предел обнаружения, но если концентрации будут ниже средней, потребуется концентрирование в несколько раз.

3. Без предварительного концентрирования можно проводить определения методом пламенной эмиссионной и атомно-абсорбционной (ААС) спектроскопии. Точность этих методов одинакова, поэтому предпочтение одному из них может быть отдано в зависимости от приборного оснащения лаборатории.

Селективность характеризуется *коэффициентом селективности* $k_{i,j}$. Эта безразмерная величина равна отношению коэффициентов чувствительности двух градуировочных функций - для постороннего компонента (индекс j) и определяемого компонента (индекс i):

$$k_{i,j} = H_j / H_i \quad (1.11)$$

Чем меньше мешающее влияние со стороны компонента j , тем меньше величина H_j , тем *ниже* коэффициент селективности $k_{i,j}$ и тем *выше* селективность (таким образом, коэффициент селективности - это по существу «коэффициент мешающего влияния»). Широко распространен и практически очень удобен и другой способ описания селективности - путем указания предельного соотношения содержаний определяемого и мешающего компонента (например, 1:100), при котором еще возможно определение с заданной точностью.

В анализе для характеристики **воспроизводимости** обычно используют абсолютное $\sigma_{\text{ср.}}$ или, чаще всего, *относительное стандартное отклонение* δ_y

$$\text{—} \quad (1.12)$$

С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и даже методов в целом.

Наилучшая воспроизводимость характерна, прежде всего, для «классических» химических методов анализа – титриметрия и гравиметрия. В оптимальных условиях типичные величины δ_y для них составляют порядка $n \cdot 10^{-3}$ (десятые доли процента). Среди инструментальных методов такой же (а в ряде методик - и более высокой) воспроизводимостью обладает

кулонометрия, особенно в прямом варианте (до $n \cdot 10^{-4}$). Большинство прочих инструментальных методов характеризуются величинами δ_y от 0,005 до 0,10. Методы с еще более низкой воспроизводимостью относятся к полуколичественным. Они часто отличаются исключительной простотой, экспрессностью, экономичностью (тест-методы) и очень полезны, например, для быстрой оценки состояния окружающей среды.

Ввиду наличия случайной погрешности одна и та же величина аналитического сигнала y при каждом последующем измерении приобретает новое, непрогнозируемое значение. Такие величины называются *случайными*. Случайными величинами являются не только отдельные результаты измерений y_i , но и средние \bar{y} . Поэтому \bar{y} может служить лишь *приближенной* оценкой результата измерения. Для оценки *диапазона* значений, в котором с заданной доверительной вероятностью P может находиться результат, используют среднюю квадратическую погрешность среднего арифметического (дисперсию), которая рассчитывается по формуле:

$$= \quad (1.13)$$

Доверительный интервал, т.е. интервал значений измерений, соответствующий доверительной вероятности, рассчитывается по формуле:

$$y \pm t(P, f)\sigma_{cp}. \quad (1.14)$$

Ширина доверительного интервала нормально распределенной случайной величины пропорциональна величине ее стандартного отклонения.

Численные значения коэффициентов пропорциональности, коэффициент Стьюдента, t (табл. 5, приложения) зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа степеней свободы f , соответствующего стандартному отклонению σ_{cp} .

Если единичные значения y имеют нормальное распределение, то и среднее \bar{y} тоже имеет нормальное распределение. Поэтому формулу для расчета доверительного интервала можно записать и для среднего:

$$\bar{y} \pm t(P, f)\bar{\sigma}. \quad (1.15)$$

Доверительный интервал для величины, рассчитанной из серии n параллельных измерений, можно записать как

$$\bar{y} \pm \frac{t(P, f)\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1.16)$$

где $f=n-1$, а величины \bar{y} и σ_{cp} рассчитывают по формулам (1.7) и (1.10) соответственно.

Пример 6. Для серии значений объемов титранта, равных 9,22; 9,26; 9,24 и 9,27 мл, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего значения при $P=0,95$.

Решение. Среднее значение объема титранта в соответствии с формулой 1.7 равно:

$$\bar{V} = \frac{9,22+9,26+9,24+9,27}{4} = 9,248 \text{ мл.}$$

Стандартное отклонение в соответствии с формулой 1.10 равно

$$\sigma_{cp.} = \sqrt{\frac{(9,22-9,248)^2 + (9,26-9,248)^2 + (9,24-9,248)^2 + (9,27-9,248)^2}{4-1}} = 0,0222 \text{ мл.}$$

Табличное значение коэффициента Стьюдента по табл. 5 приложения составляет $t(P=0,95, f=3)=3,18$.

Тогда доверительный интервал составляет $9,248 \pm \frac{3,18 \cdot 0,0222}{\sqrt{4}} = 9,248 \pm 0,035 =$

$9,25 \pm 0,04$ мл (полученный результат округляем так, чтобы полуширина доверительного интервала содержала только *одну* значащую цифру). Это означает, что если полученные результаты измерений при одной и той же концентрации лежат в указанном доверительном интервале, то такие отклонения допустимы.

Если две величины различаются *незначимо*, то их можно рассматривать как два приближенных значения одного и того же, общего, результата измерения. Напротив, *значимое*, т.е. превышающее уровень случайных погрешностей, различие свидетельствует о том, что соответствующие величины представляют собой два действительно разных результата.

Для оценки значимости отклонения можно использовать следующее выражение:

$$(1.17)$$

Пример 7. В пробах донного ила (каждая проба по 100 г) обнаружили соответственно 0,0227; 0,0236; 0,0220; 0,0233; 0,0265; 0,0256 г U_3O_8 . Найти доверительный интервал с надежностью 95 %. Определить наличие грубых ошибок (применить правило 3 $\sigma_{cp.}$). Если такие результаты есть, отбросьте их и найдите новый доверительный интервал.

Решение. Среднее значение массы U_3O_8 в соответствии с формулой 1.7 равно:

$$\bar{m} = \frac{0,0227 + 0,0236 + 0,0220 + 0,0233 + 0,0265 + 0,0256}{7} = 0,0205g$$

Стандартное отклонение в соответствии с формулой 1.10 равно

$$\sigma_{cp.} = \sqrt{\frac{0,0022^2 + 0,0031^2 + 0,0015^2 + 0,0028^2 + 0,006^2 + 0,0051^2}{7-1}} = 0,0038$$

Из уравнения 1.13:

В соответствии с формулой 1.12 относительное стандартное отклонение δ_y

Определяем коэффициент Стьюдента по табл. 5, приложения, он равен 2,37 и составляем доверительный интервал согласно формуле 1.16:

$$0,0205 \pm 2,37 \cdot 0,0014 = 0,0205 \pm 0,0033.$$

Среди опытных значений нет величины, превышающей $3 \sigma_{cp.} = 0,0114$, следовательно, при проведении указанных измерений значимых отклонений нет.

Задания для самостоятельной работы

1. В воде водного объекта, используемого для рыбохозяйственных целей, обнаружены цинк в концентрации 0,007 мг/л и азот аммиака в концентрации 0,0012 мг/л. Допустимо ли такое содержание примесей с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

2. В воде водного объекта культурно-бытового назначения обнаружены азот нитритов в концентрации 1,5 мг/л и ПАВ в количестве 0,5 мг/л. Возможно ли использование водный объект для купания в месте отбора указанных проб с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

3. В воде водного объекта хозяйственно-питьевого назначения обнаружены железо в концентрации 0,15 мг/л и медь в концентрации 0,65 мг/л. Допустимо ли такое содержание примесей с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

4. В воде водного объекта, используемого для рыбохозяйственных целей, обнаружены азот нитритов в концентрации 0,007 мг/л и азот аммиака в концентрации 0,0025 мг/л. Допустимо ли такое содержание примесей с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

5. В воде водного объекта, используемого для рыбохозяйственных целей, обнаружены марганец в концентрации 0,005 мг/л и железо в концентрации 0,045 мг/л. Допустимо ли такое содержание примесей с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

6. В воде водного объекта хозяйственно-питьевого назначения обнаружены железо в концентрации 0,2 мг/л и медь в концентрации 0,75 мг/л. Допустимо ли такое содержание примесей с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

7. Максимальные приземные концентрации загрязняющих веществ, поступающих с выбросами предприятия в мг/м³, составляют: аммиак – 0,05, диоксид серы – 0,21, фенол – 0,005. Сохраняются ли при этом ненарушенными санитарно-гигиенические условия территории?

8. В процессе исследования проб воздуха отобранных в жилой зоне г. Рязани обнаружены загрязняющие вещества в следующих концентрациях: серы диоксид – 0,011 мг/м³, диоксид азота – 0,003 мг/м³, фенол – 0,0001 мг/м³, оксид углерода – 0,050 мг/м³. Допустимо ли такое содержание загрязняющих веществ?

9. В процессе отбора и анализа проб воздуха в загородной зоне были выявлены следующие вещества: диоксид серы в количестве 0,02 мг/м³, азота диоксид в количестве 0,01 мг/м³. Пригодна ли эта территория для отдыха населения с точки зрения санитарно-гигиенических показателей атмосферного воздуха?

10. В воздухе вблизи цементного завода при проведении мониторинга были обнаружены следующие вещества: углерода оксид в количестве 0,4 мг/м³ и пыль цементного производства, содержащая в своем составе мел, известняк, огарки – 0,1 мг/м³. Нарушают ли выбросы цементного завода экологическое благополучие территории?

11. В санитарно-защитной зоне теплоэлектростанции обнаружены: серы диоксид в количестве 0,2 мг/м³, азота оксид – 0,11 мг/м³, азота диоксид – 0,01

мг/м³ и мазутная зола – 0,002 мг/м³. Будет ли наблюдаться в указанной зоне неблагоприятное действие на здоровье людей?

12. Для определения хрома (VI) фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

c, мкг/мл 0,5 0,8 1,0 1,3 1,5

D 0,03 0,045 0,05 0,057 0,065

Значения фона составили: 0,015; 0,017; 0,018; 0,013; 0,014.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание хрома в поверхностных водах составляет 0,05 мкг/л. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

13. Для определения Mn²⁺ фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

c, мкг/мл 5 10 15 20 25

D 0,15 0,21 0,27 0,33 0,42

Значения фона составили: 0,019; 0,021; 0,024; 0,017; 0,020.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание марганца в поверхностных водах составляет 0,008 мкг/мл. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

14. Для определения ионов ртути фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

c, мкг/мл 0,01 0,03 0,05 0,08 0,1

D 0,036 0,041 0,049 0,054 0,060

Значения фона составили: 0,003; 0,005; 0,007; 0,009; 0,004.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание ртути в поверхностных водах составляет 15 нг/мл. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

15. Для определения ионов свинца фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

c, мкг/мл 10 20 30 40 50

D 0,10 0,17 0,25 0,34 0,42

Значения фона составили: 0,018; 0,020; 0,023; 0,019; 0,024.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание свинца в поверхностных водах составляет 0,06 мкг/л. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

16. Для определения нитрит-ионов фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

c, мкг/мл 0,01 0,03 0,05 0,07 1,0

D 0,042 0,049 0,055 0,062 0,070

Значения фона составили: 0,017; 0,020; 0,019; 0,017; 0,016.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание нитрит-ионов в поверхностных водах составляет 10 мкг/л. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

17. Для определения ионов алюминия фотоколориметрическим методом получили следующие данные:

<i>c</i> , мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
<i>D</i>	0,045	0,089	0,120	0,162	0,204

Значения фона составили: 0,015; 0,017; 0,018; 0,020; 0,016.

Найдите чувствительность и предел обнаружения метода. Содержание алюминия в поверхностных водах составляет 0,06 мкг/л. Можно ли использовать данный метод для анализа этих вод?

18. Для определения свинца методом атомно-абсорбционного анализа при калибровке спектрометра получили следующие данные:

<i>c</i> , мкг/мл	5	10	15	20	25
<i>D</i>	0,082	0,118	0,186	0,240	0,299

При определении фона на холостых пробах получили следующие оптические плотности: 0,018; 0,019; 0,023; 0,020; 0,021.

Найдите чувствительность и предел обнаружения данного метода.

19. В природных водах в результате анализа были обнаружены ионы железа (III) в количестве 10^{-5} мкг/л. Подберите метод (методы) анализа для исследования природных вод в этом регионе на содержание ионов железа (III). Есть ли необходимость в предварительном концентрировании?

20. В почвенной вытяжке были обнаружены ионы кальция в количестве $2 \cdot 10^{-4}$ мкг/л. Подберите метод (методы) анализа пригодный для указанных исследований. Есть ли необходимость в предварительном концентрировании?

21. Содержание ионов меди в поверхностных водах составляет 0,5-5,0 мкг/л. Обсудите целесообразность применения метода ААС, предел обнаружения которого 0,05 мкг/мл, для определения данного элемента в поверхностных водах при проведении фоновом мониторинга.

22. Содержание урана в поверхностных водах составляет 0,1-1,0 мкг/л. Обсудите целесообразность применения метода люминесцентной спектроскопии, предел обнаружения которого 0,01 мкг/мл, для определения данного элемента в поверхностных водах при проведении фоновом мониторинга.

23. Содержание нитроанилина в сточных водах составляет 5-10 мкг/л. Обсудите целесообразность применения метода спектрофотометрии, предел обнаружения которого 0,5 мкг/мл, для определения данного элемента в сточных водах.

24. Содержание ионов свинца в поверхностных водах составляет 0,9-3,0 мкг/л. Обсудите целесообразность применения метода ААС, предел обнаружения которого 0,05 мкг/мл, для определения данного элемента в поверхностных водах при проведении фоновом мониторинга.

25. Содержание диметилформамида в сточных водах составляет 0,01-0,1 г/л. Обсудите целесообразность применения метода газовой хроматографии,

предел обнаружения которого 0,05 мг/мл, для определения данного элемента в сточных водах.

26. Содержание ионов кадмия в поверхностных водах составляет 0,01-1,0 мкг/л. Обсудите целесообразность применения метода вольтамперометрии, предел обнаружения которого 5,0 мкг/мл, для определения данного элемента в поверхностных водах при проведении фонового мониторинга.

27. Для серии значений оптических плотностей, снятых при фотометрировании CO , равных 0,186; 0,184; 0,188 и 0,183, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего значения при $P=0,95$.

28. Для серии значений величины диффузного тока, снятых при полярографировании CO , равных 65,0; 64,0; 65,4; 65,5; 64,8, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего значения при $P=0,95$.

29. В пробах из водного объекта обнаружили нитраты в следующих концентрациях: 38,02; 37,45; 33,14; 39,07; 37,87; 38,01; 38,06 мг/л. Определить интервал с надежностью 95 %. Определить наличие грубых ошибок (применить правило $3\sigma_{\text{ср}}$). Если такие результаты есть, отбросьте их и найдите новый доверительный интервал.

30. В пробах атмосферного воздуха обнаружили диоксид серы в следующих концентрациях: 0,34; 0,42; 0,48; 0,45; 0,39; 0,47 мг/м³. Определить интервал с надежностью 95 %. Определить наличие грубых ошибок (применить правило $3\sigma_{\text{ср}}$). Если такие результаты есть, отбросьте их и найдите новый доверительный интервал.

Тема 2. Методы пробоотбора из различных контролируемых компонентов окружающей среды

Цель занятия: Ознакомиться с правилами и средствами отбора проб из различных компонентов окружающей среды.

2.1 Стадии осуществления экологического контроля окружающей среды

Осуществление контроля качества окружающей среды состоит из ряда стадий:

- выбор места отбора проб;
- отбор проб (воды, воздуха, почв, растительности и т.д.);
- консервация пробы и ее транспортировка;
- хранение проб и их подготовка к анализу;
- измерение контролируемого параметра;
- математическая обработка данных;
- интерпретация и оценка полученных результатов.

При выборе места отбора проб необходимо учитывать географические, экологические, а в некоторых случаях геологические и гидрологические характеристики района. В зависимости от вида и назначения отбор проб

производится в характерных местах или в маршрутных точках, расположенных друг от друга на определенном расстоянии по прямой, либо по сетке необходимого сечения (как правило, в углах, на пересечении сторон квадрата).

При отборе проб необходимо получить *статистически усредненный образец*, т.е. в достаточных для аналитических целях количествах, сохраняющий состав и свойства исследуемого объекта.

Для максимального сохранения исследуемых компонентов пробы на период времени, необходимый для ее хранения и транспортировки, производят консервацию проб.

После доставки пробы в аналитическую лабораторию производят измерение определяемых компонентов, используя различные методы анализа, сопровождаемые соответствующими приборами и оборудованием.

Стадия измерения включает в себя выбор метода анализа, подготовку пробы в соответствии с требованиями выбранного метода анализа, калибровку измерительных приборов, проверку метода с помощью стандартов, проведение холостых опытов и т.д.

Все измерения на аналитических приборах производятся только в соответствии с методиками выполнения измерений (МВИ).

2.2 Отбор проб сыпучих материалов

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (руда, шлак, почва, донные отложения и т.д.), начинают с составления *генеральной* (первичной, суммарной) пробы, которую получают объединением необходимого числа точечных (разовых, единичных) проб.

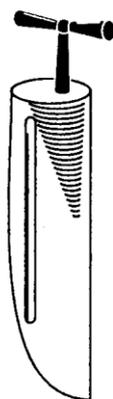


Рис. 2.2. Щуп для отбора проб сыпучих материалов.



Рис. 2.3. Мельница лабораторная.

Точечная проба – это часть партии, которую отбирают за один прием из разных точек и из различных по глубине слоев в определенный момент времени (рис. 2.1).

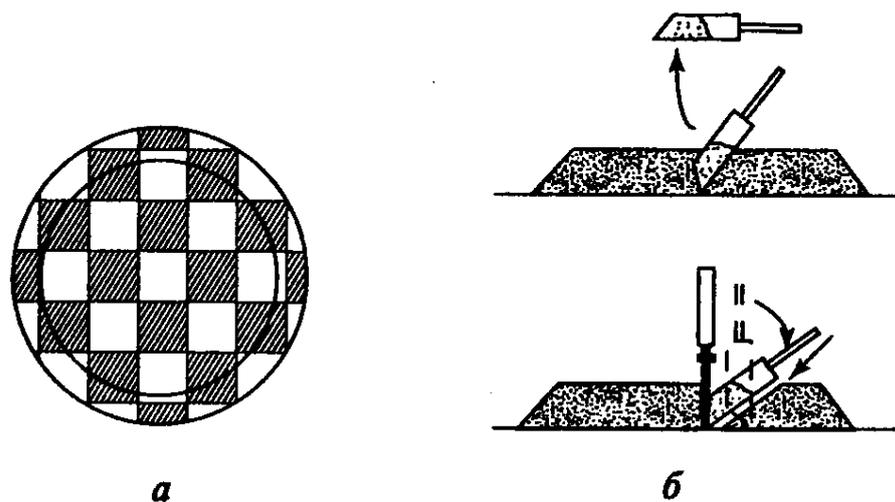


Рис. 2.1. Пробоотбор с целью лабораторного исследования сыпучих материалов:
а – схема деления материала (куча) на квадраты; *б* – отбор пробы совком

Сыпучие материалы и почву отбирают из специально намеченных горизонталей (обычно точки отбора находятся на расстоянии 2 м друг от друга в шахматном порядке) *лопатой*, *совком* или *щупом* (рис. 2.2).

Генеральную пробу подвергают разделке по определенным правилам. С этой целью производят сокращение генеральной пробы до необходимого количества, сопровождая процедуру тщательным перемешиванием сыпучего материала. Полученные в процессе последовательного сокращения пробы носят название - *промежуточные средние пробы*, которые так же подвергают разделке до тех пор, пока не будет получена *готовая проба*. При составлении генеральной пробы проводят измельчение отобранного материала дроблением с предварительным грохочением.

При этом используют ручные и механические проволочные *сита* и *грохоты* различной конструкции и размеров. В лабораторных условиях частое применение нашли вибрационные грохоты марки Гр 30 и Гр 50. Для измельчения проб при кусках > 25 мм применяют *дробление*, проводимое в несколько стадий в *щелевых* и *молотковых дробилках*, *шаровых* или *стержневых мельницах* (рис. 2.3); при малом количестве материала применяют *валковые* и *конические дробилки*. Дальнейшее измельчение проб до крупности 0,1 мм проводят в дисковых и других *истирателях*, а также в механизированных металлических или фарфоровых *ступках*.

В процессе сокращения готовой пробы получают *лабораторную пробу*. Масса лабораторной пробы в зависимости от назначения колеблется от 0,5 до 2,0 кг. Если масса лабораторной пробы невелика (до 100 г), то сокращение осуществляют вручную *квартованием*, или *квадратованием*.

Сокращение *квартованием* осуществляют следующим образом: пробу, насыпанную в кучу в форме конуса, расплющивают в диск равномерной толщины. Для этого на вершину конуса помещают широкую доску и давят ею на кучу, либо строго в центр вершины вставляют деревянную дощечку с

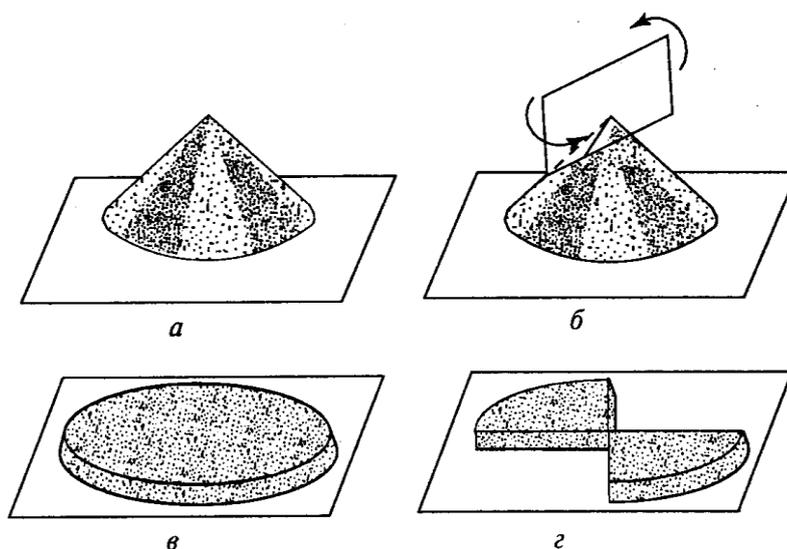


Рис. 2.4. Схема квартования первичной средней пробы: *а* – перемешанная куча; *б* – расплющивание кучи; *в* – расплющенная куча; *г* – куча, разделенная на сектора

острым краем, протыкая конус через вершину, поворачивают дощечку вокруг оси конуса, разрушая его и превращая в плоский диск (рис. 2.4). Диск делят на четыре равных сектора двумя взаимно перпендикулярными диаметрами, используя для этого пластину из нержавеющей стали, скребок из пластмассы или твердого дерева или пробоотборную крестовину. Два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся перемешивают и снова подвергают сокращению по описанной методике до тех пор, пока не будет достигнута минимально необходимая при данном измельчении масса.

В процессе *квартования*, пробу высыпают на лист плотной бумаги и после тщательного перемешивания расплющивают, придавая форму прямоугольника, который делят взаимно перпендикулярными линиями на 15-20 равных квадратов со стороной 50 мм, после чего из середины квадратов отбирают плоским шпателем в шахматном порядке порции по всей глубине слоя. Отобранные порции объединяют, перемешивают и вновь сокращают там же методом, пока не достигнут необходимой массы пробы.

Помимо сокращения для получения статистически усредненного образца при отборе ряда точечных проб применяют так называемое мокрое сжигание (растворение в кислотах). Из полученного таким образом однородного материала отбирается необходимое для анализа количество пробы.

Готовую пробу помещают в два чистых и сухих герметично закрывающихся сосуда (обычно металлические, стеклянные или пластмассовые банки), один из которых направляют в лабораторию для анализа, а другой хранится некоторое время в качестве контрольной (арбитражной) пробы.

Из присланной в лабораторию лабораторной пробы готовят *аналитическую пробу* в количестве, достаточном для выполнения определений всех компонентов.

2.3 Отбор проб газов и атмосферного воздуха

Пробы газа для анализа, например воздуха, отбирают обычно с применением аспираторов. Аспираторы различны по своему назначению, конструкции и иным характеристикам.

Для отбора воздушных проб, имеющих примеси в малых концентрациях, более удобны электроаспираторы (рис. 2.6), которые прокачивают большие объемы воздуха и улавливают находящиеся в нем примеси на сорбент, что позволяет собрать приемлемое для аналитических целей их количество.

Воздух в электроаспираторы подают через специальные фильтры или поглотители (сорбенты) с определенной скоростью (50 л/мин). Зная скорость прокачки воздуха и время отбора, легко рассчитать объем воздуха, прошедшего через аспиратор, а определив количество поглощенного сорбентом вещества, можно рассчитать концентрацию загрязняющих примесей в исследуемой пробе воздуха. При помощи электроаспиратора можно определить даже малые количества примесей и фоновые концентрации.

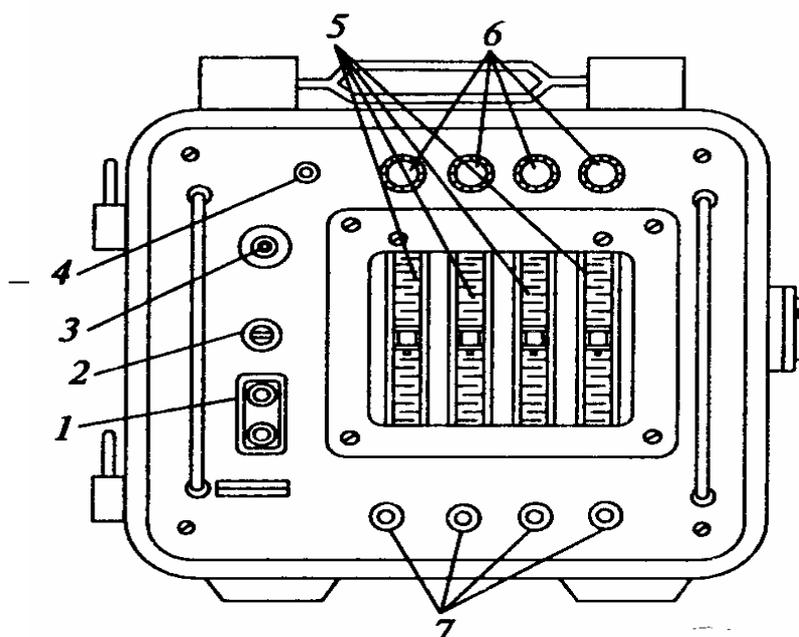


Рис. 2.6. Передняя панель электроаспиратора ЭА-822: 1—входная колодка для присоединения к электросети; 2—гнездо предохранителя; 3—тумблер вкл./выкл. аспиратора; 4—клапан для предотвращения перегрузки электродвигателя при отборе проб воздуха с малыми скоростями; 5—ротаметры для определения скорости прохождения воздуха; 6—ручки вентиля ротамеров: регулирует скорости прохождения воздуха; 7—штуцера для присоединения резиновых трубок с поглотительными приборами.

Пример. 1. Через аспиратор отбиралась проба воздуха в рабочей зоне. Воздух прокачивался со скоростью 50 л/мин. В течение 1/6 часа. В результате анализа содержания взвешенных частиц на фильтрующем материале было получено 0,002 г нетоксичной пыли. Соответствует ли состояние воздуха в рабочей зоне санитарно-гигиеническим нормативам?

Решение. За 1/6 час (10 минут) через электроаспиратор прошло $50 \cdot 10 = 500$ л

воздушной массы.

В 500 л содержится 0,002 г или 2,0 мг нетоксической пыли. Для определения концентрации загрязняющего вещества в $\text{мг}/\text{м}^3$, получим:

В соответствии с табл. 1 приложения ПДК_{р.з.} = 10 $\text{мг}/\text{м}^3$, следовательно, в исследуемой зоне санитарно-гигиенические условия не нарушаются.

Для определения концентрации пыли (c , $\text{мг}/\text{м}^3$) в воздухе помещения при помощи электроасpirатора используют, как правило, весовой метод. При этом протягивают определенное количество воздуха через специальный фильтр из перхлорвиниловой ткани. Далее определяют разницу в массе фильтра до и после протягивания воздуха, которую потом приводят к единице объема.

(2.1)

где q_1, q_2 – масса фильтра соответственно до и после отбора проб, мг;

V_0 – объем воздуха, л, прошедшего через фильтр (приведенный к нормальным условиям), определяют по формуле 2.2:

(2.2)

P – атмосферное давление во время взятия пробы, Па;

P_0 – атмосферное давление при нормальных условиях (н.у.), равное 101325 Па;

V – объем воздуха, прошедшего через фильтр аспиратора во время отбора пробы, мл;

T – температура воздуха в К, определяется $T = 273 + t^\circ\text{C}$ – температура воздуха в помещении во время отбора пробы по Цельсию;

T_0 – температура воздуха при н.у., соответствует 273 К;

W – расход прошедшего через фильтр воздуха, л/мин.;

τ – время работы аспиратора, мин.

Пробы отбирают в непосредственной близости к месту работы на высоте около 1,5 м над уровнем пола, что соответствует зоне дыхания человека.

Пример 2. Определить концентрацию пыли в воздухе рабочего цеха, если расход прошедшего через фильтр воздуха равен 20 л/мин., время работы аспиратора 5 мин. Первоначальная масса фильтра 8,54 мг, масса фильтра после отбор пробы воздуха – 14,75 мг. Отбор пробы выполнялся при температуре воздуха 19°C и атмосферном давлении 763 мм рт. ст. Допустимо ли такое содержание пыли в воздухе рабочей зоны?

Решение. Определим объем воздуха, прошедшего через фильтр за время работы аспиратора по формуле 2.2, для этого сначала переведем атмосферное давление из мм рт.ст. в Паскали:

760 мм рт.ст. соответствует 101325 Па, тогда 763 мм рт.ст. из пропорции будет соответствовать 101725 Па, тогда

По формуле 2.1 определяем концентрацию пыли:

$\text{мг}/\text{м}^3$.

Исходя из санитарно-гигиенических нормативов (табл. 1, приложения), ПДК_{р.з.} = 10 мг/м³, следовательно, в исследуемой зоне санитарно-гигиенические условия нарушены и концентрация пыли превышает установленные значения ПДК более чем в 6 раз. Присутствие людей в таких условиях недопустимо.

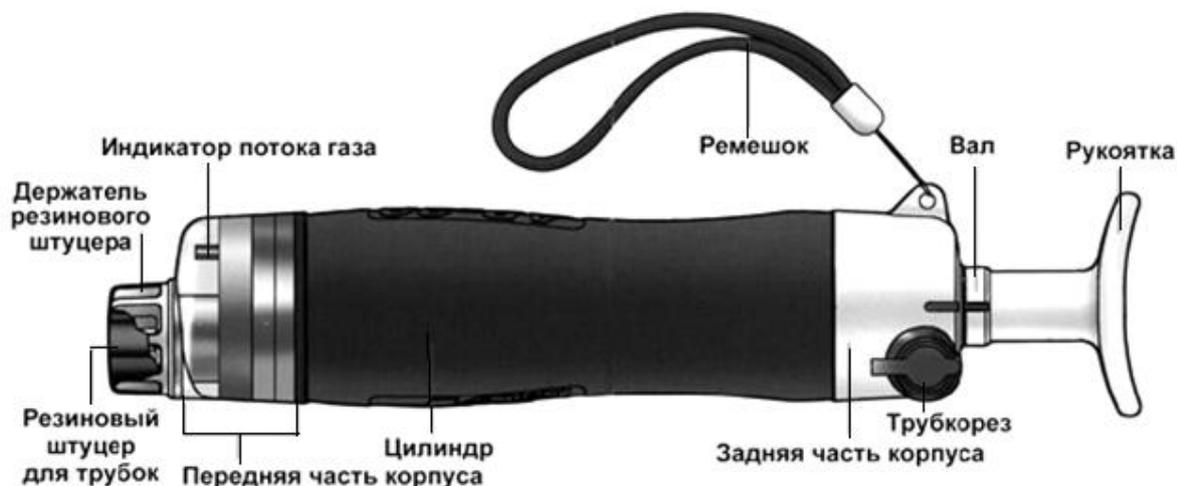


Рис. 2.7. Аспирационный насос AP-20.



Рис. 2.8. Индикаторная трубка.

Современные модели насосов-пробоотборников типа НП-3М, AP-20 (рис. 2.7) и сильфонного типа, например AM-5 и AM-5М позволяют при отборе проб производить экспресс анализ с помощью индикаторных трубок (ТИ) в полевых условиях. Совместно с ними используют комплект ТИ в составе газоопределителей ГХ-4, ГХПВ-1, ГХПВ-2, ГХ-Е, ГХ-ПВ, Инспектор-1. Используя ТИ (рис. 2.8), концентрацию газа определяют по границе изменившейся окраски индикаторной массы, используя шкалу на трубке или упаковке трубок.

Электронные портативные насосы работают на аккумуляторах, могут производить отбор проб в течение заданного периода времени или заданного объема, отбор производится как на ТИ, так и в газовые мешки, полиэтиленовые емкости - «ЕПГ» либо бутылки с коллекторной жидкостью. Отличаются многофункциональностью, высокой точностью измерения, простотой в эксплуатации.

Для аналитических целей пробы воздуха растворяют (переводят в жидкое состояние).

Для улавливания аэрозолей, в т.ч. пыли и тяжелых металлов, находящихся в воздухе при его аспирировании, используют фильтры из тонких волокон перхлорвинилового полимера (АФА-ВП, АФА-В-10, АФА-В-18, АФА-ХП-18 и др.), либо аналитические аэрозольные фильтры из ультратонкого стекловолокна (марки ФСВ/А). Они имеют хорошую задерживающую способность.

2.4 Отбор проб природных вод и других жидкостей

Методики отбора проб различных жидкостей и вод существенно отличаются и определены специальными нормативными документами, в которых установлены требования к отбору проб различных категорий вод и средствам пробоотбора: ГОСТ Р 51592–2000; ИСО 5667–1:1980; ИСО 5667–10:1992. При этом различают методики отбора проб для вод из открытых водоемов, грунтовых вод, сточных вод, атмосферных осадков и т.д.

Пробы *питьевой воды* отбирают в соответствии с ГОСТ Р 51593-2000 перед поступлением в распределительную сеть, а также в самой сети после спуска воды в течение не менее 15 мин при полностью открытом кране.

Количество пробы, которое необходимо отобрать для анализа, зависит от числа определяемых компонентов и колеблется от 1 до 10 л.

Для подготовки отобранной пробы к хранению в зависимости от определяемого показателя проводят при необходимости: 1) фильтрацию (центрифугирование) для выделения осадков, водорослей, микроорганизмов; 2) консервацию, для консервации проб применяют кислоты, щелочные растворы, органические растворители, биоциды, специальные реактивы для определения некоторых показателей (например, кислорода, цианидов, сульфидов); 3) охлаждение (замораживание). В зависимости от определяемых показателей подготовленную определенным образом пробу можно хранить от нескольких часов до 1 месяца.

Приспособления для отбора проб весьма разнообразны: от простого стеклянного или пластмассового сосуда до автоматической пробоотборной станции. Наиболее часто для отбора проб используют стандартные **батометры** либо бутылки вместимостью не менее 1 л, открывающиеся и наполняющиеся на требуемой глубине.

Сосуды, предназначенные для отбора проб, предварительно тщательно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой и закупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляют воздух объемом 5–10 мл. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют одинаковые условия консервации и хранения.

Для отбора проб на растворенный кислород (РК) в общем случае (ГОСТ 17.1.5.05) используют батометр, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20–25 см. Если отбирается общая проба воды для анализов по

разным компонентам, то проба для определения РК должна быть взята из батометра первой. Перед наполнением склянок из батометра их предварительно 2-3 раза ополаскивают водой отобранной пробы. Наполнение осуществляют сифоном через резиновую трубку, опущенную до дна склянки. После наполнения кислородной склянки до горлышка ее наполнение продолжают до тех пор, пока не выльется около 100 мл воды, т.е. пока не вытиснится вода, соприкасавшаяся с находившимся в склянке воздухом, и еще один объем. Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода. Для этого вводят в склянку разными пипетками 1 мл раствора соли марганца, затем 1 мл раствора йодида калия и 1–2 капли раствора сульфаминовой кислоты, после чего закрывают пробкой и перемешивают содержимое склянки с помощью имеющейся внутри мешалки.

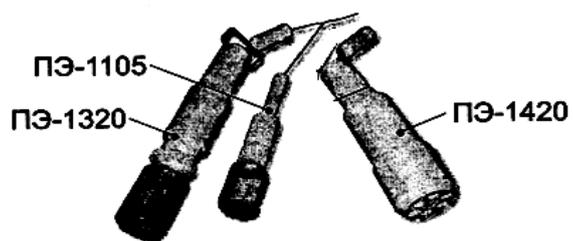


Рис. 2.9. Пробоотборник для воды.

В настоящее время разработаны современные технологические решения для корректного отбора проб воды (рис. 2.9) и для отбора большого количества проб, как правило, в непрерывном режиме (рис. 2.10), а в некоторых случаях и для оперативного анализа воды на различные компоненты.

Фторопластовые пробоотборные устройства серии ПЭ (рис. 2.9) применяют для отбора проб из поверхностных водных объектов объемом 1 л при минимальной глубине водного объекта 0,3 м. Металлические пробоотборные устройства применяют: 1) для отбора проб воды с одновременным измерением температуры (например, ГР-18 Батометр Молчанова); 2) для отбора проб донных отложений со дна рек и каналов (например, ГР-91 штанговый дночерпатель).



Рис. 2.10. Автоматическая пробоотборная станция Watersampler ASP-Station 2000

Задания для самостоятельной работы

1. Произвести сокращение сыпучих проб, предоставленных для занятия до необходимой величины в соответствии с описанными методами.

2. Опишите подготовку к анализу почвенных проб (от точечной, генеральной до аналитической) с учетом методов сокращения, разделения и измельчения. Укажите применяемое оборудование.

3. Дайте краткую характеристику средствам отбора газовоздушных проб, оцените их эффективность, экспрессность и удобство применения. Произведите отбор проб воздуха с помощью аспиратора.

4. Через аспиратор отбиралась проба воздуха на подфакельном poste наблюдения. Воздух прокачивался со скоростью 50 л/мин. в течение 5 мин. В результате анализа было получено 0,004 г нетоксичной пыли. Воспользовавшись табл. 1 приложения, определить, соответствует ли такое содержание санитарно-гигиеническим нормативам?

5. Электроаспиратором отбирали пробу воздуха в зоне влияния цементного завода в течение 10 минут со скоростью 140 л/мин. При этом из проб было получено порядка 10 мг пыли доломита. Определить нарушаются ли санитарно-гигиенические условия на территории вблизи указанного производства?

6. Набор индикаторных трубок имеет следующие характеристики (см. табл.).

№ п/п	Наименование ИТ	Диапазон определяемых концентраций, мг/м ³
1	ИТМ-1БМ (NO ₂)	0,5-5
2	ИТМ-2АМ (СО)	5-50
3	ИТМ-4М (Н ₂ S пары)	0,25-5
4	ИТМ-12М (NH ₃)	0,8-3,2
5	ИТМ-15М (SO ₂)	От 2

Можно ли их использовать для определения содержаний загрязняющих веществ в воздухе селитебной зоны, рабочей зоны?

7. Определить концентрацию пыли в воздухе помещения, если расход прошедшего через фильтр воздуха равен 20 л/мин., время работы аспиратора 5 мин. Первоначальная масса фильтра 7,94 мг, масса фильтра после отбора пробы воздуха 8,02 мг. Измерения выполнялись при температуре воздуха 21°C и атмосферном давлении 101400 Па. Допустимо ли такое содержание пыли в воздухе помещения?

8. Определить концентрацию нетоксической пыли в воздухе цеха, если расход прошедшего через фильтр воздуха равен 20 л/мин. Время работы аспиратора 5 мин. Первоначальная масса фильтра 8,01 мг, масса фильтра после отбора пробы воздуха составила 8,12 мг. Измерения выполнялись при температуре воздуха 25°C и атмосферном давлении 101295 Па. Допустимо ли такое содержание пыли в воздухе цеха.

9. При исследовании воздуха на пыль в помещении детского сада, были отобраны пробы воздуха электроаспиратором. Проба отбиралась в течение 10

мин. со скоростью 40 л/мин. при температуре 23 °С и атмосферном давлении 765 мм рт.ст. До отбора пробы фильтр взвесили на аналитических весах, его вес составлял 7,92 мг, после отбора пробы воздуха 7,97 мг. Определить концентрацию пыли в воздухе помещения. Допустимо ли такое содержание пыли в воздухе помещения?

10. Опишите виды проб поверхностных вод, условия и методы их отбора. Для каких целей осуществляется разовый, периодический и регулярный отбор проб? Какое оборудование используется для отбора проб воды? Как получают смешанную пробу?

Тема 3: Приборы эмиссионной спектроскопии

Цель занятия: Ознакомиться с принципом действия приборов контроля компонентов окружающей среды, регистрирующих излучение (эмиссию). Получить навык в интерпретации результатов замеров.

Контролируемые объекты и вещества.

Приборы и оборудование	Воздух	Вода	Почва
Фотометры и спектрофотометры (атомно-эмиссионная спектроскопия)	Щелочные и щелочноземельные металлы	Щелочные и щелочноземельные металлы	Ионы металлов, содержание обменных оснований, подвижные формы микро- и макроэлементов
Флуориметры (вторичная эмиссия – флуориметрия)	Смолистые вещества, ароматические соединения, СО, СО ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ , SO ₂ , NH ₃ , фреоны, углеводороды бенз(а)пирен, фенолы и др.	Нефть и нефтепродукты, ионы металлов, ароматические соединения, фенолы, ПАВ, ХПК и др.	Нефть и нефтепродукты, валовое содержание Ве, подвижная форма В и Zn, соединения редкоземельных элементов, тяжелые металлы, соли уранила, ароматические соединения, лантаноиды и др.

3.1 Принцип действия и основные узлы приборов, регистрирующих атомные эмиссионные спектры

Приборы атомно-эмиссионной спектроскопии (фотометры и спектрофотометры) широко применяются в анализе состава компонентов окружающей среды, при определении различных примесей и загрязнений. Данная группа приборов *регистрирует* спектры испускания (эмиссионные). Эмиссионные спектры образуются при разложении (дисперсии) квантов света, которые испускает проба в возбужденном состоянии, на отдельные длины волн.

По полученным в результате дисперсии спектрам производят идентификацию вещества (качественный анализ) и определяют его концентрацию в пробе (количественный анализ). Общая блок-схема приборов приведена на рис. 3.1.

В качестве **источников возбуждения** могут применяться: *пламя* ($t \sim 2000-3000^\circ\text{C}$), *электрическая дуга* ($t \sim 5000-7000^\circ\text{C}$), *высоковольтная электрическая искра* ($t \sim 7000-15000^\circ\text{C}$). Для получения пламени используют *газовую горелку*, для образования дуги – *дуговой генератор* либо *плазменную горелку* или

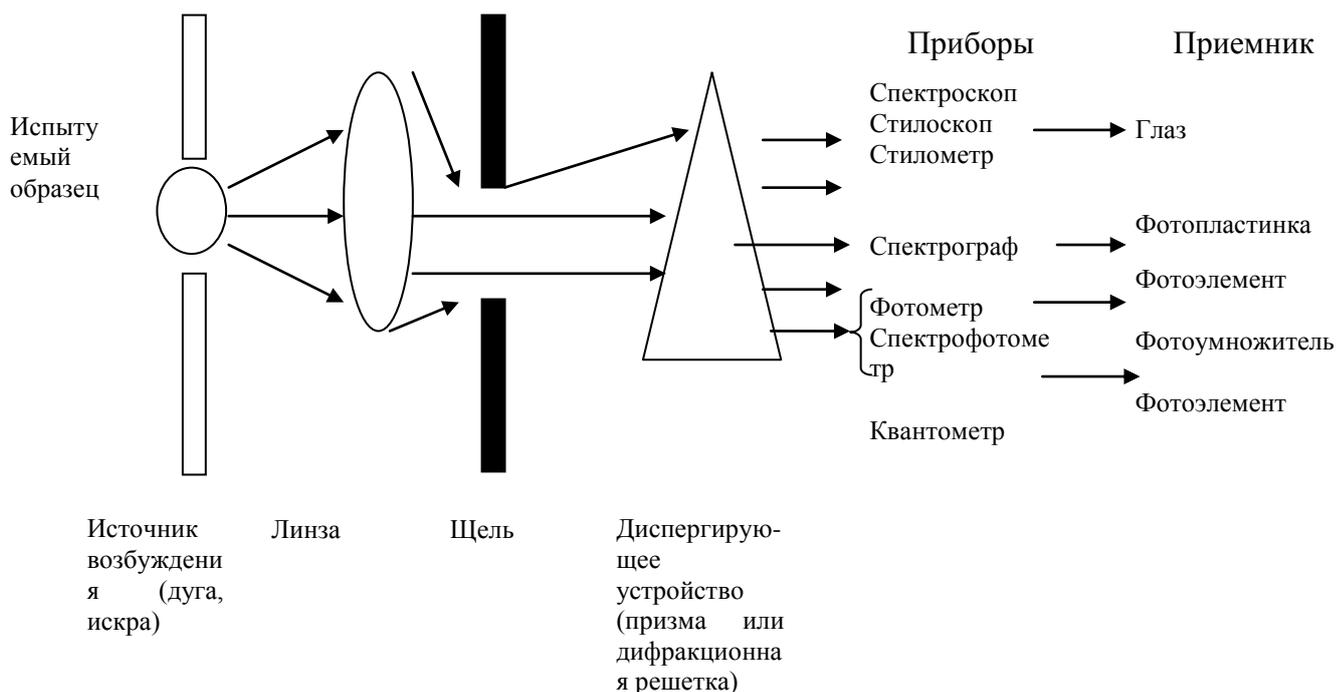


Рис. 3.1. Общая блок-схема для приборов атомно-эмиссионной спектроскопии.

плазмотрон, который представляет собой камеру с двумя графитовыми электродами, между которыми зажигается дуга при силе тока 20-30 А. По трубке, расположенной касательно к стенке подается инертный газ. Температура в плазме достигает $5000-10000^\circ\text{C}$ и выше. Анализируемый раствор подается в плазму специальным распылителем. Для образования искры применяют *искровой генератор*.

Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр, что

определяет разрешающую способность прибора. Под *разрешающей способностью прибора эмиссионной спектроскопии* понимают его способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн.

В качестве диспергирующих элементов используют: 1) **призму**, которую изготавливают из стекла для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра и из кварца для работы в ультрафиолетовой области спектра; 2) **дифракционную решетку**, которая представляет собой стеклянную пластину с нанесенными на нее черными штрихами и имеет широкий спектральный интервал, доступный для исследования (от 200 до 1000 нм).

Приемник света характеризуется спектральной чувствительностью, т.е. способностью воспринимать излучение различной длины волны. **Глаз** человека чувствителен к свету в области спектра примерно от 400 до 760 нм с максимальной чувствительностью к желто-зеленому свету (550 нм), которая убывает в обе стороны – красной и фиолетовой. **Фотопластинка** регистрирует спектр в виде фотоснимка с потемнениями разной интенсивности на месте спектральных линий. **Фотоэлемент** – это устройство, преобразующее световую энергию в электрическую. Усовершенствованной моделью фотоэлемента является **фотоумножитель**, который усиливает преобразованную электрическую энергию в несколько раз, что повышает чувствительность прибора и облегчает регистрацию аналитического сигнала.

3.2 Расшифровка полученных спектров: качественный и количественный анализ содержащихся ингредиентов

После получения спектра анализируемого вещества производят качественный и количественный анализ его компонентов.

Основой **качественного** (определение состава вещества) эмиссионного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать спектр характерной длины волны. Общее число линий в спектре многих элементов очень велико: у тория свыше 2500 линий, у урана - более 5000. Поэтому для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых **аналитических** или **последних линий**, которые получили свое название потому, что исчезают последними в спектре элемента при уменьшении его концентрации в определяемой пробе. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристику интенсивности можно найти в специальных таблицах и атласах спектрального анализа, которые составлены в зависимости от источника возбуждения, в котором получен спектр.

Для определения состава анализируемого вещества его спектр фотографируют обычно над спектром железа (является вторичным стандартом), имеющего в своем составе наибольшее количество характерных линий (рис. 3.2).

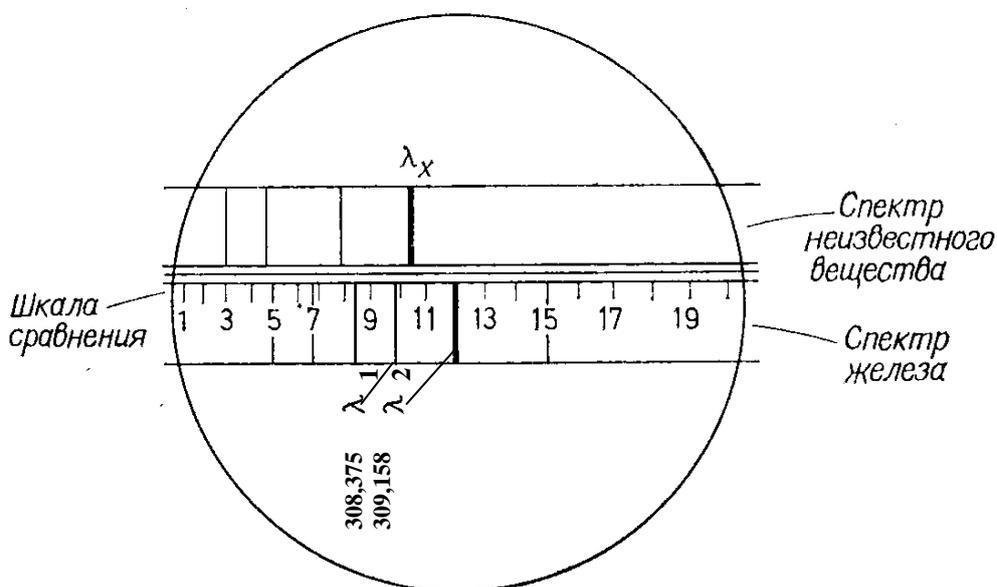


Рис. 3.2. Увеличенный участок фотопластинки со спектром и шкала для сравнения (длина волн в нанометрах: $1\text{нм} = 10^{-9}\text{ м}$).

Для определения длины волны заданной линии λ_x измеряют расстояние a_1 от этой линии до ближайшей к ней линии спектра железа, длина волны которой λ_1 точно известна, и расстояние a_2 до другой линии с известной длиной волны λ_2 (рис. 3.3).

После этого рассчитывают длину волны по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_1 \frac{a_1}{a_1 + a_2}. \quad (3.1)$$

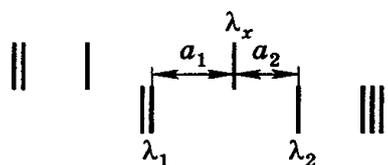


Рис. 3.3. Определение длины волны спектральной линии.

Пример 1. При исследовании эмиссионного спектра анализируемого образца почв была выделена аналитическая линия с неизвестной длиной λ_x . В целях определения длины волны рассматриваемой линии выбраны две близкорасположенные линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 321,0$ и $\lambda_2 = 322,2$ нм. На измерительной шкале микроскопа получены следующие отсчеты: $b_1 = 9,12$ – отметка расположения первой линии в спектре

железа, расположенной слева от анализируемой линии, $b_2 = 10,48$ – отметка второй линии в спектре железа, расположенной справа от анализируемой линии, $b_x = 10,13$ мм – отметка анализируемой линии, выделенной в спектре почвенного образца. Какова длина волны искомой линии? Идентифицировать по выделенной линии вещество, входящее в состав образца.

Решение. Так как выбранные линии железа — λ_1 и λ_2 находятся соответственно слева и справа, для определения длины волны анализируемой линии воспользуемся формулой 3.1:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_1 \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

Предварительно по данным отсчета находим расстояния от линий в спектре железа до определяемой линии – значения a_1 и a_2 :

$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм}$$

$$a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм}$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение 3.1 и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 321,0 + 222,2 - 321,0 \frac{1,01}{1,01 + 0,35} = 321,89 \text{ нм}$$

Обратившись к таблице 6, приложения, идентифицируем вещество: линия с длиной волны 321,89 нм характерна для группы линий в составе спектра железа.

Количественные показатели элементов, содержащихся в исследуемой пробе, определяют при помощи различных способов. Одним из них является определение *по интенсивности спектральных линий*. Интенсивность спектральных линий при прочих равных условиях определяется количеством возбужденных атомов в источнике возбуждения, которое зависит не только от концентрации элемента в пробе, но и от условий возбуждения. Связь между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента в пробе при стабильной работе источника возбуждения устанавливается уравнением:

$$I = ac, \quad (3.2)$$

где a – коэффициент пропорциональности; c – концентрация вещества.

В зависимости от способов оценки интенсивности различают следующие методы: 1) визуальный; 2) фотографический; 3) фотоэлектрический.

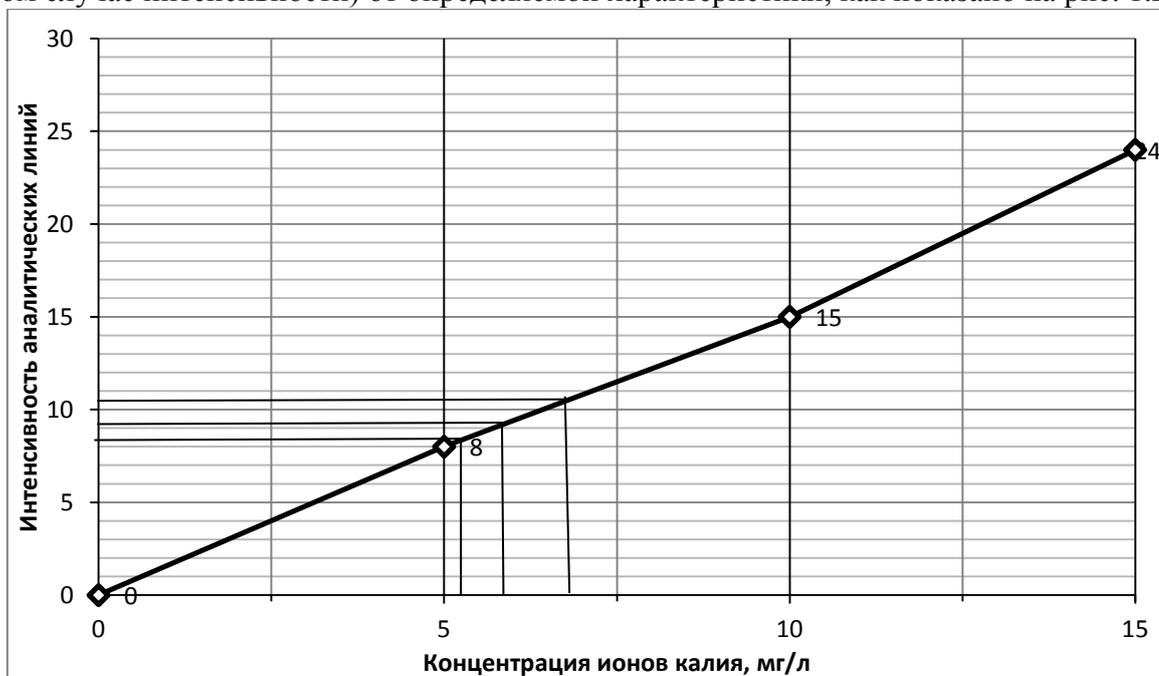
Наиболее распространенным из фотографических методов количественного спектрального анализа является *метод трех эталонов*. Сущность его заключается в том, что на одной пластинке фотографируют спектры анализируемого образца и трех эталонов, т.е. образцов, содержащих известное количество определяемого элемента, их еще называют стандартными образцами. По спектрам эталонов строят градуировочный график, по которому потом находят значение концентрации вещества в рассматриваемой пробе.

Пример 2. Для исследования содержания калия в почве после внесения калийных удобрений взяли три навески почвы массой 2,00 г и обработали определенным образом, после чего получили растворы, которые разбавили в мерных колбах вместимостью 500,0 мл и профильтровали. Аликвоту фильтратов объемом по 5,00 мл разбавили до 250,00 мл. Полученные растворы фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из КСl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
c (К), мг/л	5,0	10,0	15,0	x	x	x
$I_{отн.}$	8,0	15,0	24,2	8,3	9,1	10,6

Построить градуировочный график и определить массовую долю калия в исследуемых пробах почвы.

Решение. По результатам, полученным при измерении интенсивности стандартных растворов, строим градуировочный график зависимости аналитического сигнала (в данном случае интенсивности) от определяемой характеристики, как показано на рис. 1.2.



Снимаем отчеты по градуировочному графику и получаем соответствующие для образцов концентрации 5,3; 5,8; 6,9 мг/л.

Учитывая разбавление анализируемых растворов имеем: $c_1V_1 = c_2V_2$, тогда для 1-го образца: $c_x = 5,3 \cdot 250 : 5 = 265$ мг/л; для 2-го: $5,8 \cdot 250 : 5 = 290$ мг/л; для 3-го: $6,9 \cdot 250 : 5 = 345$ мг/л.

Массовая доля определяется по формуле: $\omega = \frac{m}{M} \cdot 100\%$

Тогда для 1-ой пробы: $\omega = \frac{265}{2000} \cdot 100\% = 13,25\%$

для 2-ой пробы: $\omega = \frac{290}{2000} \cdot 100\% = 14,5\%$

для 3-ей пробы: $\omega = \frac{345}{2000} \cdot 100\% = 17,25\%$

Достаточно широко распространен для количественного анализа также способ одного стандарта или *метод сравнения*. Сущность его заключается в том, что при одном и том же режиме работе эмиссионного прибора снимают интенсивность свечения аналитических линий стандартного ($I_{ст.}$) и анализируемого (I_x) растворов. Затем, подставив в формулу 1.4 указанные величины, получим формулу для расчета концентрации определяемого компонента в зависимости от интенсивности свечения аналитических линий:

$$\frac{I_x}{I_{ст.}} = \frac{c_x}{c_{ст.}} \quad (3.3)$$

Пример 3. Для определения натрия в сточных водах был применен метод сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 5 мг/мл равна

20 условным единицам, а анализируемый раствор имел интенсивность 13 у.е. Определить концентрацию натрия в сточной воде.

Решение. Для решения воспользуемся формулой 3.3:

—

3.4 Приборы, регистрирующие вторичную эмиссию света (флуориметрия) – флуориметры

Вторичная эмиссия – это способность вещества к самостоятельному свечению, которая возникает под различными воздействиями, например при облучении вещества каким-нибудь источником излучения, при обработке специальными реагентами (хемилюминесценция), при воздействии лазера и т.д., при этом молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Вторичная эмиссия получила название – *люминесценция*. Люминесцирующие вещества могут находиться в любом агрегатном состоянии.

Если вещество начинает люминесцировать под воздействием света – это *фотолюминесценция*. По наличию послесвечения фотолюминесценция подразделяется на *фосфоресценцию* – свечение сохраняется после прекращения воздействия источника света и *флуоресценцию* – после прекращения воздействия прекращается и свечение.

В аналитических методах в основном используют явление флуоресценции, поэтому метод назван *флуориметрией*.

Интенсивность флуоресценции зависит от концентрации вещества. Прибор, в основе аналитических определений которого лежит регистрация спектров и интенсивности флуоресценции, получил название *флуориметр*.

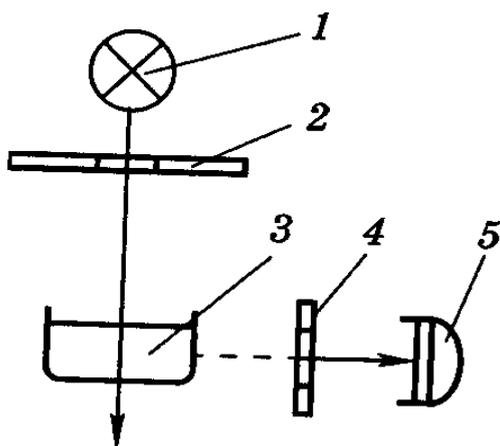


Рис. 3.4. Схема флуориметра.

Спектры люминесценции применяются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях, физико-химических свойств газообразных, жидких и твердых образцов.

Количественный анализ основывается на зависимости интенсивности фотолюминесценции от концентрации люминесцирующего вещества в растворе. Люминесценция позволяет обнаруживать количества вещества порядка 10^{-10} – 10^{-13} г. Количественный анализ проводят по следующей общей схеме:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в люминесцирующее соединение.

2. Облучение пробы источником излучения.
3. Определение интенсивности люминесценции стандартных растворов по току фотоумножителя, либо почернению фотопластинки, либо другим методом. На основании полученных данных производится построение градуировочного графика зависимости интенсивности люминесценции от концентрации определяемого компонента.
4. Регистрация интенсивности люминесценции анализируемой пробы и определение концентрации исследуемого компонента по градуировочному графику или методом добавок.

Интенсивность флуоресценции I_{fl} связана с концентрацией соотношением:

$$I_{fl} = \varphi I_o (1 - 10^{-\epsilon lc}), \quad (3.4)$$

где φ – квантовый выход;

I_o – интенсивность источника возбуждающего света;

ϵlc – энергия возбуждающего излучения, поглощенная веществом.

При низких концентрациях, когда $\epsilon lc < 0,01$, это уравнение упрощается:

$$I_{fl} = 2,3\varphi I_o \epsilon lc, \quad (3.5)$$

При постоянной длине кюветы и после объединения постоянных величин:

$$I_{fl} = kc. \quad (3.6)$$

При *качественном люминесцентном анализе* по спектру свечения обнаруживают и идентифицируют вещество или группу веществ.

При работе флуориметра (рис. 3.4) свет от источника освещения 1 проходит через светофильтр 2 и падает на кювету 3 с исследуемым раствором. Приемник света 5 измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света. Светофильтр 4 пропускает свет люминесценции и поглощает рассеянный свет от источника возбуждения. В качестве источника освещения могут применяться ртутная, ксеноновая, водородная и другие лампы, широко применяется лазер.

На базе флуоресцентных методов в сочетании с лазерной оптикой разработаны приборы для дистанционного контроля состояния среды (метод дистанционной лазерной спектроскопии).

Задания для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте основные узлы приборов атомно-эмиссионной спектроскопии в соответствии с приведенной блок-схемой (рис. 3.1).

2. Вывести интерполяционную формулу для расчета длины волны спектральной линии по вторичному стандарту (спектру железа), считая дисперсию спектрального прибора постоянной. Как производят отжествление этой спектральной линии?

3. При исследовании почвенного образца был получен эмиссионный спектр. На рис. 3.2 представлено увеличенное изображение участка фотопластинки с заснятым спектром и миллиметровой шкалы, смонтированной в объектив увеличителя. Определите длину волны неизвестной линии, и идентифицируйте вещество в соответствии с таблицей

(табл. 6, приложения) наиболее характерных линий в спектре почв.

4. При исследовании почвенных образцов были выявлены аналитические линии неизвестных веществ.

Вариант	Длины волн выбранных линий железа, нм		Отсчеты по шкале микроскопа, мм		
	λ_1	λ_2	b_1	b_2	b_x
1	342,410	342,700	5,08	6,14	5,62
2	380,122	386,511	2,06	3,18	3,06
3	640,012	643,099	13,36	15,23	14,17

Для определения длины волны выявленных линий были выбраны две близлежащие линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 , и сняты отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий, которые были равны соответственно b_1 и b_2 (таблица). Определить длину волны заданной линии, если отсчет по шкале для нее равен b_x . Идентифицировать аналитические линии по таблице наиболее характерных линий в спектре почв (табл. 6, приложения).

5. Пробы исследуемой воды объемом по 500 мл фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCl_2 . Результаты фотометрирования (интенсивности спектральных линий) приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор				Образец		
	1	2	3	4	1	2	3
$c(\text{Ca})$, мг/л	10,0	30,0	50,0	70,0	x	x	x
$I_{\text{отн.}}$	16,0	47,6	80,2	111,0	17,1	22,4	48,3

Построить градуировочный график и определить концентрацию (мг/л) кальция в исследуемых пробах.

6. Навеску удобрения массой 3000 мг обработали при кипячении насыщенным раствором оксалата аммония; после охлаждения раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 500 мл и профильтровали. Подготовили СО в следующих концентрациях: 5; 10; 15; 20 мг/л. При их фотометрировании в пламени получили следующие значения интенсивностей: 7,9; 14,7; 23,4; 34,6. После предварительной подготовки отобранной пробы, полученный раствор также фотометрировали в пламени. Полученные интенсивности при исследовании отобранных проб, имели следующие значения: 12,7; 18,4; 20,8. Определить содержание калия в удобрениях в %.

7. Для определения кальция в воздухе цементного завода была отобрана проба воздуха объемом 100 л. Воздух пропущен через кислотную ловушку, в результате чего был получен анализируемый раствор объемом 500 мл. Для определения содержания кальция был использован метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией

50 мг/л 16 единиц, а интенсивность излучения анализируемой пробы – 31 единица. Определить концентрацию кальция в мг на 1 л воздуха.

8. Пробы воды, сбрасываемой предприятием, количеством 250,0 мл фотометрировали в пламени для определения содержания ионов Na^+ так же, как и стандартные растворы. Данные фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
$c(\text{Na}^+)$, мг/л	10,0	20,0	30,0	x	x	x
$I_{\text{отн.}}$	16,0	31,5	47,5	16,3	16,7	17,1

Построить градуировочный график и определить содержание натрия в пробах.

9. Для определения длины волны интересующей линии λ_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 325,436$ и $\lambda_2 = 328,026$ нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: $b_1=9,12$, $b_2=10,48$, $b_x=10,33$ мм. Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

10. Опишите методику анализа образца на флуориметре (рис. 3.4).

Тема 4. Приборы абсорбционной спектроскопии

Цель занятия: Ознакомиться с действием различных оптических приборов.

Контролируемые объекты и вещества.

Приборы и оборудование	Воздух	Вода	Почва
Колориметры (КФК, ФЭК)	Сложные эфиры одноосновных кислот	Fe, Al, K, Mg, сульфаты, фосфаты, фенолы, нитриты, тяжелые металлы, ПАВ, цветность, мутность.	Валовое содержание мышьяка
Спектрофотометры (СФ)		Fe, Al, K, Mg, сульфаты, фосфаты, фенолы, нитриты, тяжелые металлы, ПАВ, цветность, мутность.	Щелочные и щелочноземельные металлы, хлориды, фосфор, цинк
ИК-спектрометры и спектрофотометры (ИКС),	Загрязняющие примеси, влажность	Нефтяные компоненты	Нефтепродукты
Атомно-адсорбционные спектрометры (ААС)	Ионы металлов в аэрозолях и осадках	Металлы и их соли	Ионы металлов, валовое содержание мышьяка и сурьмы

4.1 Конструкция приборов, действие которых основано на регистрации поглощения светового потока, прошедшего через пробу

Приборы, действие которых основано на измерении поглощенного излучения, относятся к *абсорбционной спектроскопии*. В приборах данной категории при анализе используют поглощение электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области (длина волны 200-400 нм), видимой (400-700 нм) и инфракрасной (800-25000 нм). Наибольшее распространение получили измерения в видимой области спектра.

Зависимость количества света, поглощенного веществом, от толщины поглощающего слоя описывается уравнением:

$$D = \varepsilon_{\lambda} cl \quad (3.1)$$

где D – оптическая плотность раствора, которая равна $\lg \frac{I_0}{I_t}$ (I_0 – интенсивность света, падающего на кювету с раствором; I_t – интенсивность

света, прошедшего через кювету с раствором)

c - молярная концентрация раствора (моль/л);

ϵ_{λ} молярный коэффициент поглощения, который равен оптической

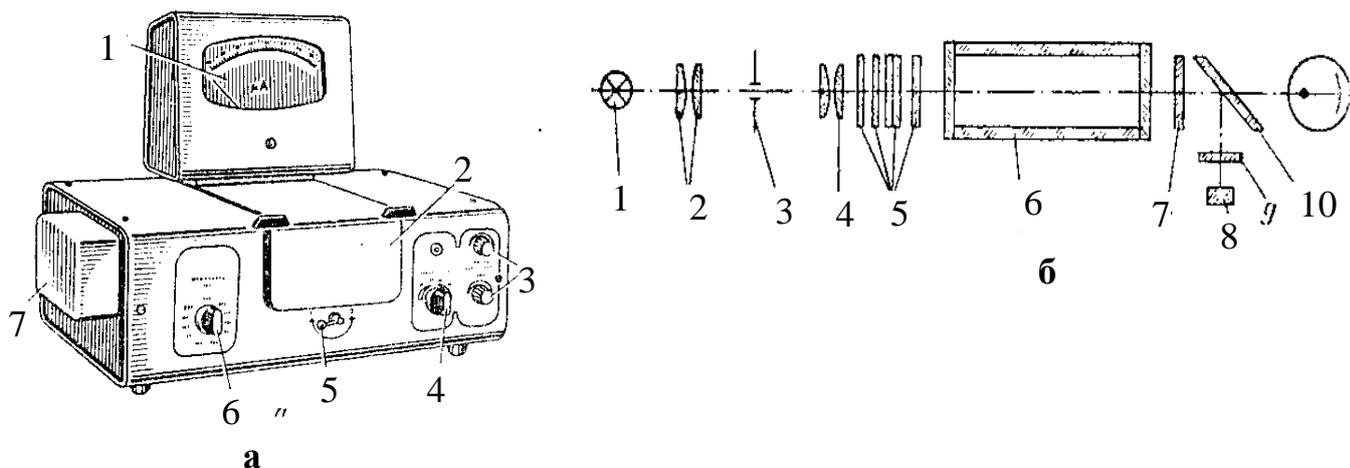


Рис.4.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2:

а – общий вид: микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручки установки усиления; 4 – ручка «чувствительность»; 5 – переключатель кювет; 6 – переключатель светофильтров; 7 – осветитель;

б – принципиальная оптическая схема: 1 – источник света; 2 – конденсатор; 3 – щель; 4 – объектив; 5 – светофильтры; 6 – кювета; 7 – защитное стекло; 8 – фотодиод в области спектра 590...980 нм; 9 – зеркало; 10 – фотоэлемент в области спектра 315...540 нм.

плотности 1 М раствора при толщине слоя $l = 1$ см и является мерой чувствительности колориметрических (цветных) реакций: чем больше его величина, тем выше чувствительность.

Конструкция спектральных приборов включает в себя: 1) источник излучения; 2) устройство для выделения наиболее поглощаемого интервала длин волн исследуемым раствором – монохроматор или светофильтр; 3) кюветное отделение, в нем располагают кюветы с исследуемыми и стандартными растворами; 4) детектор; 5) преобразователь сигнала; 6) индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Характеристика основных узлов приборов абсорбционной спектроскопии приведена в табл. 7, приложения.

Однолучевые фотоколориметры серии КФК занимают одно из ведущих мест в экологических лабораториях. Они просты в работе и имеют хорошие метрологические характеристики. В качестве источников излучения используют вольфрамовую лампу накаливания (диапазон 350-1000 нм) и водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, представляющие собой полые емкости из кварца, заполненные газом под высоким давлением (диапазон УФ-излучения); в качестве монохроматизаторов – светофильтры.

Колориметр КФК-2 (рис. 4.1) предназначен для измерения пропускания и поглощения растворов, рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Фотоколориметр КФК-2 МП (рис. 4.2) – усовершенствованная модель колориметра КФК-2, которая имеет микропроцессорную систему, расширяющую диапазон измерения пропускания и оптической плотности D прозрачных жидкостных растворов и прозрачных твердых образцов, а также для определения концентрации веществ c в растворах и скорости изменения оптической плотности вещества. Измерения производятся по 11 точкам спектра от 315 до 980 нм, результаты измерения обрабатываются микро-ЭВМ и выводятся на световое табло. Имеет два приемника излучения: фотоэлемент (диапазон 315-540 нм) Ф-26 и фотодиод (диапазон 590-980 нм) ФД-24К.



Рис. 4.2. Фотоколориметр КФК-2МП: 1 – отделение для источника излучения; 2 – кюветное отделение; 3 – дисплей; 4 – ручка переключения светофильтров; 5 – ручка переключения рабочего режима.

Последние модели серии КФК помимо высоких технико-эксплуатационных характеристик отличаются мобильностью, имеют возможность обмена данными с ПК и выход на принтер.

Спектрофотометры (СФ) имеют более сложную конструкцию и часто снабжены электронными устройствами (усилителями фототоков, дисплеями). Данная группа приборов позволяет определять не только количественные характеристики вещества, но идентифицировать его по спектру поглощения.

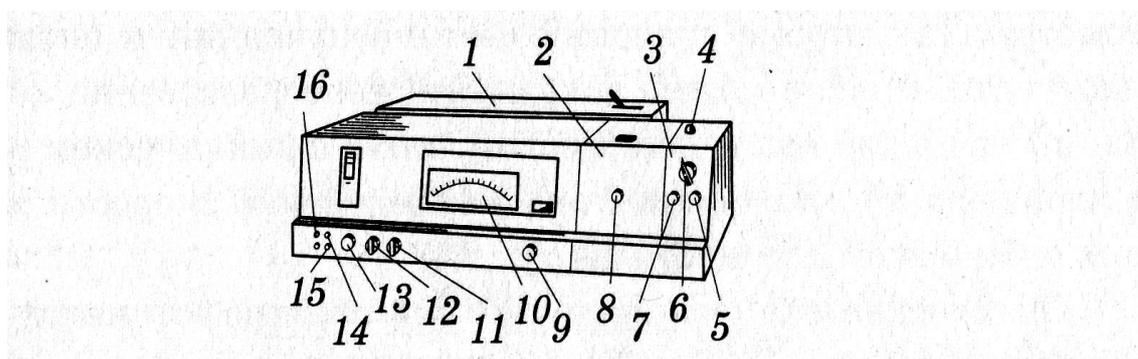


Рис. 4.3. Внешний вид спектрофотометра СФ-26: 1 – осветитель с источником излучения и стабилизатором; 2 – кюветное отделение; 3 – камера с фотоприемником и усилителем; 4 – ручка переключения фотоэлементов; 5 – ручка установки чувствительности; 6 – ручка установки нуля; 7 – ручка открытия шторки; 8 – ручка перемещения каретки с кюветами; 9 – ручка установки ширины щели; 10 – измерительный прибор; 11 – ручка выбора шкалы измерений; 12 – ручка включения резисторов компенсации при растяжки 10 %-ного диапазона на всю шкалу; 13 – ручка установки длин волн; 14 – сигнальная лампа (Д); 15 – сигнальная лампа (Н); 16 – сигнальная лампа включения в сеть

Рабочий диапазон в зависимости от модели колеблется от 190 до 1100 нм, регистрируемые величины оптической плотности от 0 до 2,5. В качестве источников излучения используют вольфрамовые, галогенные и дейтериевые лампы. Так спектрофотометр СФ-26 (рис. 4.3) предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидких и твердых веществ в области спектра от 186 до 1100 нм. Для обеспечения работы прибора в столь широком диапазоне используют два источника излучения: дейтериевую лампу ДДС-30 для работы в области спектра 186-350 нм и лампу накаливания ОП-33-0,3 для работы в области 340-1100 нм. Приемником излучения служат также два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый с окном из кварцевого стекла при измерении в области спектра 186-650 нм и кислородно-цезиевый – для измерений в диапазоне 600-1100 нм. Анализируемый образец может быть как в твердом виде (его помещают в специальный держатель), так и в виде раствора (помещают в прямоугольную кювету). Кюветы с растворами крепятся в специальной каретке. Конструкция каретки с образцами позволяет работать с четырьмя кюветами.

В современных моделях спектрофотометров имеется: программная установка длины волны при проведении анализа; режим количественного анализа с построением градуировок по стандартным образцам или вводимым коэффициентам; сохранение в памяти прибора группы данных и градуировочные кривые; имеется цифровой выход для подключения к компьютеру; поставляемое в комплекте с прибором программное обеспечение для персонального компьютера, позволяющее отображать и хранить результаты измерений в Microsoft Excel, создавать градуировочные кривые для автоматического расчета концентраций образцов, а так же выполнять многоволновой (до трех длин волн) качественный анализ и проводить кинетический анализ (измерять скорость реакций) с задаваемым периодом измерения.

ИК - спектрофотомеры используют для работы в ИК-области (в области частот $5000-200\text{ см}^{-1}$). В основе их конструкции обычно лежит двухлучевая схема (рис. 4.4).

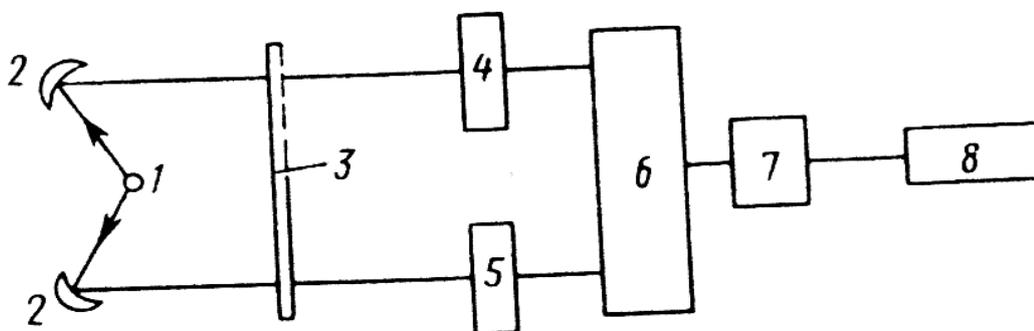


Рис. 4.4. Схема ИК - спектрофотометра: 1 – источник ИК-излучения; 2 – зеркала; 3 – модулятор; 4 – кювета с анализируемым веществом; 5 – кювета сравнения (например, с растворителем); 6 – монохроматор; 7 – детектор; 8 – индикатор

Большинство спектрофотометров для ИК-области сконструированы так же, как и приборы для более коротковолновой области, но оптическая часть этих приборов изготовлена из других материалов.

К основным узлам ИК-спектрофотометра можно отнести источник излучения (штифт Нернста, глобар), монохроматор (призма, дифракционная решетка), детектор (тепловую энергию преобразуют в электрический сигнал, чаще с помощью термопары, болометра и термистора).

В числе приборов отечественного производства в лабораториях широко используются спектрофотометры ИКС-14 и ИКС-29.

В современных приборах идентификация и определение количества вещества производится автоматически по библиотеке инфракрасных спектров, содержащейся в базе данных. Время получения спектра при средних требованиях к разрешению и фотометрической точности не превышает 15-20 с.

По ИК-спектру можно установить строение неизвестного соединения, содержание в нем тех или иных групп атомов. ИК-спектры можно получить для любого агрегатного состояния: жидкого, твердого, газообразного.

Атомно-абсорбционные спектрометры (ААС) регистрируют поглощение ультрафиолетового или видимого излучения атомами анализируемого вещества в газообразном состоянии. Чтобы перевести пробу в газообразное атомное состояние, ее впрыскивают в пламя (рис. 4.5). Позволяют анализировать элементарный состав пробы (атомы, входящие в состав вещества).

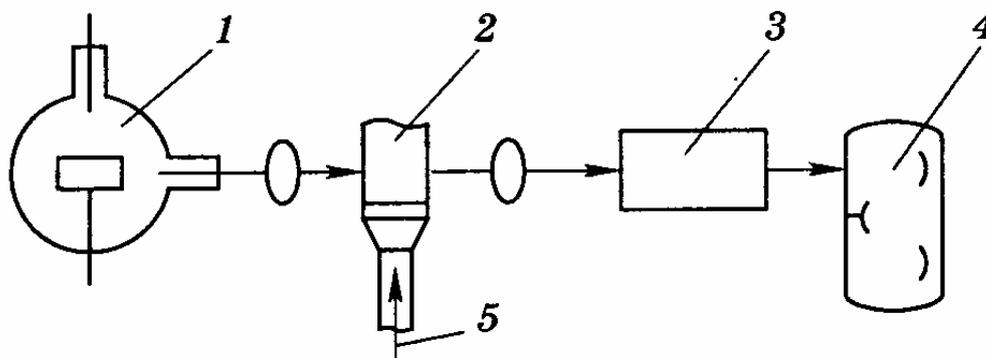


Рис. 4.5. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – пламенная горелка, в которую в виде раствора подается анализируемое вещество; 3 – монохроматизаторы (призмы или дифракционные решетки); 4 – приемник света (фотоэлемент или фотоумножитель); 5 – анализируемая проба, которая вводится в пламя.

В нашей стране выпускают пламенные спектрофотометры под общим названием «Спектр», «Квант-2А» и «Квант-АФА» с пламенной ионизацией, «Квант-Z. ЭТА» с электротермической ионизацией, ФПА-2, предназначенный для анализа содержания щелочных металлов и др.

Многие современные модели данного вида приборов (например, типа ААС «Квант-2А», «Квант-АФА») работают в спектральном диапазоне 190-

800 нм как по методу атомно-абсорбционной, так и по методу атомно-эмиссионной спектроскопии.

Метод ААС позволяет определять массовые концентрации следующих элементов, мг/л:

алюминия – от 0,01 до 0,1;	мышьяка – от 0,005 до 0,3;
бария – от 0,01 до 0,2;	никеля – от 0,001 до 0,05;
бериллия – от 0,0001 до 0,002;	олова – от 0,005 до 0,02;
ванадия – от 0,005 до 0,05;	свинца – от 0,001 до 0,05;
висмута – от 0,005 до 0,1;	селена – от 0,002 до 0,05;
железа – от 0,04 до 0,25;	серебра – от 0,0005 до 0,01;
кадмия – от 0,0001 до 0,01;	сурьмы – от 0,005 до 0,02;
кобальта – от 0,001 до 0,05;	титана – от 0,1 до 0,5;
марганца – от 0,001 до 0,05;	хрома – от 0,001 до 0,05;
молибдена – от 0,001 до 0,2;	цинка – от 0,001 до 0,05.
меди – от 0,001 до 0,05;	

4.2 Качественный и количественный анализ в абсорбционной спектроскопии

Качественный анализ основан на регистрации спектров поглощения и использования их для идентификации компонентов пробы. Способность поглощать излучение определенных длин волн зависит от электронного строения молекул.

Электронные спектры поглощения (регистрируются спектрофотометром) для качественного анализа используют значительно реже, чем *колебательные* (регистрируются ИК-спектрофотометром).

Методы количественного анализа основаны на зависимости оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Это означает, что чем большее количество вещества растворено в растворе, тем больше его оптическая плотность и тем меньшее количество падающего на кювету света пропускает исследуемый раствор (большее количество света поглощает, абсорбирует).

Основными операциями количественного анализа методик абсорбционной спектроскопии являются следующие:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента, как правило, в окрашенное (светопоглощающее) соединение.
2. Выделение монохроматором (светофильтром) определенной длины волны из пучка света, исходящего от источника освещения.
3. Регистрация оптической плотности анализируемого образца.
4. Определение концентрации компонента в растворе по одному из приведенных ниже методов.

1. Метод градуировочного графика. По результатам проведенных замеров строится градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация. Его обычно строят не менее чем по трем точкам, что повышает точность и надежность определений. В случае отклонения

графика от прямой, число точек увеличивают. Для построения графика приготавливают эталонные компоненты с известной концентрацией определяемого вещества и измеряют оптическую плотность растворов.

Однако для некоторых систем может наблюдаться отклонение градуировочного графика от прямой (вверх – положительное отклонение, вниз – отрицательное). Любая из кривых, построенная для какого-либо вещества в определенных условиях может служить градуировочным графиком и по этой кривой можно найти концентрацию определяемого вещества, если экспериментально определена оптическая плотность его раствора.

Пример 1. В экологической лаборатории фотометрическим методом определяли содержание ионов фтора в пробе воды из водного объекта. Для подготовки серии стандартных растворов в мерные колбы ввели градуировочную пробу – стандартный образец с содержанием фторид-иона в концентрации 0,1 мг/мл в количестве 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл. Затем дистиллированной водой довели объем растворов до 50 мл. Полученные стандартные растворы поместили поочередно в кювету с длиной 50 мм и фотометрировали в КФК-2 при длине волны $\lambda=600$ нм в двукратной повторности. Были получены следующие значения оптической плотности: при первом фотометрировании растворов D_1 составило соответственно 0,05; 0,075; 0,28; 0,40; 0,44; 0,52, а при повторном фотометрировании D_2 составило соответственно 0,03; 0,065; 0,30; 0,32; 0,47; 0,52. После чего измерили оптическую плотность исследуемой на фторид-ион пробы воды объемом 10 мл. Она составила 0,16.

Решение. Решение удобно вести в табличной форме.

Для построения градуировочного графика:

1. Рассчитаем концентрации стандартных растворов после разбавления:

—

где T – концентрация стандартного образца, мг/мл;

V_i – объем стандартного образца, мл;

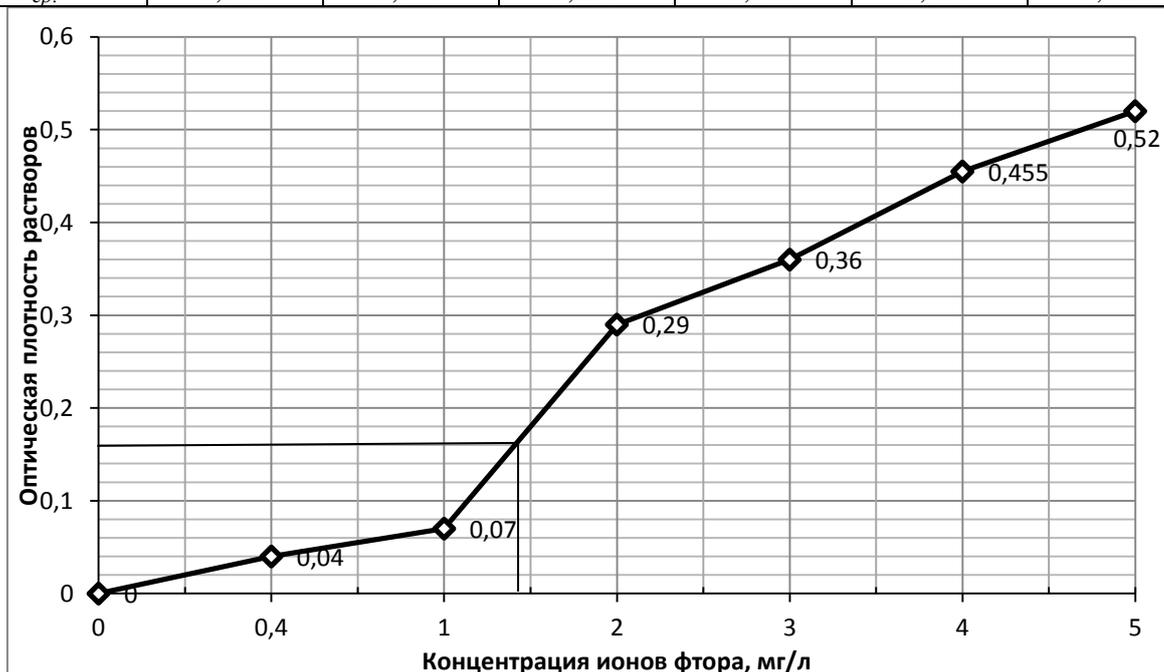
$V_{ст.р.}$ – объем стандартного раствора, мл.

—
—
—
—
—
—

2. Определяем средние значения оптических плотностей стандартных растворов (табл.). Затем по ним строим градуировочную кривую.

Кол-во раствор, мл	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Концентрация растворов c ,	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

мг/л						
D_1	0,050	0,075	0,280	0,400	0,440	0,520
D_2	0,030	0,065	0,300	0,320	0,470	0,520
$D_{cp.}$	0,040	0,070	0,290	0,360	0,455	0,520



Определим по градуировочному графику концентрацию ионов фтора. Она равна 1,4 мг/л.

Зная, что предельно допустимое содержание ионов фтора в водном объекте – ПДК = 1,2-1,5 мг/л сделаем вывод, что содержание их соответствует санитарно-гигиеническим требованиям.

2. *Метод молярного коэффициента поглощения.* При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов ($D_{ст.}$), для каждого раствора рассчитывают $\varepsilon = \frac{D}{cl} = \frac{1}{\text{моль/л} \times \text{см}}$ = моль⁻¹ × см² и полученное значение ε усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (D_x) и рассчитывают концентрацию c_x по формуле:

$$c = \frac{D}{\varepsilon_{\lambda} l}.$$

4.3 Приборы для анализа компонентов окружающей среды, действие которых основано на различных характеристиках световых волн.

Существуют приборы для анализа компонентов окружающей среды, действие которых основано на других характеристиках световых волн.

Рентгендифрактометрический прибор. Дифракция света – это явление, наблюдаемое при распространении света в среде с резкими неоднородностями. При данном методе используется прибор с источником излучения – рентгеновской трубкой. При этом полученные пики имеют определенную форму и характеризуют межплоскостное пространство между неоднородностями исследуемого компонента.

Рефрактометр. Рефрактометрией называют явление преломления световых лучей на границе раздела двух различных по своей природе оптических сред (например, воздух-вода). Слово «рефрактометрия» означает измерение преломления света. Преломление света оценивается по величине так называемого показателя преломления.

Определения на рефрактометре основаны на зависимости показателя преломления от состава системы. Эта зависимость устанавливается экспериментально путем определения показателя преломления для ряда стандартных систем известного состава.

Явление преломления света – отклонение световых лучей от первоначального направления, происходящее на границе раздела двух сред, связано с различием в скорости распространения света в различных средах.

Задания для самостоятельной работы

1. На чем основывается абсорбционная спектроскопия, и какие разновидности ее существуют?

2. Что представляет собой оптическая плотность раствора, от чего зависит ее величина?

3. Как изменится оптическая плотность перманганата калия, если его концентрация уменьшится в 2 раза?

4. Как изменится оптическая плотность раствора, если увеличится толщина светопоглощающего слоя?

5. Охарактеризуйте основные конструктивные узлы приборов, действие которых основаны на поглощении светового потока. В каком спектральном интервале в качестве источника излучения используют лампу накаливания, водородную лампу, штифт Нернста, силиновый глобар, дейтериевую лампу?

6. Опишите, используя рис. 4.1, проведение количественного анализа с помощью приборов типа КФК.

7. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы Al^{3+} , получили следующие результаты:

<i>c</i> , мг/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
<i>D</i>	0,045	0,089	0,120	0,162	0,204

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,097.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

8. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих нитрат-ионы, получили следующие результаты:

<i>c</i> , мг/л	5	10	15	20	25
<i>D</i>	0,110	0,135	0,160	0,187	0,205

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,190.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

9. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих фосфат-ионы, получили следующие результаты:

<i>c</i> , мг/л	2	4	8	12	15
<i>D</i>	0,075	0,090	0,137	0,168	0,195

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,140.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

10. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы аммония, получили следующие результаты:

<i>c</i> , мг/л	0,05	0,1	0,25	0,4	0,6
<i>D</i>	0,07	0,11	0,117	0,120	0,125

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,124.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

11. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы свинца, получили следующие результаты:

<i>c</i> , мкг/л	10	20	30	40	50
<i>D</i>	0,10	0,17	0,25	0,34	0,42

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,30.

12. Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы Fe^{3+} , получили следующие результаты:

<i>c</i> , мг/л	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
<i>D</i>	0,047	0,072	0,10	0,140	0,180

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,09.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

13. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы Mn^{2+} , получили следующие результаты:

<i>c</i> , мкг/л	5	10	15	20	25
<i>D</i>	0,15	0,21	0,27	0,33	0,40

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,09.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды.

Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

14. При фотоколориметрировании стандартных растворов, содержащих ионы Cr^{3+} , получили следующие результаты:

c , мкг/л	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5
D	0,03	0,045	0,05	0,057	0,065

Оптическая плотность анализируемой пробы равна 0,049.

Определить концентрацию определяемого иона в пробе природной воды. Допустимо ли такое содержание иона с точки зрения санитарно-гигиенических требований?

15. В экологической лаборатории в целях исследования пробы воды из р. Дон на соответствие санитарно-гигиеническим требованиям использовался фотометрический метод (КФК-2). Проба отобрана в месте использования водного объекта для обеспечения нужд населения в районе г. Константиновска, Ростовской обл. Отобранную пробу поделили на несколько аналитических проб объемом 10 мл. Для каждого анализа производили соответствующую пробоподготовку. Исследования производились в соответствии с МВИ.

1) Для определения *мутности* сначала приготовили стандартные суспензии из формазина. Для этого рабочие суспензии формазина объемом 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 мл довели до 100 см³ дистиллированной водой. При этом были получены стандартные растворы концентрацией 1, 2, 4, 8 ед/л. Стандартные суспензии поместили в кюветы длиной 100 мм и измерили их оптические плотности (с трехкратной повторяемостью) на КФК-2 при длине волны $\lambda = 530$ нм. Полученные данные свели в таблицу:

Объем суспензии фармазина, мл	2,5	5,0	10,0	20,0
Концентрация стандартного раствора, ед/л	1	2	4	8
D_1	0,01	0,02	0,03	0,075
D_2	0,01	0,025	0,04	0,075
D_3	0,005	0,02	0,035	0,07

Исследуемую пробу воды так же поместили в кювету длиной 100 мм и трехкратно замерыли оптическую плотность в КФК-2. Определить мутность исследуемой пробы, если $D_1=0,012$, $D_2=0,013$, $D_3=0,012$.

2) При определении массовой концентрации *нитритов* для построения градуировочного графика были приготовлены рабочие стандартные растворы. Для этого 1 мл СО с концентрацией 0,1 мг/мл поместили в колбу объемом 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. При этом

концентрация полученного раствора составила 0,001 мг/мл NO_3^- . Далее в колбы объемом 50 мл вносят 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; и 15 мл рабочего раствора и доводят дистиллированной водой до 50 мл. Получаем растворы поочередно фотометрировали в КФК-2 при $\lambda = 520$ нм в кюветах длиной 50 мм. Полученные данные свели в таблицу.

Определить массовую концентрацию нитритов в пробе воды, если при ее фотометрировании в кювете длиной 50 мм полученная оптическая плотность равна 0,140. Соответствует ли данное значение санитарно-гигиеническим требованиям к водным объектам?

3) Для определения *ионов аммония* в анализируемой пробе были приготовлены стандартные растворы хлорида аммония. Для их приготовления использовался ГСО¹⁶ с концентрацией ионов аммония 1 мг/мл. Для приготовления рабочего стандартного раствора NH_4Cl (с концентрацией 0,05 мг/мл) было помещено 2,5 мл ГСО в колбу объемом 50 мл и содержимое доведено до метки дистиллированной водой. В мерные колбы вносим 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего раствора NH_4Cl и доводились до 50 мл. Полученные стандартные растворы фотометрировали на КФК-2 в двухкратной повторности и определяли их оптические плотности:

D_1	0,040	0,070	0,340	0,680	0,800	1,100	1,600
D_2	0,040	0,085	0,350	0,590	0,740	1,200	1,700

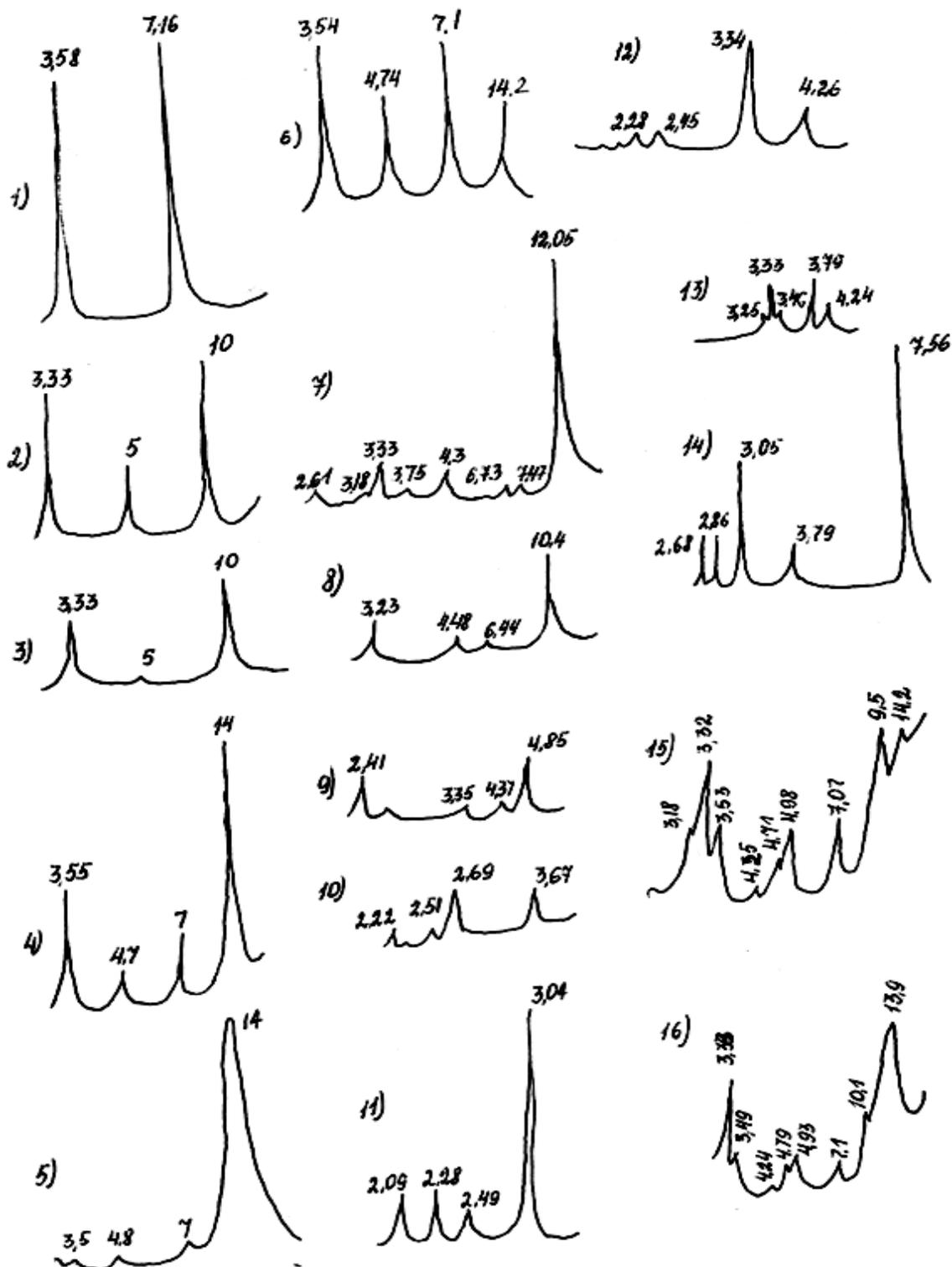
Определить массовую концентрацию ионов аммония в пробе воды, если при ее фотометрировании в кювете длиной 50 мм полученная оптическая плотность равна 0,060. Соответствует ли данное значение санитарно-гигиеническим требованиям к водным объектам?

16. При построении градуировочного графика для фотометрического определения ПАВ в пробе воды из водного объекта, используемого для разведения рыбы, были получены следующие данные:

Концентрации, мг/л	I_0	I_t
0	98,0	98,0
1	97,0	77,2
2	100,0	63,5
3	99,5	50,0
4	100,0	41,3
5	100,0	33,5
6	100,0	27,9
7	99,0	23,4
8	98,2	20,3
9	100,0	18,1
10	100,0	16,4

Определить концентрацию анализируемого вещества, если при его фотометрировании оптическая плотность D получилась равной 0,6. Соответствует ли полученная концентрация санитарно-гигиеническим нормам?

Определение минерального состава почв.



Метод определения: рентгендифрактометрия

Минерал	Межплоскостное расстояние
Каолинитовая группа	
Каолинит, 1:1, не набухает	7,15; 3,58; 3,38; 1,79; 1,48
Галлуазит дигидратиров., 1:1, набух.	7,60; 3,80; 2,51; 1,48
Галлуазит гидратиров., 1:1, набух.	10,0; 5,0; 3,33; 1,48
Группа слюд и гидрослюд	
Мусковит, 2:1, не набухает	9,98; 4,98; 3,33; 2,49; 1,48-1,51
Гидрослюда, 2:1, не набухает (иллит)	10,0-10,2; 5,0; 3,33; 2,49; 1,48-1,51
Биотит, 2:1, не набухает	Как у мускавита, но отражение № 2 слабее
Монтмориллонитовая группа	
Монтмориллонит, 2:1, набухает	14,0; 7,0; 4,7; 3,5; 1,48-1,51 (отражение №1 – широкая линия)
Вермикулитовая группа	
Вермикулит, 2:1, набухает	14,0; 7,0; 4,7; 3,5; 1,48-1,51
Хлоритовая группа	
Хлориты, 2:2, не набухают	14,2; 7,1; 4,74; 3,54; 1,53
Почвенные хлориты	14,4; 7,1; 4,74; 3,54
Группа сепиолита - палыгорскита	
Сепиолит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	12,14; 4,6; 3,23; 2,61; 2,45
Палыгорскит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	10,4; 6,44; 4,48; 3,23; 2,61
Неглинистые минералы	
Альбит	6,39; 4,02; 3,77; 3,66; 3,18
Анортит	4,7; 4,04; 3,77; 3,61; 3,20
Ортоклаз	4,24; 3,79; 3,46; 3,33; 3,28
Кварц	4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,53
Гиббсит	4,85; 4,37; 4,31; 3,35; 3,31; 2,41; 1,45
Гетит	4,98; 4,18; 2,69; 2,49; 2,45; 1,65
Бемит	6,11; 3,16; 2,34; 1,86; 1,856
Гематит	3,67; 2,69; 2,51; 2,20; 1,83; 1,69
Кальцит	3,04; 2,49; 2,28; 2,09; 1,91; 1,87
Доломит	2,88; 2,67; 2,19; 2,01; 1,80; 1,78
Гипс	7,56; 3,79; 3,05; 2,86; 2,68
Фторапатит	3,44; 3,07; 2,81; 2,78; 2,71; 2,63

Тема 5. Установки, анализирующие растворы на основании регистрации их электрохимических характеристик

Цель занятия: Ознакомиться с возможностями проведения анализа образцов природных вод и других растворов на электрохимических установках.

Контролируемые объекты и вещества.

Приборы и оборудование	Воздух	Вода	Почва
Полярографы	Формальдегид, фенол	Ионы тяжелых металлов, кислород, иод, метанол, ацетальдегид, формальдегид, фенол и др.	Ионы тяжелых металлов, исследование минеральных и органических компонентов, емкость катионного обмена
Иономеры		Активность ионов H^+ и др. одно- и двухвалентных ионов, окислительно-восстановительный потенциал	Активность ионов H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- и др.
Кулонометры	CO , CO_2 , O_3 , H_2SO_4 , SO_2 , H_2S , NH_3 , NO_x , HCN .	Ионы металлов, оксиды C , Pb , I , Br , V , As , разные органические вещества, NO_2^- , O_2 .	Ионы металлов, оксиды C , Pb , I , Br , V , As , разные органические вещества.
Кондуктометры	SO_2 , H_2SO_4	Общее содержание солей в пересчете на $NaCl$ или др. произвольную соль, синтетические удобрения, детергенты в сточных водах	Общее содержание солей в пересчете на $NaCl$ или др. произвольную соль

5.1 Основное понятие о составляющих электрохимических установок

При помощи электрохимических установок можно изучать характеристики компонентов окружающей среды, анализируя их электрохимические характеристики. В общем случае электрохимическая установка содержит ячейку (электролизер), электродную систему, измеритель и регистратор аналитического сигнала.

Электролизер представляет собой сосуд из стекла, кварца или пластмассы в который заливают анализируемый раствор и вводят два или три

электрода.

Электродная система включает индикаторный или рабочий электрод, на котором при определенных потенциалах происходят процессы окисления, восстановления и адсорбции; электрод сравнения, относительно которого устанавливают поляризующее напряжение на индикаторном электроде; вспомогательный электрод, служащий для создания токовой цепи ячейки. Электрод сравнения не проводит электрический ток, он только контролирует потенциал. Ток проводит вспомогательный электрод, его роль может выполнять платиновая или серебряная проволока или большой слой ртути.

Электрод сравнения изготавливают из фаз постоянного химического состава. Он характеризуется постоянным, не зависящим от концентрации определяемого вещества, потенциалом. Основными требованиями к нему являются обратимость, стабильность во времени и воспроизводимость. Воспроизводимость выражается в стандартном отклонении потенциала ячейки при последовательных измерениях в растворе заданной концентрации. Электроды сравнения являются вторичными эталонами и, как правило, электродами второго рода. Потенциалы электродов сравнения определяются относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), который является первичным электродом сравнения в электрохимии. СВЭ представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, насыщенной водородом при нормальном атмосферном давлении и погруженную в раствор с активностью водородных ионов, равной 1 моль/л. Потенциал водородного электрода условно принимают равным нулю, а любому другому электроду, измеренному по отношению к нему, приписывают потенциал, равный ЭДС образующегося при измерении гальванического элемента.

Наиболее распространенными электродами сравнения являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод ($\text{KCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$) $E^0=0,222 \text{ В}$, представляет собой проволоку, покрытую хлоридом серебра, и погруженную в насыщенный раствор хлорида калия. Он является самым воспроизводимым электродом сравнения с хорошей электрической и химической стабильностью при 25°C . Его можно применять даже при непостоянном температурном режиме анализа и при температурах выше 80°C .

Каломельный электрод ($\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$) $E^0=0,2415 \text{ В}$, представляет собой платиновую проволоку погруженную в пасту из ртути и хлорида ртути (I) в стеклянной трубке. Внутренним раствором служит раствор хлорида калия, насыщенный хлоридом ртути (I). Его не рекомендуется применять при температуре выше 75°C .

Индикаторные электроды можно классифицировать следующим образом:

1) инертные металлы (например, Pt, Au) в контакте с раствором окислительно-восстановительной пары (окислительно-восстановительные или электронообменные электроды);

2) обратимые относительно катиона и металлоидные, обратимые

относительно аниона ($Me^{Z+}|Me$, например, $Ag|Ag^+$, $A^{Z-}|A$) – электроды первого рода;

3) обратимые, состоящие из металла в равновесии с двумя малорастворимыми солями с общим анионом (например, $Pb|оксалат Pb|оксалат Ca|Ca^{2+}$) – электроды третьего рода;

4) мембранные (ионселективные) электроды

- первичные ионселективные электроды: электроды со стеклянной мембраной, кристаллические (твердофазные) мембранные электроды, электроды с жидкой мембраной;

- сложные или многомембранные ионселективные электроды: газочувствительные, молекулярно-чувствительные;

- ионселективные полевые транзисторы – гибриды из ионселективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов.

Измеритель и регистратор анализируемого сигнала зависит от измеряемой химической характеристики анализируемого раствора. Это может быть полярограф, измеряющий силу диффузного тока и потенциал полуволны, потенциометр, измеряющий изменение потенциала индикаторного электрода, кулонометр, измеряющий количество электричества, затраченного на электрохимическую реакцию или кондуктометр, измеряющий электропроводность растворов.

5.2 Полярографы: конструктивная схема приборов и техника измерения

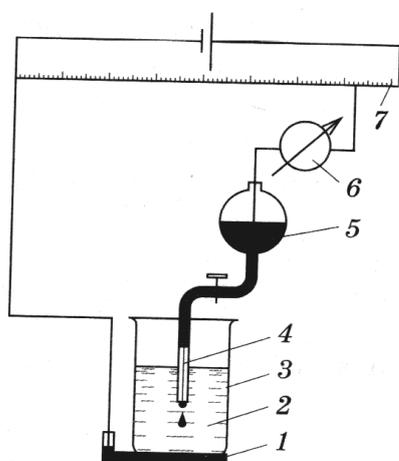


Рис. 5.1 Схема полярографической установки.

Полярография – это частный случай вольтамперометрии. *Вольтамперометрия* – это метод, изучающий характеристики анализируемых растворов на основании зависимости силы тока от напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (микроэлектрод) и электрод сравнения (каломельный).

Индикаторный электрод (микроэлектрод) в вольтамперометрии может быть представлен *платиновым электродом* (особенно при положительных потенциалах более +0,25 В) и *ртутным электродом* (в границах потенциалов от +0,25 до -2,3). В качестве *электрода*

сравнения выступает либо слой ртути на дне электролизера, либо каломельный электрод. Термин *полярография* относится только к вольтамперометрии с использованием *ртутного каплющего электрода* (рабочий микроэлектрод), который имеет вид непрерывного потока мельчайших капелек, вытекающих из очень тонкого стеклянного капилляра (рис. 5.1). В этом методе, основанном на принципах электролиза, присутствующие в растворе вещества окисляются или восстанавливаются на поляризуемом электроде. Качественный и количественный состав раствора

может быть установлен из кривой (полярограммы) зависимости тока от напряжения, приложенного извне к электродной системе.

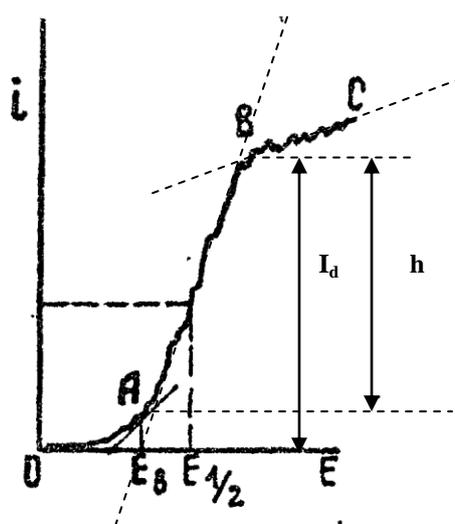


Рис. 5.2. Полярографическая кривая.

резервуаром ртути узкой пластмассовой трубкой длиной 20-50 см. Под давлением ртути из капилляра появляются капли. Существуют различные модификации ртутного капающего электрода. На электроды подается внешнее напряжение, которое плавно меняется с помощью реохорда 7. Силу тока измеряют при помощи гальванометра 6.

На рис. 5.2 представлена полярографическая волна. При низких значениях потенциала (участок OA), величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде проходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей. При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое депполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает (участок AB). Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок BC). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь депполяризатор из приэлектродного пространства расходуется в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии депполяризатора из объема раствора. Такой ток называется предельным диффузным (I_d). Для того, чтобы исключить электростатическое перемещение депполяризатора в поле электродов и понизить сопротивление в ячейке, измерения проводят в присутствии большого количества (избытка) сильного электролита, называемого фоном.

В настоящее время разработаны портативные варианты полярографов (рис. 5.3), удобные для использования в экологических лабораториях.

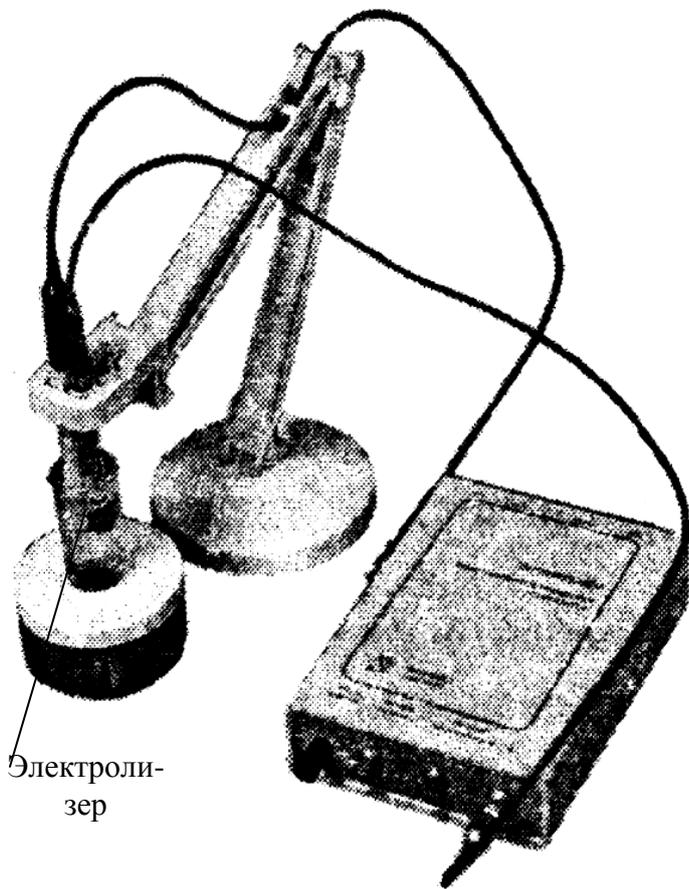


Рис. 5.3. Прибор для вольтамперометрического анализа «Экотест-В ВА» (полярограф)

стандартного раствора.

Наиболее широко в количественном полярографическом анализе применяется *метод градуировочного графика* на основе уравнения (5.1). График строят по данным полярографирования нескольких стандартных растворов в координатах $h - c$. На оси ординат откладывается пропорциональная силе диффузионного тока высота полярографической волны (h), а по оси абсцисс – концентрация анализируемого вещества (c_x). В соответствии с уравнением (5.1) градуировочный график должен представлять прямую линию, проходящую через начало координат. Метод дает точные результаты при условии строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и неизвестной пробы. Этот метод является наиболее трудоемким, но и наиболее точным.

Пример 1. При определении содержания меди в сточных водах записали полярограммы стандартных растворов меди (II):

$c, \text{ мг/л}$	0,5	1,0	1,5	2,0
$h_x, \text{ мм}$	9,0	17,5	26,2	35,0

Определить концентрацию меди в пробе, если высота полярографической волны равна 11 мм.

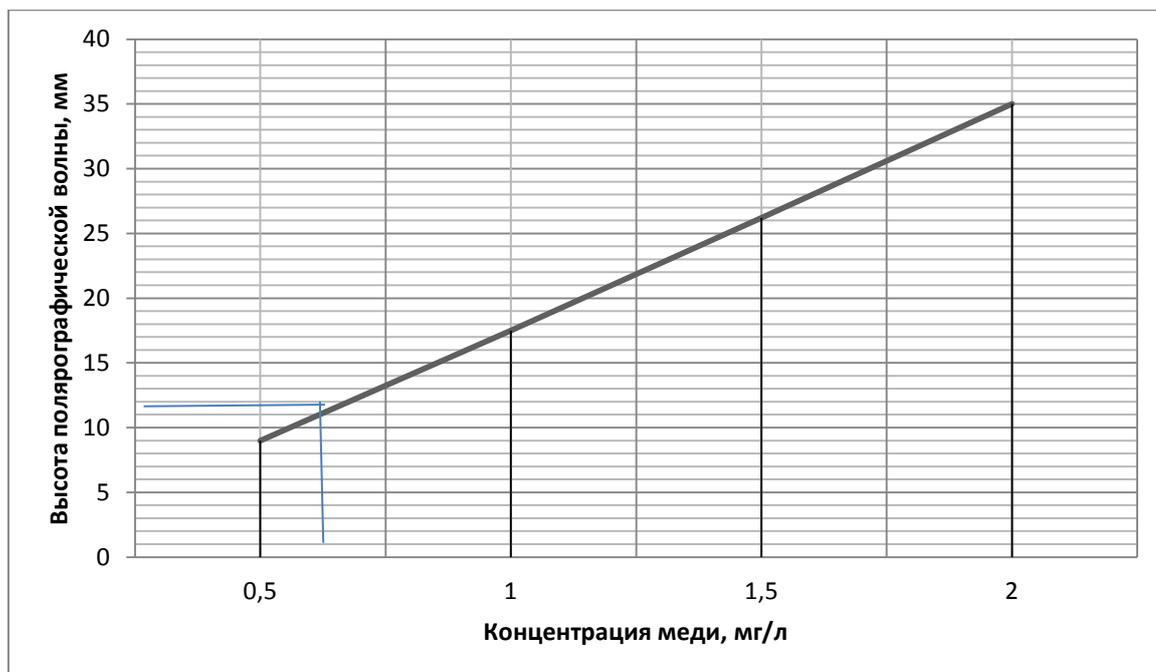
Решение. По результатам полярографирования стандартных растворов строим градуировочный график:

Качественный анализ производится по *потенциалу полуволны* $E_{1/2}$. Сняв этот показатель с полярограммы, вещество можно идентифицировать по специальным атласам и таблицам. Следует также учитывать, что для данного конкретного вещества величина $E_{1/2}$ зависит от природы фонового электролита.

Количественный анализ основывается на зависимости величины предельного диффузионного тока I_d от концентрации иона c_M и описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = kc_M, \quad (5.1)$$

где константу пропорциональности можно оценить по полярограмме



При снятии показаний с графика получим значение концентрации равное 0,62 мг/л.

При анализе некоторых хорошо изученных систем, для которых применимость уравнения (5.1) установлена вполне надежно, часто применяется менее трудоемкий метод – *метод стандартных растворов*. В этом методе в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов и из пропорции рассчитывают неизвестную концентрацию анализируемого раствора c_x :

$$c_x = c_{cm} \cdot \frac{h_x}{h_{cm}}, \quad (5.2)$$

где c_{cm} – концентрация стандартного раствора; h_x и h_{cm} – высота волны при полярографировании соответственно анализируемого и стандартного растворов.

5.3 Потенциометрические установки

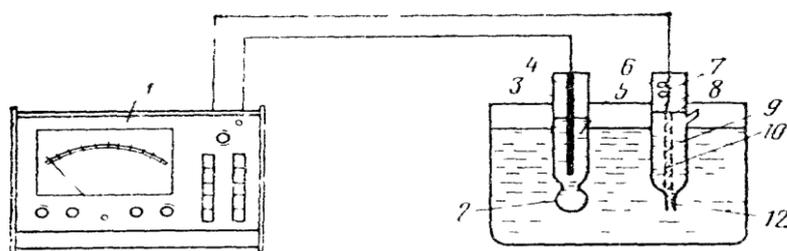


Рис. 5.4. Принципиальная схема измерения потенциала электролитических ячеек на рН-метре-милливольтметре: 1 - рН-метр-милливольтметр; 2 - чувствительный элемент; 3 - измерительный электрод; 4 - внутренний контактный электрод; 5 - внутренний электродный раствор сравнения; 6 - хлорсеребряный электрод сравнения; 7 - серебряная проволока; 8 - кристаллы AgCl; 9 - насыщенный раствор KCl; 10 - асбестовый фитиль; 11 - исследуемый раствор; 12 - контакт электролитического ключа.

В потенциометрических установках (рН-метры, иономеры) измеряют потенциал индикаторного электрода (E) в зависимости от физико-химических процессов, протекающих в растворе, в который погружен электрод. Величина потенциала зависит от природы электрода, концентрации и природы

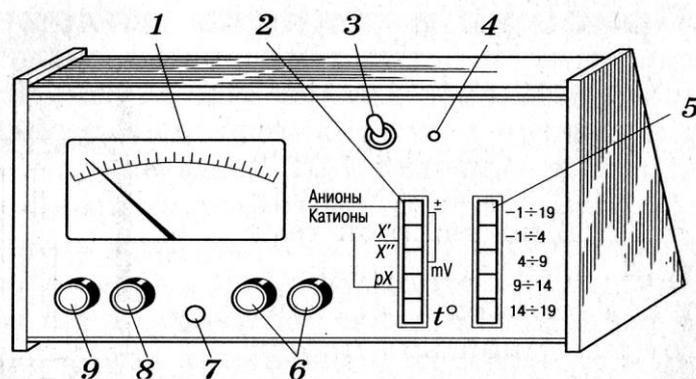


Рис. 5.5. Внешний вид иономера универсального ЭВ-74: 1 – показывающий прибор; 2 – переключатель выбора рода работы; 3 – тумблер включения в сеть; 4 – индикаторная лампа включения прибора; 5 – переключатель выбора диапазона измерения; 6,8 – ручка оперативного управления прибором; 7 – корректор нуля; 9 – ручка установки температуры раствора

раствора, характера химических реакций, температуры и т.п.

В приборах, регистрирующих рН растворов (рН-метры), применяют метод прямой потенциометрии (рис. 5.4). Для определения рН используют специальный электрод чувствительный к рН. Его называют стеклянным электродом ($\text{Ag, AgCl} \mid \text{H}^+$), он является ионселективным электродом. Состоит из стеклянной мембраны из рН – чувствительного стекла и внутреннего электрода сравнения, погруженного в раствор хлорид-ионов с известной концентрацией и фиксированной рН. Перед использованием стеклянный электрод необходимо выдерживать в 0,1 н. растворе HCl в течение суток.

При проведении измерений в анализируемый раствор также погружен внешний электрод сравнения, обычно хлорсеребряный (х.с.э.).

Принцип действия иономеров (рис. 5.5) так же основан на измерении потенциала индикаторного электрода, который называется *ионселективным*. На лицевой панели иономера (рис. 5.5) расположены устройства оперативного управления и показывающий прибор 1. Ручки заводской настройки и регулировки расположены в нижней части лицевой панели. Резисторы 6,8 – «калибровка», «крутизна» и «рХ» предназначены для оперативной настройки прибора на данную электродную систему. С помощью кнопок 2 выбирают род работы. Кнопка «анионы/катионы» позволяет измерять либо активности анионов или положительные потенциалы (в отжатом состоянии), либо активность катионов или отрицательные потенциалы (в отжатом состоянии). Кнопку X'/X'' используют для измерения активности одновалентных или двухвалентных ионов (в отжатом положении). Кнопки «mV» и «pX» включают прибор в режим милливольтметра или иономера соответственно. Кнопкой «t°» вместе с ручкой 9 устанавливают температуру раствора при ручной термокомпенсации.

Ионселективные электроды представляют собой электрохимический полуэлемент (с ионселективной мембраной), для которого разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал-электролит зависит от активности определяемого иона в исследуемой среде. Эти электроды позволяют селективно определить активность одних ионов в присутствии других, анализируемый раствор обычно является водным.



Рис. 5.6. Портативный иономер «Эксперт-001».

В настоящее время разработаны портативные модели иономеров (рис. 5.6) с различными диапазонами и точностью измерения, выходом на ПК, возможностью хранения в памяти прибора калибровочных зависимостей и автоматическим расчетом концентраций определяемых ионов в различных единицах измерения (моль/л, мг/л, рХ, мВ). К ним относятся приборы следующих марок ИПЛ, И, «Анион», «Эксперт».

На этих моделях можно делать замеры активности ионов в полевых условиях, т.е. непосредственно в почве, если ее влажность не ниже 15 %, в природных, сточных, оросительных водах и т.п. Перед проведением полевых исследований ионселективные электроды проверяют по стандартным растворам и транспортируют их погруженными в растворы, т.к. даже кратковременное пересыхание мембраны приводит к повреждению электрода и нарушению его электродной функции. Градуировочный график также строится заранее, для той же температуры, при которой проводят полевые измерения.

Анализ воды в полевых условиях выполняют аналогично лабораторным измерениям.

При измерении активности ионов в почве стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения аккуратно погружают в почву на расстоянии 5-8 см друг от друга. Для мембранных электродов в почве предварительно делают углубление, соответствующее диаметру электрода до глубины, на которой предстоит выполнять измерения. После погружения электродов в почву, ее следует слегка уплотнить вокруг каждого электрода. Сам замер выполняют через 15-30 минут в зависимости от влажности почвы.

Пример 2. Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы (E) фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Используя полученные данные, построить калибровочный график:

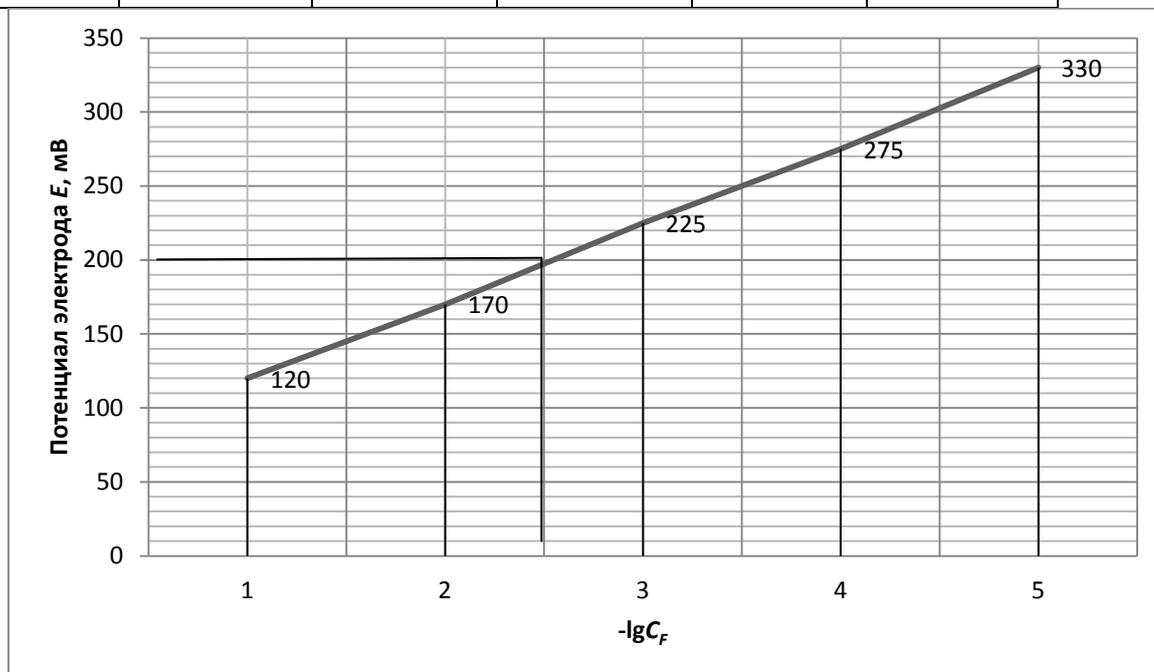
c_{F^-} , М	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
E , мВ	330	275	225	170	120

По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в

исследуемом образце сточных вод, если 15 мл исследуемого раствора поместили в колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 195 мВ.

Решение. Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода E является функцией $-\lg C$, поэтому преобразуем исходные данные:

$-\lg C_F$	5	4	3	2	1
E , мВ	330	275	225	170	120



По графику находим концентрацию фторид-ионов в растворе, соответствующую значению потенциала 195 мВ: $-\lg C_x = 2,43$, тогда $C_x = 10^{-2,43} = 3,72 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Так как исходный анализируемый раствор перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления: $C_1 V_1 = C_2 V_2$

Следовательно, $C_x \cdot 15 = 3,72 \cdot 10^{-3} \cdot 100$ из пропорции $C_x = 0,0248$ (моль/л).

5.4 Кулонометрические установки и техника проведения аналитических измерений

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определяемого вещества при постоянном потенциале. Эти измерения проводят на *кулонометрической установке* (рис. 5.9).

Основой метода кулонометрического анализа является закон Фарадея, устанавливающий связь между количеством вещества, выделившегося на электроде (m) и количеством израсходованного при этом электричества (Q).

$$m = \frac{It}{F} \mathcal{E} = \frac{Q}{96485} \mathcal{E} \quad (5.3)$$

где I – сила тока, А;

F – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль;

t – продолжительность прохождения силы тока, мин.;

\mathcal{E} – эквивалентная масса электролита, г/моль;

Q – количество электричества, израсходованного на электрохимическое превращение вещества.

Пример 3. Определить массу металла, выделившегося на электроде, если через анализируемый раствор соли алюминия пропустили ток силой 3,5 А в течение 1 ч 45 мин.

Решение. Согласно закону Фарадея определим массу металла по формуле 5.3:

1) рассчитаем эквивалентную массу алюминия, для этого его атомную массу поделим на валентность: атомная масса алюминия равна 27 а.е.м., а валентность – 3, получим $27 : 3 = 9$ г/моль;

2) определим массу выделившегося металла:

$$m = \frac{It}{F} \cdot \mathcal{E} = \frac{3,5 \text{ А} \cdot 105 \text{ мин.}}{96485} \cdot 9 = 0,0343 \text{ г}$$

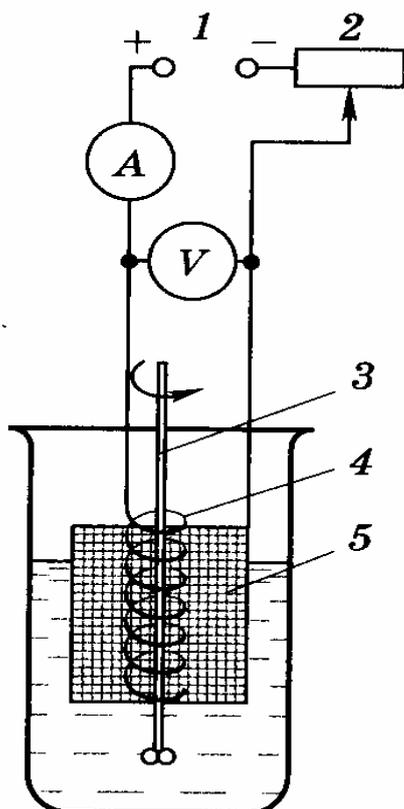


Рис. 5.7. Схема установки для проведения электролиза.

В зависимости от происходящих в растворе электролитических процессов различают прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. Прямую кулонометрию проводят на установке, изображенной на рис. 5.7.

Для получения постоянного тока обычно используют выпрямитель переменного тока или батарею аккумуляторов 1 (рис. 5.7). Скользящий контакт 2 позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтметром. Сила тока контролируется амперметром. При выделении металлов катод 5 обычно изготавливают из платиновой сетки, анод 4 – из платиновой спирали или пластинки. При выделении оксидов знаки электродов меняются, платиновая сетка становится анодом, а спираль – катодом. Раствор перемешивают механической или магнитной мешалкой 3.

При проведении кулонометрического титрования пользуются лабораторным титратором. Он изготавливается в двух модификациях: с серебряными электродами (предназначены для определения хлорид-ионов) и с платиновыми (для проведения кулонометрических титрований). Для индикации кулонометрического титрования используют амперометрический метод.

В процессе титрования при прохождении тока через генераторный электрод происходит образование титранта. При появлении в растворе свободного титранта (после достижения конечной точки титрования) наступает либо поляризация, либо деполяризация индикаторных электродов, в результате чего в цепи последних резко изменяется ток. Это вызывает срабатывание релейной системы, которая разрывает цепь питания

генераторных электродов и останавливает электросекундомер. Процесс титрования прекращается. Снимают показания счетчика времени и рассчитывают массу определяемого вещества, используя закон Фарадея.

Косвенная кулонометрия является одним из наиболее универсальных методов, широко используемых для определения органических веществ в различных объектах.

5.5 Кондуктометры: возможность использования в аналитических целях

Аналитическим сигналом *кондуктометра* является электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрическая ячейка состоит из двух платиновых электродов впаянных в стеклянный сосуд (рис. 5.8). В

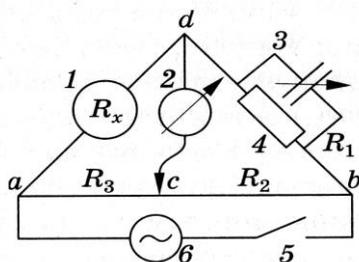


Рис. 5.8. Принципиальная схема для измерения сопротивления раствора: 1 - сосуд с исследуемым раствором; 2 - гальванометр; 3 - конденсатор; 4 - постоянное сопротивление; 5 - выключатель; 6 - источник переменного тока

данном случае нет разделения на электрод сравнения и индикаторный электрод.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Ее единицей измерения является *сименс* (См).

Определяемое сопротивление исследуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$R = \rho \frac{d}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление;

d – расстояние между электродами, см;

S – площадь поверхности электрода, см².

Величина $\chi = 1/\rho$, обратная удельному сопротивлению электролита, называется *удельной электрической проводимостью*. Она равна электрической проводимости 1 см³ раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см² при расстоянии между ними 1 см. Ее единицей измерения является См/см.

Кондуктометрический метод может быть реализован в виде прямой кондуктометрии или кондуктометрии или кондуктометрического титрования.

Метод прямой кондуктометрии основан на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов.

Косвенные методы (кондуктометрическое титрование), позволяют с высокой селективностью оценивать содержание веществ, которые реагируют со специально подобранными реагентами, а регистрируемое изменение электропроводности вызывается только присутствием соответствующих продуктов реакции. При этом находят точку эквивалентности графическим

методом с помощью кривой проводимости – объем титранта¹.

В настоящее время применяются лабораторные кондуктометры ЭКА-2, КЭЛ-1М, ЭКОТЕСТ-КМ с автоматическим переключением диапазонов.

Кондуктометр КЭЛ-1М – это электродный лабораторный кондуктометр предназначенный для измерения электрической проводимости водных и неводных растворов кислот, щелочей и солей.

Прибор состоит из трех блоков: преобразователя первичного, преобразователя температурного и преобразователя измерительного. Измерительный преобразователь представлен на рис. 5.9. Он соединен специальным кабелем с первичным преобразователем.

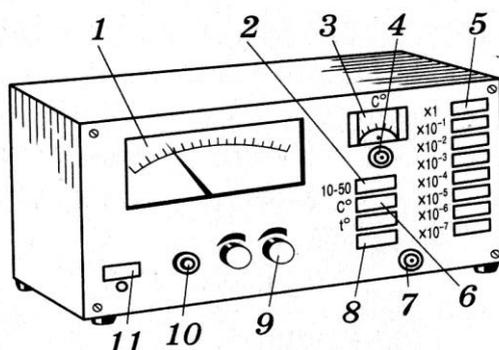


Рис. 5.9. Измерительный преобразователь кондуктометра КЭЛ-1М, передняя панель: 1 – микроамперметр; 2 – кнопка включения поддиапазона (10-50); 3 – шкальное устройство корректора; 4,6 – ручка и кнопка корректора постоянной; 5 – переключатель поддиапазонов; 7 – гнездо подключения первичного преобразователя; 8 – кнопка калибровки; 9 – регулятор калибровки; 10 – индикатор включения прибора; 11 – кнопка включения прибора

Кондуктометрическое титрование выполняется с помощью установки, в комплект которой входит ячейка с жестко закрепленными в ней двумя электродами (обычно платиновыми), бюретка для раствора титранта¹, магнитная мешалка и прибор для измерения электрической проводимости или сопротивления раствора. Кондуктометр КЭЛ-1М может быть использован в кондуктометрическом титровании, если его снабдить дополнительным узлом – калибровочной приставкой.

Задания для самостоятельной работы

1. Какие электроды используют в вольтамперметрии? Каковы их особенности?

2. Охарактеризовать поляризационную кривую, ее отдельные участки.

¹ Титрант – вещество которым титруют анализируемый раствор.

² Термостатичность – устойчивость к температуре без ухудшения характеристик.

Какую информацию об исследуемых компонентах раствора можно получить с ее помощью?

3. Опишите принцип действия полярографа, используя рис. 5.1. Каким образом определяются качественные и количественные показатели анализируемых растворов на полярографической установке?

4. Анализируемую пробу воды из водного объекта, предназначенного для рыбохозяйственного использования, проверяют на наличие нитрат – ионов на полярографической установке. Небольшие концентрации нитрат – иона (0,1-10 мкг/мл) можно определить полярографически на фоне 0,1 М раствора цирконилхлорида ($ZrOCl_2$). Разницу в величинах диффузионных токов до и после восстановления измеряли на ртутном капаящем электроде при -1,2 В. Для двух стандартных и анализируемого раствора получены следующие данные:

Концентрация раствора, мкг/мл	Диффузионный ток, мкА	
	до восстановления	после восстановления
10,0	87,0	22,0
5,0	48,5	15,2
Анализируемый	59,0	17,0

Рассчитайте концентрацию нитрат – иона в анализируемом растворе. Соответствует ли полученная концентрация санитарно-гигиеническим требованиям к воде рассматриваемого водного объекта?

5. При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

$c \cdot 10^2$, г/л	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h , мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Исследуемую пробу воды из водного объекта, используемого для нужд населения, объемом 50,00 мл поместили в электролизер. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной 3,0 мм. Определить концентрацию свинца в образце. Соответствует ли его содержание санитарно-гигиеническим нормативам?

6. Из лабораторной пробы почвы взяли навеску 0,5 г и поместили ее в стакан емкостью 50 мл. После проведения специальной подготовки навески к анализу на содержание Ni^{2+} , отбирают 10 мл раствора в электролизер. Сняли полярограмму раствора от потенциала -0,7 В и получили высоту волны 30 мм. Затем добавили в электролизер 0,4 мл 0,05 Н раствора хлорида никеля (стандартный раствор) и повторили полярографирование в тех же условиях. При этом высота волны возросла до 50 мм. Определить концентрацию ионов никеля в почве. Соответствует ли их количество санитарно-гигиеническим требованиям?

7. В стандартных растворах соли калия были измерены электродные потенциалы калий-селективного электрода относительно х.с.э.

c_{k+} , моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
E , мВ	100	46,0	-7,0	-60,0

Образец воды в количестве 20 мл поместили в мерную колбу и довели объем до 250,0 мл дистиллированной водой. Потенциал электрода в полученном растворе составил 3,0 мВ. Вычислить концентрацию калия в указанной пробе.

8. Опишите кулонометрическую установку. Что является аналитическим сигналом в кулонометрии? Какая характеристика раствора определяется?

9. Определить массу металла, выделившегося на электроде, если через анализируемый раствор соли свинца пропустили ток силой -2,9 А в течение 50 мин.

10. При прохождении через анализируемую пробу соли двухвалентного металла тока силой 2,7 А в течение 1 ч 50 мин на катоде выделилось 19,11 г металла. Вычислить атомную массу металла и укажите, какой это металл?

11. Определить массу металла, выделившегося на электроде, если через анализируемый раствор соли алюминия пропустили ток силой 3,5 А в течение 2 ч 15 мин.

12. При прохождении через анализируемую пробу соли двухвалентного металла тока силой 4,5 А в течение 50 мин на катоде выделилось 4,106 г металла. Вычислить атомную массу металла и укажите, какой это металл?

13. При прохождении через анализируемую пробу соли двухвалентного металла тока силой 2,6 А в течение 2 ч 20 мин на катоде выделилось 12,72 г металла. Вычислить атомную массу металла и укажите, какой это металл?

14. Определить массу металла, выделившегося на электроде, если через анализируемый раствор соли никеля пропустили ток силой -4,7 А в течение 1 ч 40 мин.

15. При прохождении через анализируемую пробу соли одновалентного металла тока силой 3,1 А в течение 1 ч 45 мин на катоде выделилось 21,86 г металла. Вычислить атомную массу металла и укажите, какой это металл?

16. Методом инверсионной с пленочным ртутным электродом на графитовой подложке в образце озерной воды определяли содержание меди, свинца и кадмия. Взяли объем анализируемого раствора в количестве 200 мл. При проведении опыта электрод находился в течение 90 мин. под напряжением -1,0 В, пока ток не достиг пренебрежимо малой величины. Затем регистрировали вольтамперограмму. Интегрированием найдено, что количество электричества при потенциалах пиков Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} соответственно равно 12,5; 41,0 и 38,2 мкКл. Рассчитайте концентрацию каждого металла в анализируемой воде (используя закон Фарадея).

17. Опишите устройство кондуктометра. Что является аналитическим сигналом в кондуктометрическом методе? Какая характеристика раствора

определяется?

18. Какой из перечисленных растворов концентрации 0,1 моль/л имеет наименьшую электрическую проводимость и почему: а) HCl; б) NaCl; в) AlCl₃; г) CH₃COOH?

19. Найдено, что удельная электропроводимость связана с соленостью S морской воды при 25°C соотношением:

$$X = 1,82 \cdot 10^{-3} S - 1,28 \cdot 10^{-5} S^2 + 1,18 \cdot 10^{-7} S^3$$

где S выражена в граммах на килограмм воды. Средняя величина S для неразбавленной морской воды равна 35,0.

Удельная электропроводимость пробы воды, отобранной вблизи устья реки, равна $1,47 \cdot 10^{-2}$ См/см. Какова ее соленость? (Электропроводимостью речной воды и различием в плотности можно пренебречь).

20. Какая зависимость положена в основу прямой кондуктометрии: а) зависимость силы тока от электрического сопротивления раствора; б) зависимость электрической проводимости от концентрации определяемого вещества?

21. Как влияет на электрическую проводимость концентрация ионов и их подвижность?

Тема 6. Хроматографы: их устройство, виды, возможности использования для анализа компонентов окружающей среды

Цель занятия: Ознакомиться с принципом работы хроматографической установки и возможностями аналитических определений на ней.

Контролируемые объекты и вещества.

Приборы и оборудование	Воздух	Вода	Почва
Газовые хроматографы	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , CO, H ₂ , O ₂ , SO ₂ , H ₂ S, HF, He, Ne, углеводороды C ₁ -C ₁₀ , фреоны, фенол, органич. соед. S, P и N, металлоорганич. соединения, CCl ₄ , C ₂ H ₂ Cl ₂ , хлорбензол и его производные и др.	Парафиновые и ароматические углеводороды, фенол	
Жидкостные (ионные) хроматографы	NO ₂ , NO, HNO ₃ , SO ₃ , SO ₂ , HCl, HF, NH ₃	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , NH ₄ ⁺ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻

		, PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , Br^- , Li^+ , Sr^{2+} , органические ионы и др.	
Тонкослойные	фреоны, фенол, органич. соединения S и N, металлоорганичес кие соединения, полициклич. ароматич. углероды	Ароматические углеводороды	Пестициды и др. органические загрязнения
Жидкостные хроматографы	Ароматич. соед. большинства альдегидов и кетонов, ПАУ, бенз(а)пирен и др. (под давлением)	Ионы щелочных и щелочнозем. металлов, F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , серосодержащие органич. соед. и т.д.	Ионы щелочных и щелочноземельн ых металлов, F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и т.д.

6.1 Основные узлы хроматографов

Хроматография – это метод исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет распределения их при перемещении через слой *неподвижной фазы* потоком *подвижной фазы*. Неподвижная фаза может находиться в твердом и жидком агрегатных состояниях, а подвижная – в жидком и газообразном. Прибор, действие которого основано на данном методе анализа, получил название *хроматограф*. В хроматографической установке выделяют три основных узла: дозатор, хроматографическая колонка и детектор.

Дозатор предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Применяются газовые шприцы для газообразных проб и микрошприцы для жидких.

Твердые пробы вводят в хроматограф или после перевода их в раствор, или непосредственным испарением пробы в нагретом дозаторе.

Образцы, находящиеся в газообразном состоянии дозировано вводят двумя методами: 1) с помощью шприца и 2) с помощью крана. При введении пробы с помощью переключающегося крана газообразный образец становится частью газа – носителя и вместе с ним попадает в колонку.

Ввод жидких проб осуществляется ручным методом и автоматически. Ручной метод имеет несколько разновидностей: 1) ввод микрошприцом жидких образцов на поверхность сорбента (неподвижной фазы) и при помощи растворителя в хроматографическую колонку; 2) ввод микрошприцом образцов в испаритель, где проба мгновенно испаряется и совместно с газом – носителем поступает в колонку. Автоматические

дозаторы обычно бывают трех видов: 1) петлевой с пневматическим или электромеханическим приводом; 2) шприц с дозированием при помощи калиброванного микрошприца; 3) насос.

Хроматографические колонки, в которых происходит непосредственное разделение компонентов, различны по форме (конические, цилиндрические, телескопические), размерам (от нескольких сантиметров до 10-20 м) и конструкционным материалам (стекло, алюминий, сталь, латунь). Применяются прямые, спиральные, капилляры длиной до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонки составляет обычно от нескольких миллиметров до 8-20 см. Вид колонки зависит от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фазы и способа ведения анализа.

Колонка заполняется неподвижной фазой и растворителем. Способ, которым в колонке формируется насадка (неподвижная фаза), называется *упаковкой* (набивкой). Адсорбент, наполняющий колонку, должен обладать рядом свойств: необходимой селективностью, достаточной механической прочностью, химической инертностью к компонентам смеси и быть доступным. Чаще всего в качестве адсорбентов используют оксид алюминия, силикагель, активированные угли, пористые полимеры на основе стирола, синтетические цеолиты и т.д.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа или раствора, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору. По виду воспроизводимого графика (хроматограммы) детекторы подразделяют на *интегральные* и *дифференциальные*.

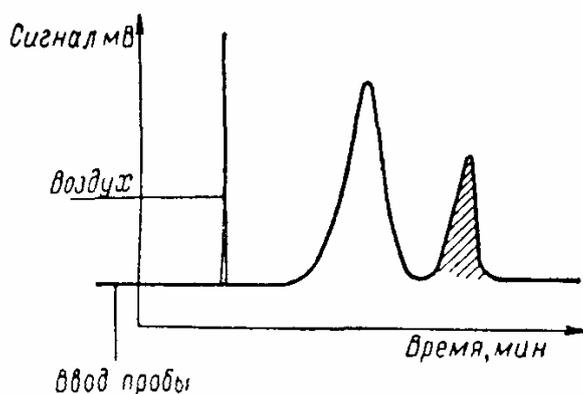


Рис. 6.1. Дифференциальная хроматограмма.

Сигнал *интегрального детектора* (ИД) пропорционален общей массе определяемого вещества в потоке газа. Проходя через детектор чистого газ-носителя, на ленте самописца записывается горизонтальная линия. Если через детектор проходит компонент смеси, перо самописца перемещается, вычерчивая ступень.

Таким образом, хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора, состоит из ступеней, высота которых пропорциональна массе компонента, соответствующего этой ступени.

Дифференциальные детекторы (ДД) регистрируют «разностный» сигнал. Их работа основана на различии в теплопроводности определяемых компонентов и подвижной фазы. Для измерения и записи импульсов, поступающих с детектора, применяют чувствительные показывающие или записывающие милливольтметры и потенциометры. Регистрируя сигнал,

прибор записывает график (рис. 6.1), связывающий сигнал с объемом газа-носителя или временем его прохождения через сорбционную колонку. На этом графике каждому компоненту анализируемой пробы отвечает соответствующий пик.

6.2 Работа с хроматографической колонкой

Колонка является основным узлом хроматографа, где происходит непосредственное разделение смеси на отдельные компоненты. В наиболее общем случае работу хроматографической колонки можно представить по следующей схеме (рис. 6.2): заполненную сорбентом колонку промывают чистым растворителем (жидким или газообразным), затем образец вводится тонким слоем на поверхность сорбента – позиция 1; позиция 2 – образец проникает в насадку; позиция 3 – колонка непрерывно промывается растворителем; позиция 4 – разделение начинается, т.е. компоненты раствора перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью, при этом те компоненты, к которым сорбент наиболее чувствителен, сорбируются в верхних слоях сорбента (для их поглощения необходимо меньшее количество времени контакта с сорбентом); после поглощения (сорбции) компонентов раствора, колонку продолжают промывать растворителем, при этом происходит процесс обратный сорбции – десорбция, т.е. сорбент отдает поглощенные компоненты обратно в растворитель, но уже в разделенном состоянии – позиция 5 – элюируется (продвигается) первый компонент; позиция 6 – элюирование продолжается; позиция 7 – элюируется второй компонент. Этот процесс получил название *элюирование колонки*. При выходе компонентов смеси после разделения их регистрируют с помощью детектора.

При анализе компонентов окружающей среды часто приходится иметь дело с определением различных примесей, находящихся в малом количестве, и содержащихся в слабосорбирующихся газах или жидкостях. При анализах такого рода применяют *адсорбционное концентрирование*. Например, анализ атмосферного воздуха на содержание в нем вредных примесей, в этом случае

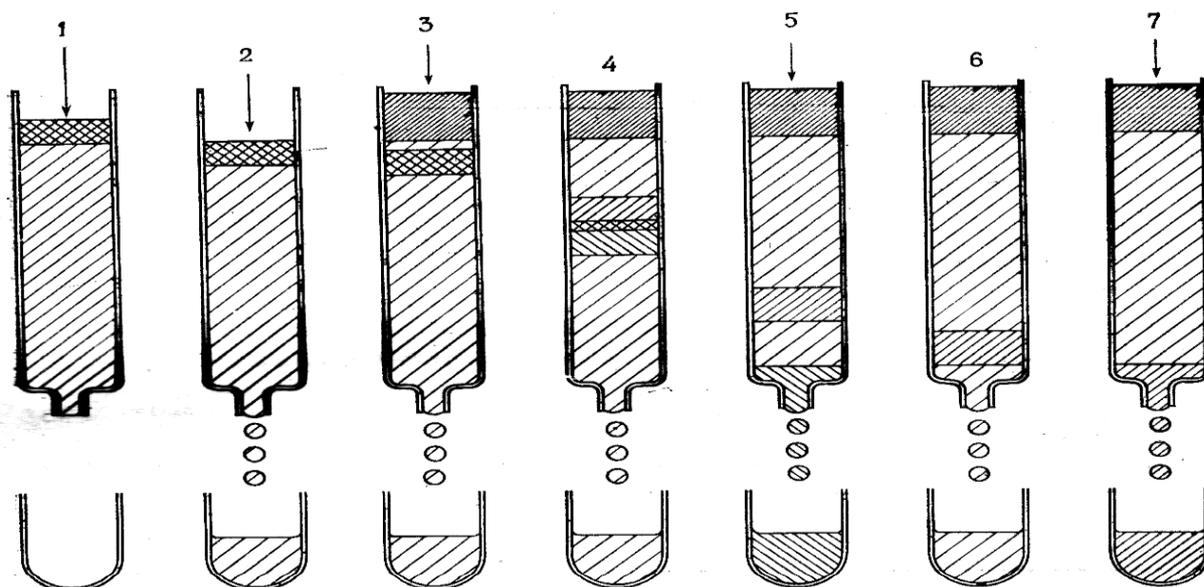


Рис. 6.2. Работа с хроматографической колонкой.

анализируемый газ пропускают через короткую колонку с сорбентом, находящуюся при относительно низкой температуре (комнатной или более низкой), при этом примеси адсорбируются, а значительная часть основного компонента (воздуха) сбрасывается. Затем концентратор присоединяют к входу газового хроматографа, устанавливают поток газа-носителя (подвижная фаза в газовой хроматографии), концентратор нагревают до температуры приемлемой с точки зрения термостатичности² сорбента и анализируемых веществ, и вводят в хроматографическую колонку исследуемые вещества в более концентрированном виде, чем в исходной смеси. Данная процедура позволяет облегчить определение микропримесей. После регистрации примесей при помощи детекторов, путем несложных расчетов, зная объем воздуха, пропущенного через концентратор, устанавливают концентрацию примесей в исходной смеси.

В случае с плоскостной хроматографией, когда для разделения компонентов изучаемой смеси используют либо тонкую пластинку с нанесенным на нее твердофазным сорбентом (тонкослойная хроматография), либо хроматографическую бумагу, где в качестве сорбента выступает влага, поглощенная целлюлозой (хроматография на бумаге), определения ведутся в соответствии со схемой, приведенной на рис. 6.3.

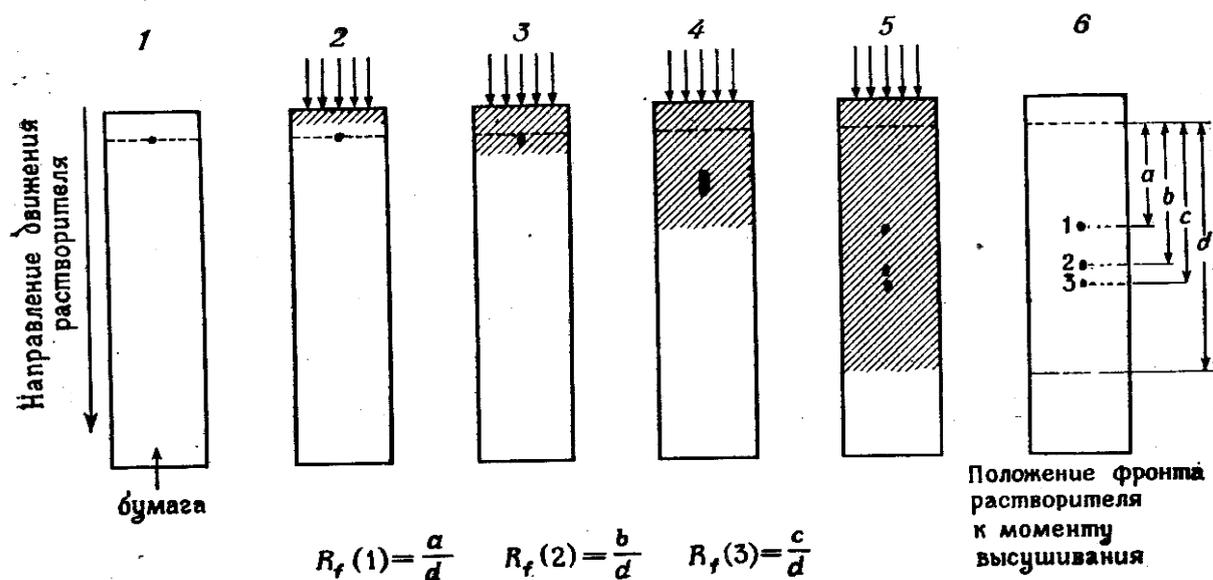


Рис. 6.3. Нанесение образца и проявление хроматограммы на бумаге

Для разделения небольшое количество раствора смеси наносят в отмеченную точку на плоскости с сорбентом или листе бумаги (рис. 6.5) и высушивают. Это пятно называется стартовым. Затем бумагу или пластинку помещают в герметично закрытую камеру и один ее конец погружают в подходящий растворитель (подвижная фаза). При этом различают два вида

² Термостатичность – устойчивость к температуре без ухудшения характеристик.

хроматографии: *восходящая* при которой растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил и *нисходящая* – растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил (рис. 6.3). В результате чего образец на старте растворяется, и его компоненты движутся в направлении движения растворителя. Как только фронт растворителя приблизится к противоположному концу бумаги или пластинки, лист вынимают и сушат. Пятна обнаруживают и их положение отмечают. Пятна могут быть обнаружены по их цвету, флуоресценции, с помощью химических реакций, которые происходят после опрыскивания используемой для разделения плоскости различными реагентами, или по радиоактивности. Идентификацию (*качественный анализ*) обычно проводят путем сравнения с заведомыми образцами.

6.3 Качественный и количественный анализ хроматографическим методом

Качественный состав вещества с помощью хроматографической методики может быть установлен по характеристикам полученной хроматограммы или по результатам анализа компонентов смеси после прохождения хроматографической колонки подходящим химическим или физико-химическим методом. Помимо этого при качественных определениях используют характеристики удерживания – время удерживания или пропорциональный ему удерживаемый объем и *индексов удерживания*.

Идентификация исследуемых веществ по хроматограммам может быть выполнена *методом тестеров*, когда сравнивают объем или время удерживания компонента анализируемой смеси и эталона, найденные в одних и тех же условиях опыта. Иногда эталонное вещество, наличие которого предполагается в анализируемой смеси, специально вводят в пробу и сравнивают высоту и площадь пиков на хроматограммах, полученных до и после введения эталона. Увеличение высоты или площади пика рассматривается как указание на присутствие предполагаемого компонента в пробе. Однако эти методы не отличаются надежностью результатов. Часто хроматографируют пробы на колонке с разными сорбентами. Получение при этом одинаковых результатов увеличивает надежность анализа. В настоящее время успешно применяются многоступенчатые схемы, когда после разделения смеси на первой колонке, полученные фракции подаются на колонки второй ступени, где достигается более тонкое разделение и более точная идентификация веществ, так как в этом случае имеют дело с более простыми смесями, чем на первой колонке.

Количественный хроматографический анализ.

1) *Метод простой нормировки.* При этом принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот или сумму их площадей за 100 %. Тогда отношение характеристики отдельно взятого пика к сумме этих характеристик всех пиков рассматриваемой хроматограммы, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента смеси. Этот

метод предполагает существование одинаковой зависимости величины измеряемого параметра от концентрации всех компонентов смеси.

2) *Метод нормировки с калибровочными (градуировочными) коэффициентами.* В том случае за 100 % принимается сумма параметров пиков с учетом чувствительности детектора. Различие в чувствительности детектора учитывается с помощью поправочных коэффициентов для каждого компонента. Один из преобладающих компонентов смеси считают сравнительным и поправочный коэффициент для него принимается равным единице. Калибровочные (градуировочные) коэффициенты K рассчитываются по формуле:

$$K_i = \frac{P_{cm} \cdot c_1}{P_i \cdot c_{cm}},$$

где P_{cm} – параметр пика (высота, площадь и т.д.) стандартного вещества; P_i – параметр пика определяемого компонента; c – концентрация.

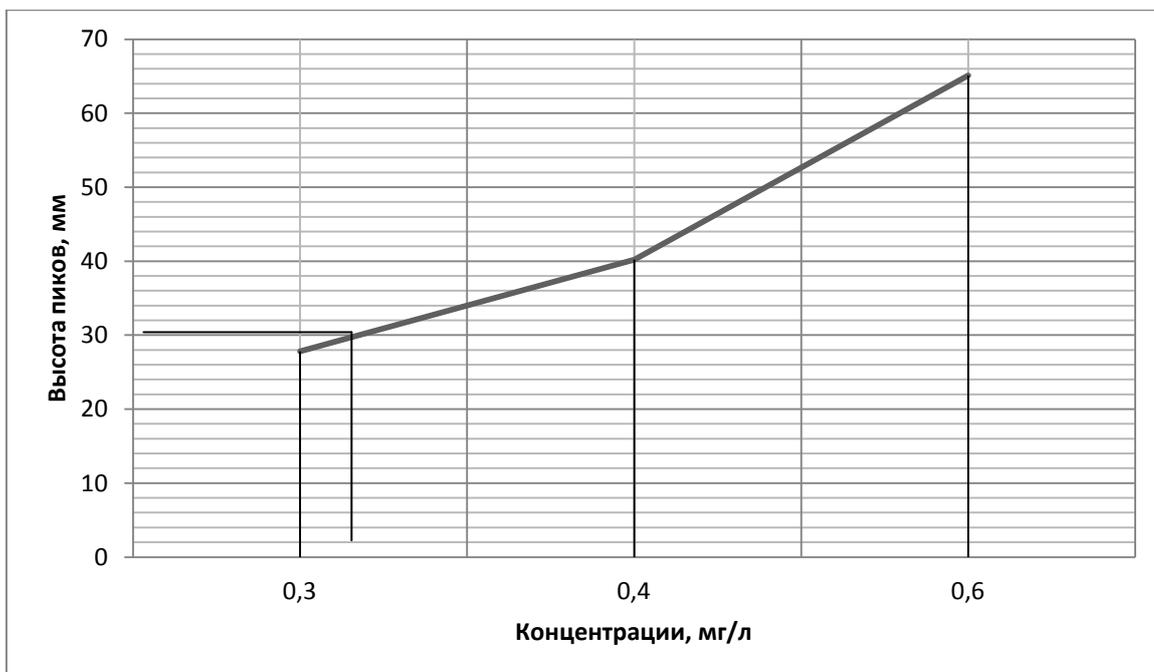
За 100 % принимается сумма исправленных параметров $K_i P_i$ и результат анализа рассчитывается так же, как и в методе простой нормировки. Если известны поправочные коэффициенты (k_i) по каждому компоненту, то массовая доля анализируемых компонентов равна: $\omega_i = \frac{P_i \cdot k_i}{\sum_{i=1}^n P_i \cdot k_i} \cdot 100 \%$.

3) *Метод абсолютной калибровки.* В этом методе экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

В случае с определениями содержания компонентов смеси при использовании плоскостной хроматографии градуировочный график строят по зависимости площади полученного компонента от его концентрации при проведении замеров на стандартных растворах (рис. 6.4). Для этого на стартовую линию наносят в виде пятна или полосы точный объем раствора пробы при известной концентрации. Нанесение раствора осуществляют микропипетками, микрошприцами или специальными приспособлениями. Затем пробу хроматографируют и количественно определяют вещества в полученных пятнах или полосах.

Пример. Для хроматографического определения меди на бумаге при анализе сточных вод, подготовили стандартные растворы с концентрациями 0,3; 0,4; 0,6 мг/л. Определить содержание меди в исследуемом растворе (г), если высота пиков окрашенных зон для стандартных растворов равны 27,8, 40,2 и 65,1 мм, а для исследуемой пробы 29,3 мм.

Решение. Строим градуировочный график.



По градуировочному графику находим концентрацию меди в пробе, она получится равной 0,315 мг/л.

Вещество распределяется на хроматограмме на площади, пропорциональной его массе (рис. 6.4). Более точным при этом является метод, основанный на применении *градуировочного графика*: $S - \lg c$, где S – площадь пятна, c – концентрация. В указанных координатах график линейен для количества вещества от 1 до 80 – 100 мкг. Используется также измерение *интенсивности окраски пятна*, которая пропорциональна концентрации. Измерение *площади зон поглощения* ведут планиметром, а при его отсутствии – перенося через копировальную бумагу пятно зоны на миллиметровую бумагу.

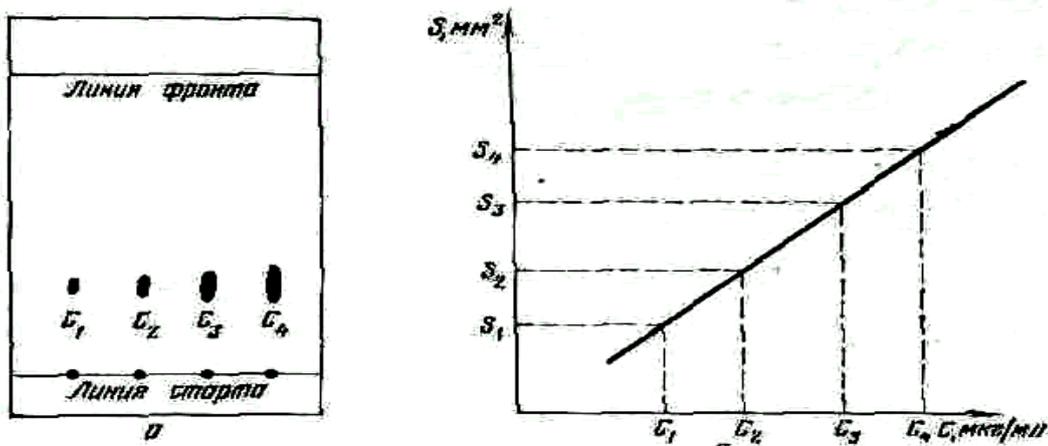


Рис. 6.4. Зависимость площади пятен на хроматограмме от количества вещества: а – хроматограмма; б – калибровочный график; S – площадь пятна на хроматограмме; C – концентрация.

Задания для самостоятельной работы

1. В чем сущность хроматографического разделения по методу: 1) газоадсорбционной хроматографии; 2) ГЖХ; 3) ЖХ; 4) ионообменной хроматографии; 5) осадочной хроматографии; 6) ТСХ; 7) хроматографии на бумаге.

2. Какие из хроматографических методов можно отнести к наиболее простым и экспрессным?

3. На чем основывается качественный анализ при применении хроматографических методов?

4. На чем основывается количественный анализ в хроматографии?

5. Что представляет собой хроматограмма? Хроматографический пик?

6. Охарактеризуйте основные узлы хроматографических установок для газовой хроматографии, жидкостной хроматографии.

7. Опишите хроматографические методы анализа природных вод. Какие компоненты при этом определяются?

8. Опишите хроматографический метод анализа атмосферного воздуха на содержание вредных примесей. Какие компоненты при этом определяются?

9. При определении этилового спирта в сточных водах методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта в эталонных пробах и получили следующие данные:

m , мг	0,2	0,4	0,6	0,3	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Взяли 0,02 г исследуемого раствора, содержащего этиловый спирт, и получили пик 57 мм. Вычислить массовую долю этилового спирта в анализируемом растворе.

10. Для определения дибутилфталата (ДБФ) в пищевых продуктах использовали метод тонкослойной хроматографии. При исследовании стандартных образцов получены следующие результаты площади пятна (S):

c	2,5	5,0	7,5	17,5
S , мм ²	6,87	10,89	13,71	23,44

100 г пробы обработали этиловым спиртом, затем полученный экстракт упарили до испарения и использовали для проведения анализа, методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 12,58 мм². Определить концентрацию ДБФ в капусте (мг/кг).

11. Как выполняется количественный анализ методом распределительной жидкостной хроматографии на бумаге?

Тема 7. Радиометрический контроль состояния окружающей среды и ее компонентов.

Цель занятия: Ознакомление с использованием радиоактивных методов в контроле состава компонентов окружающей среды и с возможностями регистрации радиоактивности дозиметром.

Контролируемые объекты и вещества.

Приборы и оборудование	Воздух	Вода	Почва
Дозиметры	Уровень радиации, радиоактивного загрязнения	Уровень радиации, радиоактивного загрязнения	Уровень радиации, радиоактивного загрязнения
Ионизационная камера		Концентрация веществ способных к ионизации	Определение состава руд
Многоканальные γ -спектрометры	Изотопы	Изотопы	Изотопы
Нейтронный влагомер			Влажность
Спектрометры для анализа радионуклидов			

7.1 Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности.

Аналитические методы, использующие в своей основе регистрацию радиоактивности специальными приборами, базируются на применении искусственных радиоактивных изотопов.

Радиоактивные изотопы легко обнаружить и измерить с высокой точностью даже в малых количествах. Наиболее распространенными в экологических исследованиях являются активационный анализ и изотопное разбавление.

Использование естественной радиоактивности в анализе. Элементы, имеющие естественную радиоактивность, могут быть определены по этому свойству количественно (всего более 20 элементов, среди которых уран, калий, радий и др.) Определение различных элементов по их радиоактивности в растворе обычно проводят с помощью градуировочного графика, показывающего зависимость активности от содержания (%) определяемого элемента или методом добавок.

Активационный анализ. Многие элементы приобретают радиоактивность после облучения потоком нейтронов, протонов, дейтронов, α -частиц. Особенно широко применяют нейтронную активацию. При проведении нейтронно-активационного анализа, помещенный в специальную камеру образец облучают потоком нейтронов, в результате чего все

способные к возбуждению элементы пробы становятся радиоактивными. Обычно ядро – мишень захватывает нейтрон, и образуется новое ядро, масса которого на единицу больше, а заряд прежний, т.е. образуется изотоп исходного элемента. Часто новое ядро нестабильно и самопроизвольно распадается с испусканием частицы или γ -кванта (или того и другого), т.е. ядро радиоактивно. Полученные таким образом активные изотопы сильно различаются по периоду полураспада, благодаря этой информации, а также γ -спектрам и другим измерениям, можно идентифицировать элементы.

При этом можно воспользоваться так называемой *кривой распада*, которая отражает активность всех радиоактивных элементов пробы. Индивидуальные же элементы можно идентифицировать с помощью ЭВМ. При проведении такого анализа необходимо располагать надежными данными о периодах полураспада различных изотопов, с тем, чтобы провести расшифровку суммарной кривой.

На практике обычно используют *относительный метод анализа* (или *метод сравнения*), когда в одинаковых условиях облучают анализируемый образец и эталон с известным содержанием определяемого элемента. Зная отношение активностей эталона и анализируемой пробы, можно с большой точностью вычислить содержание элемента.

Другим вариантом активационного анализа является метод *γ -спектроскопии*, основанный на измерении спектра γ -излучения образца. Энергия γ -излучения является качественной характеристикой, а скорость счета – количественной характеристикой изотопа. Измерения проводят с помощью *многоканальных γ -спектрометров* со сцинтилляционными или

полупроводниковыми счетчиками. Это значительно более быстрый и специфичный, хотя несколько менее чувствительный метод анализа.

Важным достоинством активационного метода анализа является его низкий предел обнаружения (10^{-13} - 10^{-15} г). Основным недостатком является громоздкость источника нейтронов, а также нередко длительность самого процесса получения результатов.

На основании активационного метода разработаны влагомеры – приборы для измерения влажности почв и других сыпучих сред (рис. 7.1).

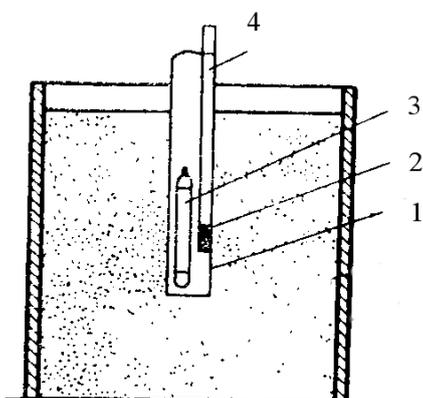


Рис. 7.1. Схема измерения влажности погружным зондом: 1 – стальная трубка; 2 – источник быстрых нейтронов; 3 – детектор тепловых нейтронов; 4 – держатель для источника быстрых нейтронов

Метод изотопного разбавления.

Этот метод применим в том случае, если определяемое вещество можно выделить в чистом виде, но с низким выходом. При этом к пробе добавляется известное количество того же вещества, содержащего активный изотоп, и тщательно перемешивают. Затем из смеси выделяют часть чистого вещества

(содержащую и неактивную и активную форму) и определяют ее активность. Простой расчет позволяет найти концентрацию вещества.

Рассмотрим раствор, содержащий x граммов определяемого вещества, к которому добавляют порцию того же вещества, меченного радиоактивным элементом, весом m_0 граммов с активностью A_0 (имп./мин³) и удельной активностью $S_0=A_0/m_0$. После смешивания из раствора выделяют m граммов чистого вещества. Пусть измеренная активность чистого вещества A (имп./мин), а удельная активность $S=A/m$. Общая активность после смешивания не изменяется (распадом пренебрегаем), т.е.

$$m_0 S_0 = (x + m_0) S$$

откуда

$$x = m \frac{A_0}{A} - m_0. \quad (7.1)$$

Если добавка имеет высокую активность, ее вводят в малом количестве, и m_0 по сравнению с m можно пренебречь. Тогда уравнение упрощается

$$x = m \frac{A_0}{A}. \quad (7.2)$$

Пример 1. При определении свинца методом изотопного разбавления в анализируемый раствор, содержащий 0,2 г свинца, вводят небольшое известное количество радиоактивного изотопа Pb^* , в результате чего раствор приобретает активность $A_0=2500$ имп./мин. Какое-то количество полученного раствора осаждают раствором сульфата и получают 0,11 (г) осадка $PbSO_4$ с активностью $A=2246$ имп./мин. Определить массу свинца в анализируемом растворе.

Решение. Если радиоактивный изотоп вносится в раствор без носителя, то для нахождения массы свинца в анализируемом растворе воспользуемся уравнением (7.2):

$$x = mF \frac{A_0}{A},$$

где F – фактор пересчета $PbSO_4$ на Pb (равен отношению молярной массы свинца к молярной массе сульфата свинца).

$$x = 0,11 \cdot \frac{103}{(103+32+16 \cdot 4)} \cdot \frac{2500}{2246} = 0,0634 \text{ г}$$

Если изотоп вводится с носителем, то воспользуемся формулой (7.1):

$$x = mF \frac{A_0}{A} - m_0.$$

Как видно, пропорциональность активности изотопа количеству определяемого компонента позволяет получить точный результат и без достижения полноты осаждения, что является существенным достоинством метода изотопного разбавления.

Применение метода изотопного разбавления предполагает, что закон постоянства изотопного состава элементов соблюдается, химические свойства радиоактивного и неактивного изотопов неразличимы и реакции изотопного обмена радиоизотопа с «третьими» компонентами смеси не происходят.

Для выделения анализируемого компонента в методе изотопного

³ Имп./мин – импульсов в минуту (единица измерения активности изотопов)

разбавления наряду с осаждением используют также экстракцию, хроматографию и другие методы разделения, а для определения количества выделенного компонента применяют спектральные, электрохимические и другие методики.

Радиометрическое титрование. При радиометрическом титровании индикаторами являются радиоактивные изотопы элементов, по изменению активности которых можно судить о достижении точки эквивалента химической реакции.

Сфера применения: изучение механизма химических реакций, протекающих в компонентах окружающей среды; методом меченных атомов⁴ исследуют эффективность различных приемов внесения удобрений в почву, пути проникновения микроэлементов в организмы и др. агрохимических исследованиях.

7.2 Счетчики излучения (детекторы радиации)

Радиоактивное излучение вызывает разнообразные радиохимические превращения различных органических соединений - аминокислот, кислот, спиртов, эфиров и т.д. Интенсивное радиоактивное излучение вызывает свечение стеклянных трубок и ряд других эффектов в твердых телах. На изучении взаимодействия радиоактивного излучения с веществом основаны различные способы обнаружения и измерения радиоактивности. Методы регистрации частиц:

1) *калориметрические* – основаны на измерении количества теплоты, выделяемой при излучении частиц радиоактивным веществом;

2) *фотографические* – основаны на измерении почернения фотографических пластинок под действием радиоактивного излучения;

3) *сцинтилляционные* – основаны на регистрации световых вспышек, вызываемых ядерными излучениями в веществах – фосфорах;

4) *ионизационные* – основаны на свойстве ядерных частиц ионизировать вещество, через которое они проходят.

В зависимости от принципа действия счетчики радиоактивных излучений подразделяются на несколько групп.

Ионизационные счетчики. В простейшем случае ионизационная камера состоит из двух параллельных металлических пластин – электродов

(рис. 7.2), пространство между которыми заполняется воздухом или другим

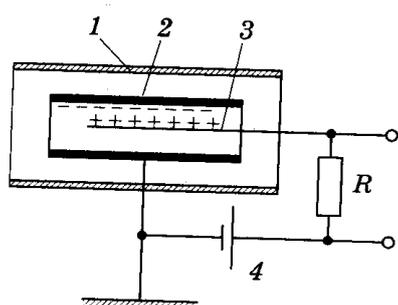


Рис. 7.2. Ионизационный счетчик: 1 – стеклянная колба; 2 – катод; 3 – анодная нить; 4 – источник высокого напряжения.

⁴ Метод меченных атомов предполагает введение радиоактивных изотопов непосредственно в органическую среду или иную и слежение за их перемещением при помощи специальных регистрирующих устройств.

газом и является чувствительным объемом камеры. К электродам камеры прикладывается некоторая разность потенциалов от источника постоянного напряжения. Действие камеры основано на возникновении ионизации или газового разряда, вызванного ионизацией молекул заполняющего ее газа при помещении в счетчик пробы, испускающей радиоактивные частицы или γ -кванты. Среди десятков приборов, сделанных по этому принципу, типичными являются ионизационная камера или счетчик Гейгера – Мюллера, который получил наибольшее распространение в радиохимических лабораториях.

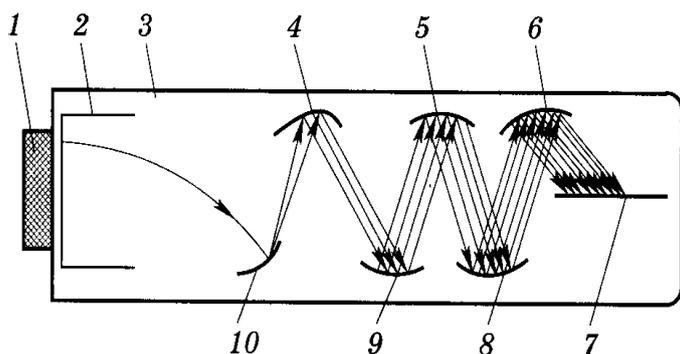


Рис. 7.3. Сцинтилляционный счетчик: 1 – сцинтиллятор; 2 – фотокатод; 3 – фотоэлектронный умножитель; 4,5,6,8,9,10 – эмиттер; 7 – анод.

Сцинтилляционные счетчики. Действие их основано на измерении сцинтилляции – световых вспышек, появляющихся в сцинтилляторе под действием γ -квантов или радиоактивной частицы, проникающей через счетчик. Природа световых вспышек связана с тем, что под воздействием γ -квантов или радиоактивной частицы происходит возбуждение

атомов сцинтиллятора, переходя в нормальное состояние атомы дают вспышку света. В настоящее время в этих счетчиках используют дополнительно фотоумножитель (рис. 7.3). При этом пробирку с радиоактивным образцом помещают в сцинтиллятор. Все испускаемое образцом излучение будет улавливаться детектором. Сцинтилляторы бывают жидкие и твердые. В *жидких сцинтилляторах* активное вещество находится в растворенной форме. Такая среда обеспечивает наибольшую эффективность сцинтилляций под действием β -частиц. Из *твердых* наиболее распространен иодид натрия, активированный таллием. В таком сцинтилляторе создают цилиндрический колодец для помещения образца.

В настоящее время в экологических исследованиях получили распространение дозиметры⁵ серии ДКГ

Помимо счетчиков для более детальных анализов в настоящее время применяются спектрометры для анализа радионуклидов. Программное обеспечение спектрометра позволяет выполнять: измерение спектров с экспозицией по времени; визуализацию спектров и алфавитно-цифровой информации; обработку их, включая калибровки по энергии, форме пика и чувствительности трака; определение изотопного состава; вычисление активности радионуклидов.

⁵ Дозиметр – устройство (прибор) для измерения доз ионизирующих излучений или мощности дозы.

7.3 Регистрация радиоактивного фона на территории населенных пунктов и промышленных объектов

Когда характеризуют радиационную обстановку на местности, в рабочем, учебном или жилом помещениях, обусловленную воздействием γ -излучения (например, рентгеновского), то используют экспозиционную дозу облучения. В СИ единица экспозиционной дозы – кулон на килограмм (Кл/кг). Однако на практике чаще используют внесистемную единицу – рентген (Р). Соотношение между этими единицами следующее: $1 \text{ Р} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ Кл/кг}$. Замеры внутри помещения производят в соответствии с рис. 7.4.

Доза ионизирующего излучения тем больше, чем больше время облучения биологического организма, т.е. доза накапливается со временем. Доза, отнесенная к единице времени, называется мощностью дозы. Так, если мощность экспозиционной дозы γ -излучения составляет 1 Р/ч, то это значит, что за 1 час облучения человек получил дозу, равную 1 Р.

При облучении живых организмов возникают различные биологические эффекты, разница между которыми при одной и той же поглощенной дозе объясняется разными видами облучения. Принято сравнивать биологические эффекты, вызываемые любыми ионизирующими излучениями, т.е. вводится понятие об эквивалентной дозе. В СИ единицей эквивалентной дозы является зиверт (Зв).

Излучение α -частиц представляет собой поток тяжелых частиц, оно задерживается, например, листом бумаги и практически неспособно проникнуть через наружный слой кожи, образованный отмершими клетками. Поэтому, при внешнем облучении оно не представляет никакой опасности. Излучение β -частиц, также обладает ограниченной проникающей способностью, хотя способно переходить в ткани организма на глубину 1-1,5 сантиметра (вызывая радиационные ожоги на поверхности кожи). Проникающая способность γ -излучения очень велика, его могут задержать лишь толстая свинцовая или бетонная плита. Мощность экспозиционной дозы γ -излучения измеряется ионизационными или сцинтилляционными приборами (дозиметрами).

При проведении замеров γ -фона селитебной территории ее разбивают на маршрутные профили и точки измерения, расположенные вдоль профиля. *Профиль* – это маршрутная линия, вдоль которой производится γ -съемка. Расстояние между профилями не более 10-15 м. Фиксированные измерения γ -фона (на точке) по профилю производятся через каждые 10 м. Сеть площадной γ -съемки закрепляется по ориентирам на местности (учебный корпус, жилой дом, почтовое отделение и т.д.) и фиксируется в журнале. Разбивка сети производится с учетом особенностей застройки территории.

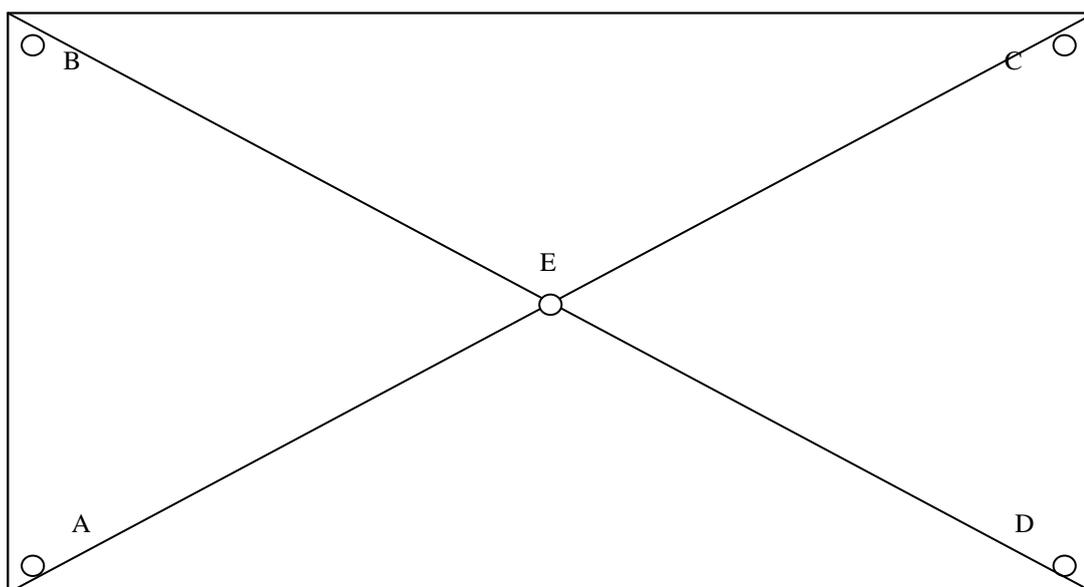


Рис. 7.4. Схема замеров γ -фона в аудитории.

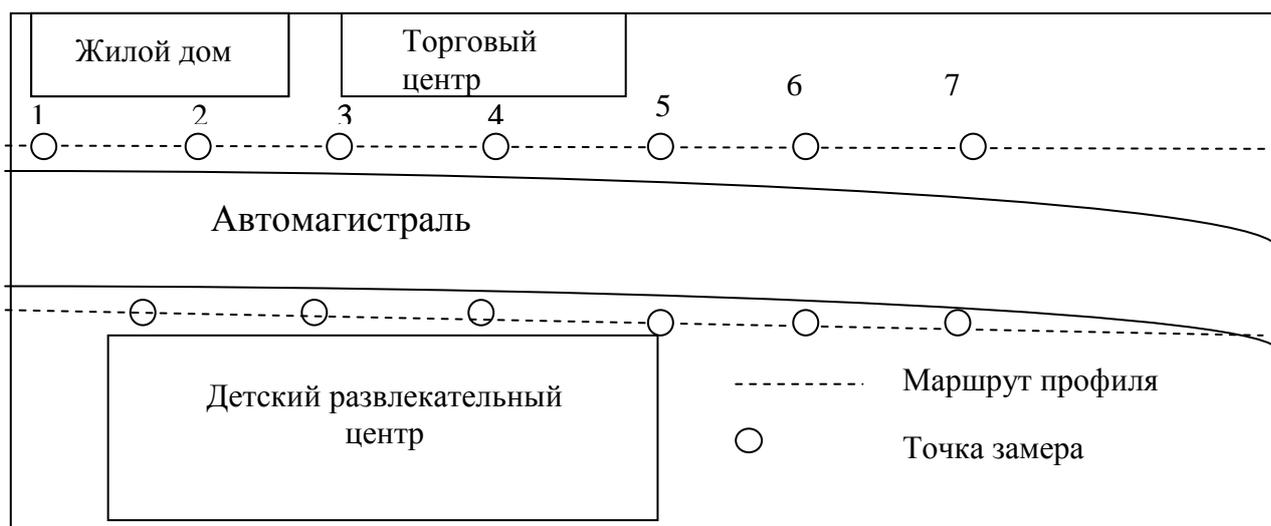


Рис. 7.5. Схема проведения замеров на селитебной территории.

При проведении измерений в фиксированных точках датчик прибора прикладывается к поверхности земли (асфальтового или другого покрытия) вплотную, при времени измерения не менее 5 секунд. Если будет обнаружено превышение γ -фона на 40% от естественного фона необходимо провести тщательное измерение интенсивности излучения в радиусе 5 метров.

В соответствии с нормативными документами критерии для принятия решений по результатам радиационного контроля таковы:

- если мощность экспозиционной дозы внешнего излучения внутри эксплуатируемых помещений не превышает мощности дозы на открытой местности более чем на 33 мкР/ч, то какого-либо вмешательства не требуется;
- если такое превышение имеет место, то рекомендуется проведение мероприятий по его снижению (такое снижение реально только в тех случаях, когда повышенный γ -фон обусловлен использованием на территории около здания материалов с повышенным содержанием радионуклидов);
- при невозможности снизить мощность дозы внешнего γ -излучения до уровней менее 65 мкР/ч над γ -фоном открытой местности решается вопрос о переселении жильцов и перепрофилировании помещения.

Задания для самостоятельной работы

1. Перечислить и охарактеризовать виды радиоактивного излучения.

2. В каких единицах измеряется радиоактивность?

В чем сущность активационного анализа? Достоинства и недостатки метода.

3. В чем сущность метода изотопного разбавления? Достоинства и недостатки метода.

4. В чем сущность радиометрического титрования?

5. К анализируемому раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавили пренебрежительно малую массу препарата, содержащего радиоактивный свинец. Измерили общую активность раствора, которая составила 2600 имп./мин. Затем из раствора осадил 0,1728 г PbCl_2 и измерили активность осадка, отфильтровав его от раствора. Она составила 2470 имп./мин. Вычислить массу свинца в анализируемом растворе.

6. Для построения градуировочного графика взяли 5 образцов с известным содержанием калия и измерили их активность:

$\omega_K, \%$10,00.....15,00.....30,00.....40,00.....52,44

A, имп/мин.....346.....520.....1030.....1374.....1800

Вычислить массовую долю в исследуемых образцах, если активность 1-го образца A_x равна 484 имп./мин, а 2-го – 930 имп./мин.

7. Перечислите счетчики, применяемые для регистрации радиоактивности. На чем основан принцип их действия?

8. Ознакомьтесь с работой радиоактивного счетчика (дозиметра). Сделайте замеры γ -фона в аудитории. Замеры производятся по периметру аудитории в угловых точках и в середине аудитории (рис. 7.4). В каждой точке замеры производятся на трех уровнях: на расстоянии 0,1 м от поверхности пола, 1,0 м (на уровне расположения жизненно важных органов) и 2,0 м (на уровне роста высокого человека).

9. Определение γ -фона на территории селитебной зоны или учебного заведения.

Начертите схему территории, на которой будут производиться замеры. Нанесите на схему профили и точки замеров (рис. 7.5). В каждой точке на местности производите замеры дозиметром на трех уровнях: 0,1 м, 1,0 м и 2,0 м. Результаты замеров оформите в виде таблицы (см. табл.). Сделайте вывод о состоянии γ -фона на исследуемой территории. Как зависит величина γ -излучения от конструктивных материалов?

Таблица - Результаты замера γ -фона на территории института.

Точки замеров	Доза γ -излучения, мкР/ч		
	0,1 м	1,0 м	2,0 м
Аудитория, точки			
А			
В			
С и т.д.			

Список использованной литературы

1. Раскатов В.А. Приборы и измерения, наблюдения за состоянием окружающей среды. Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН. Москва. 2001. – 134 с.
2. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды: Учеб. пособие для вузов/ В.И. Козинцев, В.М. Орлов, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Б.В. Стрелков. Под ред. В.Н. Рождествина. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 528 с.
3. Бакланов А.И. Системы наблюдения и мониторинга: учебное пособие/ А.И. Бакланов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 234 с.
4. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
5. Кустанович И. М. Спектральный анализ. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1967. – 391 с.
6. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989 – 608 с.
7. Барковский В. Ф. Практикум по физико-химическим методам анализа / В. Ф. Барковский, С. М. Горелик, Т. Б. Городенцева. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1963. – 350 с.
8. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
9. Васильев В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: Пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
10. Васильев В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина; под ред. В. П. Васильева. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2006. – 414, [2] с.
11. Иванова М. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебн. пособие. / М. А. Иванова, М. В. Белоглазкина, И. В. Богомоллова, Е. В. Федоренко. – М.: Издательство РИОР, 2006. – 289 с.
12. Салихджанова Р. М.-Ф. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследования / Р. М.-Ф. Салихджанова, Г. И. Гинзбург. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
13. Агасян П. К. Кулонометрический метод анализа. / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984. – 168 с.
14. Максимов М. Т. Радиоактивные загрязнения и их измерение: Учебн. пособие. / М. Т. Максимов, Г. О. Оджагов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 224 с.

15. Манжина, С, А. Дровозова Т. И. Приборы и оборудование контроля окружающей среды. Новочерк. гос. мелиор. академ. – Новочеркасск, 2011. – 106 с.
16. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
17. Аналитическая химия. Проблемы и подход: в 2-х томах: Пер с англ. /Под ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. – М.: «Мир»; ООО «Издательство АСТ», 2004. – (лучший зарубежный учебник) т.1, 608 с., т. 2, 728 с.
18. Аналитическая хроматография/ К.И. Сакодинский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Ганкина, В.Д. Шатц. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
19. Методы анализа загрязнений воздуха/ Ю.С. Другов, А.Б. Беликов, Г.А. Дьякова, В.М. Тульчинский. – М.: Химия, 1984. – 384 с.
20. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
21. ГОСТ Р 22.0.03-95 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Природные чрезвычайные ситуации. Термины и определения. Номенклатура поражающих факторов.
22. ГОСТ Р 22.1.01-95 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Мониторинг и прогнозирование. Основные положения.
23. ГОСТ Р 22.1.07-99 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Мониторинг и прогнозирование опасных метеорологических явлений и процессов. Общие требования.
24. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.
25. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб.
26. ИСО 5667-1:1980. Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство для составления программы отбора проб.
27. ИСО 5667-10:1992. Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод.

Приложение 1

Таблица 1 - ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов

Вещество	Концентрация, мг/м ³			ЛПВ	Класс опасности
	ПДК _{м.р.}	ПДК _{с.с.}	ПДК _{р.з.}		
Азота оксид	0,4	0,06	3,0	рефлекторный	3
Азота диоксид	0,085	0,04	2,0	рефлекторно-резорбтивный	2
Аммиак	0,2	0,04	20,0	- "-	4
Ацетальдегид	0,01	-	5,0	резорбтивный	3
Бензол	0,3	0,1		- "-	2
Бенз(а)пирен	-	0,000001	1,5·10 ⁻⁴	- "-	1
Бензин нефтяной малосернистый (в пересчете на С)	5	1,5		рефлекторно-резорбтивный	4
Гексан	60	-		рефлекторный	4
Гексен	0,4	0,085		рефлекторно-резорбтивный	3
Зола сланцевая	0,3	0,1		резорбтивный	3
Мазутная зола теплоэлектростанций в пересчете на ванадий	-	0,002	0,5	- "-	4
Метанол	1,0	0,5		рефлекторно-резорбтивный	3
Озон	0,16	0,03		резорбтивный	1
Пентоксид ванадия	-	0,002	0,5	- "-	1
Пыль неорганическая, содержащая оксид кремния - более 70 % - 70-20 % (шамот, цемент, пыль цементного производства – глина, глинистый сланец, песок и др.) - менее 20 % (доломит, пыль цементного производства - известняк, мел, огарки, боксит и др.)	0,15	0,05			3
	0,3	0,1		- "-	3
	0,5	0,15			3
Пыль нетоксичная	0,5	0,15	10,0	- "-	3
Ртуть металлическая	-	0,0003	0,01	- "-	1
Сероводород	0,008	0,008	10,0	рефлекторный	2
Серовуглерод	0,03	0,005		резорбтивный	2
Серы диоксид	0,5	0,05	10,0	рефлекторно-резорбтивный	3
Серная кислота	0,3	0,1		- "-	2
Углерода оксид	5,0	3,0	20,0	резорбтивный	4
Угольная зола	0,05	0,02		- "-	2

теплоэлектростан-ций					
Фенол	0,01	0,003	0,3	рефлекторно-резорбтивный	2
Формальдегид	0,035	0,003		- "-	2
Хлор	0,1	0,03		- "-	2
Этанол	5,0	-	-	рефлекторный	4

Таблица 2 – Вещества, обладающие эффектом суммации при совместном присутствии в атмосферном воздухе.

1	Аммиак и сероводород
2	Аммиак, сероводород, формальдегид
3	Аммиак, формальдегид
4	Азота диоксид и оксид, мазутная зола, серы диоксид
5	Азота диоксид, гексан, углерода оксид, формальдегид
6	Азота диоксид, гексен, серы диоксид, углерода оксид
7	Азота диоксид, серы диоксид
8	Азота диоксид, серы диоксид, углерода оксид, фенол
9	Ацетон, фенол
10	Ацетон, фурфурол, формальдегид и фенол
11	Аэрозоли пятиокиси ванадия и окислов марганца
12	Аэрозоли пятиокиси ванадия и диоксид серы
13	Аэрозоли пятиокиси ванадия и трехокиси хрома
14	Озон, двуокись азота и формальдегид
15	Свинца оксид, серы диоксид
16	Сероводород, формальдегид
17	Серноокислые медь, кобальт, никель, серы диоксид
18	Серы диоксид, кислота серная
19	Серы диоксид, никель металлический
20	Серы диоксид, сероводород
21	Серы диоксид, углерода оксид, фенол и пыль конверторного производства
22	Серы диоксид, фенол
23	Серы диоксид, фтористый водород
24	Серы диоксид и трехокись серы, аммиак и окислы азота
25	Сильные минеральные кислоты (серная, соляная и азотная)
26	Углерода оксид и пыль цементного производства
27	Уксусная кислота, фенол, этилацетат
28	Фурфурол, метиловый и этиловый спирты
29	Циклогексан и бензол
30	Этилен, пропилен, бутилен и амилен

Таблица 3 – Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воде водных объектов (в.о.).

Наименование загрязняющего вещества	В.о., используемые для нужд населения		В.о., используемые для рыбохозяйственных нужд	
	ПДК, мг/л	ЛПВ	ПДК, мг/л	ЛПВ
Нефтепродукты	0,1	органолептический	0,05	рыбохозяйственный
Фенол	0,001	органолептический	0,001	рыбохозяйственный
ПАВ	0,5	органолептический	0,5	токсикологический
Медь	1,0	органолептический	0,01	токсикологический
Железо	0,3	органолептический	0,1	токсикологический

Марганец	0,1	органолептический	0,01	токсикологический
Кобальт	1,0	токсикологический	0,01	токсикологический
Никель	0,1	токсикологический	0,05	токсикологический
Свинец	0,03	токсикологический	0,1	токсикологический
Формальдегид	0,05	токсикологический	0,1	токсикологический
Азот аммиака	2,0	санитарный	0,05	токсикологический
Азот нитратов	45	санитарно-токсикологический	9,1	санитарный
Азот нитритов	3,3	санитарно-токсикологический	0,02	токсикологический
Кадмий	0,001	санитарно-токсикологический	0,005	токсикологический
Метанол	3,0	санитарно-токсикологический	0,1	токсикологический
Цинк	1,0	санитарный	0,01	токсикологический

Таблица 4 – Методы анализа и их краткая характеристика

Метод	Образец	Оборудование, приборы	Относительная селективность	Продолжительность определения, часах	Предел обнаружения, %	Точность анализа, %	Определяемые компоненты
Гравиметрия	Т, Ж, Г	Стандартное лабораторное	Хорошая	1-2	0,1-1 г 1-10 мкг	0,005-0,01 0,1	Основные компоненты
Титрование	Т, Ж, Г	То же	То же	0,25-0,5*	10^{-2} - 10^{-5} моль/л	0,01-0,1	Основные и полумикрокомпоненты
Спектрофотометрия в видимой части	Т, Г	Колориметр, спектрофотометр	Удовлетворительная	0,5-1,0*	10^{-7} - 10^{-2} $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5}		Полумикро- и микрокомпоненты (следы металлов)
Ультрафиолетовая спектрофотометрия	Т, Ж, Г	УФ-спектрофотометр	То же	0,5-1,0*	10^{-7} - 10^{-2} $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5}	1-5 5-10 (0,1)*	Полумикро- и микрокомпоненты для хромофоров и органических соединений
Пламенная эмиссионная спектроскопия (ПЭС)	Т, Ж	Пламенный фотометр и спектрофотометр	Хорошая	0,25-0,5*	10^{-5} - 10^{-3} 10^{-7} - 10^{-5}	0,5-3 5-10	Микрокомпоненты для щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов
Атомно-	Т, Ж	АА-	Прекрас	0,25-0,5*	10^{-5} - 10^{-3}	0,5-3	Микрокомпон

абсорбционная спектроскопия (ААС)		спектрофотометр	ная		$10^{-7}-10^{-5}$	5-10	енты для переходных и некоторых полуметаллов
Спектрофлуориметрия	Т, Ж	Регистрирующий спектрофлуориметр	Хорошая	0,5-1,0	$10^{-7}-10^{-3}$	0,5-10	Микрокомпоненты для органических и неорганических примесей
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	Т, Ж	РФ-спектрометр	То же	0,25-0,5	$10^{-3}-10^{-2}$ $10^{-5}-10^{-3}$ 10^{-7*}	1-2 3 5	Микрокомпоненты (следы металлов: Ag, Bi, Cd, Fe, In, Pb, Sb, Sn, Zn), полумикрокомпоненты в почвах
Инфракрасная спектроскопия	Т, Ж, Г	ИК-спектрометр	Удовлетворительная	0,5-2,0	Основной компонент $10^{-3}-10^{-2}$	5 5-10	Основные и микрокомпоненты; газы и органические вещества
Газовая хроматография	Ж, Г	Газовый хроматограф	То же	0,25 – 0,5	Основной компонент 1-2 0,1-1 0,01-0,1 $10^{-3}-10^{-2}$ 10^{-3}	0,1 0,2-0,5 0,5-1,0 1-5 5-10 10	От основных до микрокомпонентов; органические и металлоорганические соединения
Жидкостная хроматография	Т, Ж	Жидкостный хроматограф под высоким давлением	Хорошая	0,5-1	$10^{-7}-10^{-4}$	2-20	Микрокомпоненты в основном для органических веществ
Полярография	Ж	Многофункциональный полярограф	То же	0,25-0,5	$10^{-3}-10^{-2}$ $10^{-5}-10^{-3}$	1-2 3	Полумикро- и микрокомпоненты; органические вещества и многие элементы
Радиометрия	Г, Ж, Т		То же	$10^{-8}-10^{-3}$	1-2	Следы элементов и органических соединений	

Таблица 5 - Коэффициенты Стьюдента для различных чисел степеней свободы f и значений доверительной вероятности P .

f	$P = 0.90$	$P = 0.95$	$P = 0.99$
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.93
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.37	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
11	1.80	2.20	3.11
12	1.78	2.18	3.06
13	1.77	2.16	3.01
14	1.76	2.15	2.98
15	1.75	2.13	2.95
16	1.75	2.12	2.92
17	1.74	2.11	2.90
18	1.73	2.10	2.88
19	1.73	2.09	2.86
20	1.73	2.09	2.85
30	1.70	2.04	2.75
40	1.68	2.02	2.71
60	1.67	2.00	2.66
∞	1.65	1.96	2.58

Таблица 6 - Наиболее характерные линии в спектре некоторых почв.

Элемент, соединение	Область спектра, нм	Описание спектральных линий при наблюдении их в почвенном анализе
Fe	215,85–216,00	Группа из шести близко расположенных линий
Fe	225,95–226,09	Группа из семи близко расположенных линий
Fe	233,80–234,83	Группа из пяти линий
C	247,86	Очень сильная линия углерода
Si	250,69–252,98	Группа из шести очень интенсивных линий (в почве) и среднеинтенсивных (в растениях)
Fe	259,84–259,96	Две интенсивные линии
Al	265,25–266,04	Две интенсивные линии
Mg	277,67–278,30	Группа из пяти характерных равностоящих линий
Mg	285,21–288,16	Две очень интенсивные линии
Fe	300,61–302,10	Характерная группа из пяти линий
Al	308,22–309,27	Очень интенсивный дублет, причем вторая линия более интенсивная
Fe	309,99–310,07	Группа из четырех линий, сливающихся в одну сильную
Ca	315,88–318,13	Три линии
Fe	321,0–322,2	Очень характерная интенсивная группа линий
Na	330,23	Очень интенсивная линия в растениях и средней интенсивности в почвах

Fe	330,59-330,73	Группа из трех линий сливающихся в одну интенсивную линию
Fe	342,50-342,70	Характерная группа линий
CN	350,0-359,0 380,0-387,0 410,0-420,0	Три очень темные молекулярные полосы циана
Fe	452,52-453,17	Группа линий, выделяющихся на бедном линиями участке спектра
CaO	547,30	Кант молекулярной полосы
Fe	639,35-643,09	Группа из пяти равностоящих интенсивных линий на бедном линиями участке спектра

Таблица 7 – Основные узлы аппаратуры.

Узел аппаратуры	ОБЛАСТЬ СПЕКТРА		
	УФ	Видимая	ИК
Источник излучения	Водородная лампа	Лампа накаливания с вольфрамовой нитью	Глобар – стержень из карбида кремния, нагретый до 1500°C Лампа Нернста – стержень из оксидов циркония и иттрия, нагретый до 1500°C
Монохроматор	Кварцевая лампа	Светофильтр, стеклянная призма	Призмы, изготовленные из хлорида натрия, фторида лития, бромида калия
	Дифракционные решетки		
Приемники излучения	Фотоэлементы, фотоумножители		Термоэлементы, болометр
Материал кюветы	Кварц	Стекло	Тот же, что для монохроматора

Глоссарий

Аналитические или **последние линии** - исчезают последними в эмиссионном спектре элемента при уменьшении его концентрации в определяемой пробе.

Аналитический сигнал – это величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента.

Абсолютная погрешность измерения - разность между значением измерения, найденным по номинальной статической характеристике средства измерения, и действительным значением величины.

Аспиратор - устройство для отбора и измерения объема (расхода) проб газа для последующего анализа.

Бесконтактный метод измерения – чувствительный элемент прибора не приводят в контакт с объектом измерения (акустические, радиолокационные приборы и др.).

Болометр является разновидностью термических детекторов, представляет собой миниатюрный термометр сопротивления с крошечным кусочком платиновой проволоки или термистором в качестве чувствительного элемента.

Верхним пределом обнаружения c_B или верхней границей называется наибольшее значение определяемого содержания.

Воспроизводимость результатов измерений/ метода - повторяемость (в пределах установленной погрешности) одной и той же величины, полученной в разных местах, разными методами, средствами и операторами, в разное время, но приведенных к одним и тем же условиям измерений.

Вредное вещество - вещество, которое при контакте с организмом человека может вызвать профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами, как в процессе воздействия вещества, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений. Следствием действия вредных веществ на организм могут быть анатомические повреждения, постоянные или временные расстройства и комбинированные последствия. Многие сильнодействующие вредные вещества вызывают в организме расстройство нормальной физиологической деятельности без заметных анатомических повреждений, воздействий на работу нервной и сердечно-сосудистой систем, на общий обмен веществ и т. п.

Газоопределитель - разновидность газоанализатора, представляющая собой средство измерений в виде комплекта, включающего индикаторные трубки и устройство пробоотбора (аспиратор).

Градуировка - процесс нанесения отметок на шкалы средств измерений, а также определение значений измеряемой величины, соответствующих уже нанесенным отметкам, для составления градуировочных кривых или таблиц. В случае индикаторных трубок

индивидуальную градуировку шкал проводят для каждой партии трубок, т. к. характер изменения систематической погрешности в диапазоне измерения случайным образом меняется от партии к партии. При индивидуальной градуировке систематическая погрешность уменьшается во всем диапазоне измерения.

Градуировочный график - графическое выражение зависимости аналитического сигнала от концентрации (или количества) вредного вещества.

Государственный реестр средств измерений РФ - книга и (или) электронный журнал, содержащий сведения об объектах, участниках работ и документах в области сертификации с целью их учета, а также для организации системного информационного обслуживания. Средства измерений утвержденного типа подлежат регистрации в Государственном реестре.

Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ) - нормативно-правовая основа метрологического обеспечения научной и практической деятельности в части оценки и обеспечения точности измерений. ГСИ представляет собой комплекс нормативно-технических документов, устанавливающих единую номенклатуру, способы представления и оценки метрологических характеристик средств измерений, правила стандартизации и аттестации выполнения измерений, оформления их результатов, требования к проведению государственных испытаний, поверки и экспертизы средств измерений.

Государственная система стандартизации (ГСС) - система, объединяющая и упорядочивающая работы по стандартизации в масштабе всей страны, на всех уровнях производства и управления на основе комплекса государственных стандартов. ГСС включает в себя стандарты, содержащие совокупность взаимосвязанных правил и положений, определяющих основные понятия, цели и задачи стандартизации; организацию и методику планирования и проведения работ по стандартизации; порядок разработки, внедрения и обращения стандартов и других нормативно-технических документов по стандартизации; порядок внесения в них изменений; контроль за внедрением и соблюдением стандартов; правила построения, изложения, оформления и содержания стандартов и др.

Государственные стандартные образцы (ГСО) - разновидность стандартных образцов состава вещества, находящихся в газообразном состоянии, представляющих собой меру концентрации.

Государственные стандарты - основные нормативно-технические документы государственной системы обеспечения единства измерений. На основе этих базовых стандартов разрабатываются нормативно-технические документы, конкретизирующие общие требования базовых стандартов к различным производствам, областям измерений и методикам выполнения измерений. Действительное значение физической величины - значение физической величины, найденное экспериментально и настолько

приближающееся к истинному, что для данной цели оно может быть использовано вместо него. В соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых средах парогазовые смеси (ПГС) выполняют функции рабочих эталонов.

Диапазон определяемых содержаний – область значений определяемых содержаний, предусмотренных данной методикой.

Диффузионные трубки - пассивные измерительные системы с прямой индикацией, не нуждающиеся в аспираторе, действие которых основано на диффузии молекул загрязнителя из воздуха. Молекулы вещества-загрязнителя сами попадают в трубку за счет отличия в концентрации между окружающим воздухом и внутренней частью трубки. Диффузионные трубки предназначены для долговременных измерений, используются с держателем, который крепится к одежде (воротнику рубашки, карману и т.п.).

Дозиметрическая индикаторная трубка - трубка для долговременных измерений концентраций, усредненных по времени. Эти активные трубки для долговременных измерений используются с насосом с постоянным расходом, с соответствующими характеристиками потока. Трубки разрабатывают для измерений с максимальной продолжительностью 2-8 часов. Концентрацию измеряемого вещества указывают в абсолютных единицах (микролитрах). По завершении измерения показания шкалы преобразуются в среднюю концентрацию.

Дополнительная погрешность - составляющая погрешности измерений, вызванная изменением влияющих величин (внешних воздействующих факторов и неопределяемых компонентов) в пределах рабочих областей значений.

Единство измерений – состояние измерений, при котором его результаты выражены в узаконенных единицах и погрешности его не выходят за установленные границы с заданной вероятностью.

Измерение - совокупность действий (операций), результатом которых является получение количественной (полуколичественной) характеристики состава или свойства вещества.

Измерительный комплект (ИК) - портативный комплект для измерений концентраций химического вещества (или нескольких веществ) согласно действующим руководящим документам (РД, ПНД Ф, МВИ, МУ и т. п.). В состав ИК входят предусмотренные методикой специальное оборудование и принадлежности, а также расходные материалы на 100 анализов и документация, регламентирующая выполнение химического анализа. ИК применяются обычно в лабораторных условиях в комплексе с типовым оборудованием и приборами, предусмотренными РД (аналитические весы, фотоколориметры, хроматографы, наборы стандартной посуды и т.п.).

Индикаторная трубка (ИТ) - измерительный преобразователь, представляющий собой трубку из оптически прозрачного материала, заполненную индикаторным порошком, изменяющим оптические свойства под действием проникающих внутрь трубки веществ.

Индикаторный порошок - наполнитель индикаторной трубки, представляющий собой зерненный сорбент, приготовленный по соответствующему регламенту.

Индикаторный (рабочий) электрод. Электрод принято называть рабочим, если происходящие на его поверхности контролируемые процессы приводят к заметному изменению состава и свойства раствора в электролизере. Изготавливаются из ртути, платины, золота, серебра, их сплавов, реже из других металлов, стеклоуглерода.

Качество окружающей природной среды это такое состояние ее экологических систем, при котором постоянно и неизменно обеспечивается процесс обмена веществ, энергии и информации между природой и человеком, а также происходит беспрепятственное воспроизводство и обеспечение жизнь.

Колебательные спектры – спектры, полученные в результате колебаний атомов в молекуле без ее разрушения. Колебательными инфракрасными спектрами обладают только те молекулы, у которых при колебании происходит изменение электрического дипольного момента.

Контактный метод измерения – чувствительный элемент прибора приводят в контакт с объектом измерения (температура, электрохимические установки, хроматограф и др.).

Косвенное измерение - нахождение измеряемой величины расчетным путем из других результатов измерений. Примером косвенно измеряемой величины может служить среднее значение \bar{x} из серии результатов измерений. Все результаты химического анализа, т.е. экспериментально находимые значения содержаний определяемого компонента, также являются косвенно измеряемыми величинами. Определение концентрации или массы компонента по функциональной зависимости величины аналитического сигнала от содержания анализируемого вещества так же является косвенным измерением.

Методика выполнения измерений (МВИ) представляет собой совокупность операций и правил, применяемых при контроле загрязнения окружающей среды, аттестованных или стандартизованных в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с известной погрешностью.

МВИ разработаны для контроля всевозможных параметров и загрязнений окружающей среды с применением специализированного оборудования, определенных средств измерения, реагентов и т.д.

Любая МВИ включает следующие операции: 1) отбор и хранение представительной пробы; 2) пробоподготовка; 3) непосредственно определение; 4) расчеты и предоставление результатов.

Методика измерения концентраций вредных веществ - подробное описание средств измерений, условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики точности.

Метрологические характеристики средства измерений - технические характеристики, описывающие те свойства средств измерений, которые

необходимы для выполнения ими их функционального назначения и оказывают влияние на результаты и на погрешности измерений.

Модельное вещество - вещество, применяемое при определении статической функции преобразования и поверке индикаторных трубок для определения суммарной концентрации смеси веществ или концентрации нестабильного в нормальных условиях вещества. В качестве модельного вещества газовой смеси выбирают вещество, содержащееся в наибольшем количестве или дающее максимальный индикационный эффект при прочих равных условиях.

Неопределяемый компонент - вещество, присутствие которого в анализируемой газовой смеси может вносить дополнительную погрешность в измерения индикаторной трубки.

Нижний предел обнаружения c_H или нижней границей – называется наименьшее значение определяемого содержания.

Нормальные условия применения средств измерений - такие условия измерений, при которых влияющие на процесс измерения величины (температура, влажность и т.д.) находятся в нормальной для данных средств измерений области значений, где их влиянием на метрологические характеристики можно пренебречь. Нормальные области значений влияющих величин указываются в стандартах или технических условиях на средства измерений данного вида в форме номиналов с нормированными отклонениями, например температура должна составлять $20 \pm 2^\circ\text{C}$, или в форме интервалов значений (влажность 30-80%).

Нормируемая метрологическая характеристика - метрологическая характеристика средства измерений, устанавливаемая нормативно-техническими документами.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) - ориентировочное допустимое значение концентрации вещества, устанавливаемое на основе фактических (экспериментальных) данных либо расчетными методами для тех веществ, для которых не установлена ПДК. ОБУВ устанавливается на срок 3 года и применяется для условий опытных и полужаводских установок на период, предшествующий проектированию производства. ОБУВ должны пересматриваться через 3 года после их утверждения или заменяться значениями ПДК.

Осаждение – выделение осадка из гомогенного раствора.

Основная погрешность - суммарная погрешность средств измерений в нормальных условиях эксплуатации. Нормируется заданием предела допускаемого значения, т. е. того наибольшего значения, при котором средство измерений еще может быть признано годным к применению.

ПДК_{м.р.} ($\text{мг}/\text{м}^3$) – предельно допустимая максимально разовая концентрация вещества в воздухе населенных мест, при вдыхании которой в течение 20 минут не должны возникать рефлекторные реакции в организме человека.

ПДК_{с.с.} ($\text{мг}/\text{м}^3$) – предельно допустимая среднесуточная концентрация загрязняющего вещества в воздухе населенных мест, которая не должна

оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при неограниченно продолжительном вдыхании.

ПДК_{р.з.} (мг/м³) – предельно допустимая концентрация веществ в воздухе рабочей зоны, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в пределах 8 часов или другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа не должна вызывать в состоянии здоровья настоящего и последующего поколений заболеваний или отклонений, обнаруживаемых современными методами исследования. Рабочей зоной считается пространство до 2 м высотой, где размещается место постоянного или временного пребывания работающих.

Поверка средств измерений - установление пригодности средства измерений к применению на основании экспериментально определяемых метрологических характеристик и контроля их соответствия установленным требованиям, выполняемое органами Государственной метрологической службы (другими уполномоченными органами, организациями). Положительные результаты поверки подтверждаются оттиском клейма поверителя или свидетельством о поверке, отрицательные - «Извещением о непригодности», а при повторной поверке гашением оттиска поверительного клейма или аннулированием «Свидетельства о поверке».

Погрешности при измерениях - любые неточности, которые могут повлиять на правильность результатов измерений. Причинами возникновения погрешностей являются: несовершенство методов измерений, технических средств, применяемых при измерениях, и органов чувств наблюдателя. В отдельную группу следует объединить причины, связанные с влиянием условий проведения измерений.

Погрешность измерения – отклонение результатов измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность средства измерений - разность между показанием средства измерений и истинным значением измеряемой физической величины. Погрешности средств измерений подразделяются: по характеру проявления - на систематические и случайные; по способу выражения - на абсолютные, относительные и приведенные; по отношению к условиям применения - на основные и дополнительные; по изменяемости измеряемой величины - на динамические и статические.

Полевые условия. Под полевыми условиями понимают определения, производимые непосредственно в месте отбора проб при отсутствии коммуникаций и специально оборудованных лабораторий.

Пределом обнаружения $c_{min P}$ называют наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью P (обычно $P = 0,95$). Предел обнаружения c_{min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{min} , значимо превышающему сигнал фона y_0 .

Приземный слой атмосферы считают 1,5-2,0 м от поверхности земли.

Проба воздуха - объем воздуха, отобранный для измерения концентраций вредных веществ.

Прямое измерение – искомая величина находится непосредственно из опытных данных.

Рабочие условия применения средств измерений - условия измерений, характеризуемые экстремальными значениями измеряемой и влияющих величин, которые средство измерений может выдержать без разрушений и ухудшения его метрологических характеристик. В этих пределах метрологические характеристики существенно зависят от влияющих величин, однако их изменения нормируются стандартами на средства измерений в форме функций влияния или наибольших допустимых изменений. За пределами рабочей области метрологические характеристики принимают неопределенные значения.

Репрезентативной (от англ. representative – представительный, показательный) считается такая проба, которая в максимальной степени характеризует качество воды по данному показателю, является типичной и не искаженной вследствие концентрационных и др. факторов.

Санитарные правила, нормы и гигиенические нормативы (СанПин) - нормативные акты, устанавливающие критерии безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды его обитания и требования к обеспечению благоприятных условий его жизнедеятельности.

Селективность – средство качественного определения степени мешающего влияния сопутствующих веществ на определение данного вещества по данной методике.

Селективность электрода – это его способность различать ионные частицы различного вида, присутствующие в растворе. Потенциал идеально селективного, или специфического, электрода не зависит от концентрации любого иона, присутствующего в растворе, а только от концентрации (активности) того иона относительно которого электрод обладает селективностью (специфичностью).

Систематическая погрешность измерения - составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же физической величины.

Специфичность – предельная селективность, т.е. когда на определение данного вещества не оказывается никакого внешнего воздействия.

Способ внешних стандартов, его называют также способом «обычной» градуировки либо способом «градуировочного графика»

Средство измерения - техническое устройство, предназначенное для измерений и имеющее нормированные метрологические свойства.

Сорбция – концентрирование, поглощение веществ твердыми или жидкими поглотителями – сорбентами.

Стандартные образцы (СО) – это, в соответствии с ГОСТ 8.315-97, средства измерений в виде определенного количества вещества или материала, предназначенные для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации.

Они должны быть внесены в соответствующий раздел Государственного реестра СИ, конкретные экземпляры и СО не должны иметь истекший срок годности. Встречается также понятие гостированный стандартный образец – ГСО. Иными словами СО - это специально приготовленный материал, состав которого надежно установлен и юридически удостоверен, т.е. имеет официальный документ (паспорт, аттестат), выданный уполномоченным органом (системы Госстандарта, отраслевой метрологической службой и т.д.), в котором содержатся данные о его составе.

Сходимость результатов измерений - характеристика качества измерений, отражающая близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных повторно одними и теми же средствами, одним и тем же методом, в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью.

Термистор представляет собой сопротивление, изготовленное путем спекания нескольких оксидов металлов; он обладает в пять раз большим, чем у платины, температурным коэффициентом.

Термопара относится к термическим детекторам, т.е. реагирующим на изменение температуры. Изготавливают из двух кусочков золотой фольги, один из которых зачернен. На их обратную сторону приваривают стыки проволочек из двух разных металлов.

Тест-система - наиболее простые средства сигнального или полуколичественного химического анализа, представляющие собой товарную форму продукции с комплексом потребительских свойств, сочетающих в себе максимальные экспрессность анализа, простоту применения, наглядность результата, доходчивость и лаконичность инструкции. Тест-системы применяются как самостоятельно, так и в составе более сложных портативных и лабораторных методов и средств (тест-комплектов, комплектов-лабораторий, измерительных комплектов).

Технические условия (ТУ) - нормативно-технический документ, устанавливающий комплекс требований к конкретным типам (маркам, артикулам) продукции. Технические условия являются неотъемлемой частью комплекта технической документации на продукцию, на которую они распространяются.

Токсичность - свойство веществ оказывать неблагоприятное (токсическое) воздействие на организм, имеющее количественные (ПДК, летальная доза и др) и качественные (симптомы заболевания) характеристики.

Точность средства измерений - характеристика качества средства измерений, отражающая близость его погрешности к нулю. Считается, что чем меньше погрешность, тем точнее средство измерений.

Точность (accuracy, precisism) химического анализа - мера общей его ошибки. Это характеристика результатов анализа, отражающая степень их близости к истинным значениям анализируемых содержаний веществ и влияния на результаты ошибок метода определения. Чем меньше результат определения отклоняется от истинного значения величины, т.е. чем меньше

его погрешность, тем выше точность, независимо от того, является ли погрешность систематической или случайной или содержит и ту, и другую составляющую.

Устройство пробоподготовки - техническое средство, используемое для приведения пробы анализируемой среды к условиям измерения индикаторной трубкой.

Утверждение типа средств измерений - вид государственного метрологического контроля. Проводится Госстандартом России (или метрологическими центрами Госстандарта России, аккредитованными им в качестве ГЦИ СИ) в целях обеспечения единства измерений в стране.

Хемосорбция - поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (**хемосорбента**) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента.

Цена деления шкалы - характеристика шкальных измерительных приборов, то изменение измеряемой величины, которому соответствует перемещение указателя на одно деление шкалы. Если изменение измеряемой величины постоянно в каждой точке диапазона измерения, то шкала называется равномерной. При неравномерной шкале нормируется наименьшая цена деления шкалы измерительных приборов.

Чувствительность метода (методики) распространяется на различные характеристики, применяемые для количественной оценки возможности нахождения минимального содержания компонента. Характеризуется *коэффициентом чувствительности S* который является коэффициентом пропорциональности, функционально связывающий свойство системы (масса, объем и т.д.) с концентрацией определяемого компонента ($S=y/c$). Чувствительность метода зависит от чувствительности реакции, положенной в основу определения, а также от стадий приготовления анализируемой пробы, влияния мешающих компонентов, способов концентрирования, аппаратурного оформления метода и др.

Чувствительность средств измерений - свойство, определяемое отношением изменения выходного сигнала этого средства к вызывающему его изменению измеряемой величины. Различают: абсолютную чувствительность (отношение изменения выходного сигнала к абсолютному изменению измеряемой величины) и относительную чувствительность (отношение изменения выходного сигнала к относительному изменению измеряемой величины).

Фильтрация – процесс продвижения жидкости или газа через пористую среду, сопровождающийся отделением твердых частиц.

Флотация – метод концентрирования и разделения смесей твердых веществ, основанный на различии в смачиваемости.

Фотоэлемент – это устройство, преобразующее световую энергию в электрическую.

Фотоумножитель является усовершенствованной моделью фотоэлемента, он усиливает преобразованную электрическую энергию в

несколько раз, что повышает чувствительность прибора и облегчает регистрацию аналитического сигнала.

Шкала измерений - способ выражения статической характеристики преобразования. Представляет собой часть отсчетного устройства средства измерений в виде упорядоченного ряда отметок, соответствующего последовательному ряду значений величины, вместе со связанной с ним нумерацией. Шкалы средств измерений различаются в зависимости от способа нанесения отметок (равномерные и неравномерные). Шкалы измерений колористических индикаторных трубок наносят на трубку или прилагают отдельно (на этикетке).

Экспрессность анализа - качество метода или средства анализа получать информацию быстро, в течение нескольких минут (десятков минут) или еще быстрее.

Экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями с преобладанием в одной из них.

Электродная система включает индикаторный или рабочий электрод, на котором при определенных потенциалах происходят процессы окисления, восстановления и адсорбции; электрод сравнения, относительно которого устанавливают поляризующее напряжение на индикаторном электроде; вспомогательный электрод, служащий для создания токовой цепи ячейки.

Электролизер представляет собой сосуд из стекла, кварца или пластмассы в который помещают анализируемый раствор и вводят два или три электрода, один из которых является электродом сравнения, а другой индикаторный.

Электрод индикаторный (измерительный электрод) – его потенциал изменяется в процессе проведения замеров.

Электрод сравнения имеет неизменный потенциал на протяжении всего времени анализа.