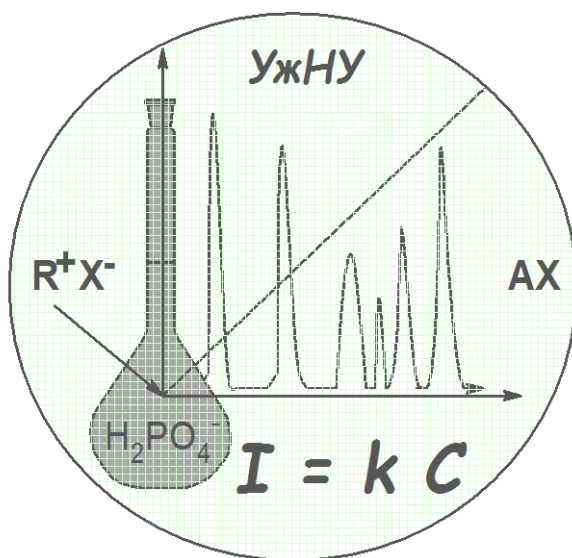


**ДВНЗ „Ужгородський національний університет”**

**Кафедра аналітичної хімії**

## **ПРАКТИКУМ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

### **Інструментальні методи аналізу**



**Ужгород-2014**

Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу. [для студ. вищ. навч. закл.] / Студеняк Я.І., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Фершал М.В., Базель Я.Р - Ужгород, 2014.- 129 с.

У практикумі приведено короткі теоретичні відомості про поширені інструментальні (фізико-хімічні) методи хімічного аналізу, методики їх застосування в аналізі деяких об'єктів, правила роботи в лабораторіях інструментальних методів аналізу, рекомендації щодо обробки експериментальних даних, програма та структура курсу «Аналітична хімія» (друга частина), контрольні питання і задачі.

Для самостійної роботи студентів хімічного факультету університету.

### **Рецензенти:**

завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки, к.х.н., професор Кормош Ж.О.

професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища ДВНЗ Ужгородський національний університет, д.х.н., доц. Сухарев С.М.

Затверджено методичною комісією хімічного факультету та Радою хімічного факультету, протокол № 6 від 5 червня 2014 р.

© Студеняк Я.І., Воронич О.Г.,  
Сухарева О.Ю., Фершал М.В.,  
Базель Я.Р

## Вступ

Практикум з аналітичної хімії призначений для самостійної підготовки студентів до виконання лабораторних робіт з курсу аналітичної хімії – інструментальних (фізико-хімічних) методів аналізу.

В посібнику приведено короткі теоретичні відомості вибраних методів аналізу, опис лабораторних робіт, обладнання та основних методичних матеріалів, що стосуються другої частини курсу „Аналітична хімія” – інструментальних методів аналізу, яку студенти II курсу хімічного факультету вивчають у 4 семестрі навчання. Основна частка лабораторних робіт стосується застосування поширених класичних інструментальних методів аналізу. Крім опису лабораторних робіт приведено контрольні питання до колоквиумів, задачі до практичних занять та схема кредитно-модульної оцінки знань студентів. В посібнику міститься дещо більше від запланованого число робіт, що розраховано на їх індивідуальний вибір.

## Перелік умовних скорочень

Скорочення	Розшифрування скорочення
ААС	Атомно-абсорбційна спектроскопія
ААС-ЕТА	Атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічним атомізатором
ААС-ПА	Атомно-абсорбційна спектроскопія з полум'яним атомізатором
АЕС	Атомно-емісійна спектроскопія
АЕС-ІЗП	Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-збудженою плазмою
ВА	Вольтамперометрія
ВЕТТ	Висота еквівалентна одній теоретичній тарілці
ВЕКЕ	Високоєфективний капілярний електрофорез
ДІП	Диференційно-імпульсна полярографія
ЕТА	Електротермічний атомізатор
ЕРС	Електрорушійна сила
КР	Комбінаційне розсіювання (спектроскопія Рамана)
ІЧ	Інфрачервоне (випромінювання, спектроскопія,...)
ІМА	Інструментальні методи аналізу
ІСЕ	Іон-селективний електрод
МВ	Межа виявлення
МС	Мас-спектрометрія
ПМР	Протонний магнітний резонанс (спектроскопія, ( $^1\text{H}$ ЯМР))
ПІА	Протічно-інжекційний аналіз
РКЕ	Ртутний крапельний електрод
РФС	Рентген-флюорисцентна спектроскопія
РФА	Рентгено-фазовий аналіз
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
УФ	Ультрафіолетове (випромінювання, спектроскопія)
ФЕП	Фото-електронний помножувач
ЯМР	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

## Мета навчальної дисципліни

### « Аналітична хімія. Інструментальні методи аналізу »

Засвоєння основних понять аналітичної хімії, різновидів аналізу і тактики його проведення при використанні інструментальних методів, а також основних аналітичних, метрологічних характеристик методів і методик та методології їх оцінки, теоретичних основ і практики застосування інструментальних методів аналізу із числа електрохімічних, спектроскопічних, радіометричних, хроматографічних, та інших, в т.ч., гібридних та комбінованих методів аналізу. Набуття навичок практичної роботи з аналізу речовин та матеріалів, засвоєння основних способів одержання інформації про хімічний склад. Ознайомлення із сучасними інструментальними методами якісного та кількісного хімічного аналізу.

### Кваліфікаційні вимоги до знань, умінь та навичок:

#### Студент повинен:

**а) знати:** Основні принципи та можливості застосування на практиці поширених інструментальних методів хімічного аналізу. Основи аналітичної хімії – методологію проведення аналізу – основні етапи аналізу, способи вимірювання аналітичного сигналу та вплив на сигнал різних факторів: природи та концентрації аналіту, сторонніх компонентів, режимів роботи апаратури, тощо. Важливіші хіміко-аналітичні, метрологічні та експлуатаційні характеристики поширених інструментальних методів аналізу. Принципи методик визначення аналітів органічної та неорганічної природи, а також деяких фізико-хімічних інтегральних показників об'єктів аналізу.

**б) вміти:** Використовувати поширені інструментальні методи для вирішення конкретних завдань хімічного аналізу. Вибирати при аналізі реальних об'єктів найбільш придатні із доступних інструментальних методів. Проводити відбір проб, їх підготовку до аналізу вибраним методом, вимірювання аналітичного сигналу, стандартизацію вимірювань та обробку результатів аналізу з їх критичним оцінюванням.

### Структура курсу

<b>Курс: II, семестр: 4</b>	Кількість кредитів ECTS: 7,0 Модулів/(змістових модулів): 2/10 (включаючи навчальну і науково-практичну роботу, які супроводжуються самостійною). Загальна кількість кредитів: 7,0. Загальна кількість годин: 252 год.
<b>Напрямок, освітньо-кваліфікаційний рівень</b>	Напрямок підготовки: 0401 – Природничі науки Спеціальність: 6.040101 – Хімія.
<b>Характеристики навчальної дисципліни</b>	Нормативна, II курс. Аудиторна, активна навчальна діяльність (лекції, практичні, лабораторні, консультативні заняття та ін.): 154 год.
	Самостійна навчальна і наукова діяльність (пошук та обробка літератури, розв'язування задач): 98 год.
	Вид контролю: 4 семестр – екзамен

### Структура організації навчального процесу

№ зміст. модуля	Тематика змістових модулів.	№ лаб. заняття
<b>Методологія хімічного аналізу та електрохімічні методи</b>		
<b>1</b>	Методологія інструментальних методів аналізу (процес аналізу)	1-20
<b>2</b>	Потенціометрія. Хімічні сенсори	2,3,4
<b>3</b>	Вольтамперометрія (Полярографія)	5, 6
<b>4</b>	Кулонометрія, кондуктометрія та електрофорез	7, 8
<b>Спектриметричні та гібридні методи аналізу</b>		
<b>5</b>	Методи молекулярної спектроскопії. Спектрофотометричний метод аналізу. Фотометрія.	11, 12
<b>6</b>	Люмінесцентні методи аналізу. Флюориметрія та рентгенфлюорисцентний аналіз	13,
<b>7</b>	Методи атомної спектроскопії. АЕС та ААС	14, 15
<b>8</b>	Хроматографія. (ГХ та ТШХ)	17, 18, 19
<b>9</b>	Кінетичні та автоматизовані методи аналізу	9,10
<b>10</b>	Ядерні та ізотопні методи (Радіометрія, ЯМР та мас-спектриметрія)	16

### Зміст самостійної та індивідуальної роботи

№	Зміст	Кількість годин
1	Історія розвитку інструментальних методів аналізу	8
2	Основні методи розділення та концентрування	6
3	Електрогравіметрія: принцип та використання	4
4.	Основи кондуктометрії, високочастотне титрування	6
5	Стандартний водневий, хінгдронний, сурм'яний електроди	2
6.	Хімічні кулонометри та автоматичні кулонометричні аналізатори	6
7.	Полярографічні максимуми - їх природа та способи усунення	2
8.	Методи кількісного ВА аналізу (градувального графіку, добавок, тощо)	4
9.	Криві амперометричного титрування, амперометричні сенсори	6
10.	Методи кількісного фотометричного аналізу	4
11	Типи сполук, які використовуються у фотометрії	6
12	Використання люмінесценції в хімічному аналізі	6
13	Природа рентгенівського випромінювання. Закон Мозлі. Гальмівне та характеристичне Х-випромінювання.	6
14	Методи ІЧ та КР-спектроскопії в хімічному аналізі	6
15.	Радіометрія – основні принципи та використання.	6
16.	Активіаційний аналіз – принцип, різновиди та використання.	4
17	Методи визначення концентрації в атомно-емісійному спектральному аналізі	4
18	Використання кінетичних методів в хімічному аналізі	6
19	Протічно-інжекційні методи аналізу	6

### Програма лабораторних занять

№	Назва теми	Кі-ть годин
1.1	Правила техніки безпеки в лабораторіях інструментальних методів хімічного аналізу. Підготовка проб до аналізу: «Визначення сульфатів».	8
1.2	<u>Колоквіум №1.</u> <b>«Методологія інструментальних методів хімічного аналізу»</b> . Контрольна робота: «Визначення сульфатів».	8
2.1	Потенціометрія. Контрольні роботи: а) «Визначення кислотності розчинів зі скляним рН-електродом », б) «Іонометричне визначення нітрат-іонів у ґрунтах та солях».	8
2.2	<u>Колоквіум №2:</u> <b>«Потенціометрія»</b> . Контрольна робота: «Визначення феруму (II) методом потенціометричного титрування».	8
3.1	<u>Колоквіум №3.</u> <b>«Кулонометрія, кондуктометрія та електрофорез»</b> . Контрольна робота. «Високочастотне титрування сильної кислоти лугом ». Контрольна робота: «Визначення хлоридів методом кулонометричного титрування».	8
4.1	<u>Колоквіум №4.</u> <b>«Вольтамперометрія (полярографія)»</b> . Контрольна робота: «Якісний полярографічний аналіз суміші іонів »	4
4.2	Контрольна робота: «Диференційно-вольтамперометричне визначення іонів металів» (цинку за методами градувального графіку чи добавок)	8
5.1	<u>Колоквіум №5.</u> <b>«Фотометрія»</b> (Молекулярна спектроскопія). Контрольна робота: «Фотометричне визначення феруму з сульфосаліциловою кислотою».	8
5.2	Контрольна робота: «Спектрофотометричне визначення мангану та хрому в суміші».	4
6.1	<u>Колоквіум №6.</u> <b>«Люмінесценція»</b> . (Флюориметрія та РФА). Контрольна робота: «Флюориметричне визначення флуоресцеїну».	8
7.1	<u>Колоквіум №7.</u> <b>«Методи атомної спектроскопії»</b> . Контрольна робота: «Полум'яно-фотометричне визначення калію та натрію». Ознайомча робота: «Атомно-абсорбційне визначення мікроелементів у мінеральних добривах».	8
8.1	<u>Колоквіум №8.</u> <b>«Хроматографія»</b> . Контрольна робота: «Розділення основних барвників методом тонкошарової хроматографії».	8
8.2	Контрольні роботи: «Якісний ГХ аналіз сумішей розчинників за індексами утримування» та «Кількісний ГХ аналіз суміші води та спиртів методом внутрішнього стандарту »	8
9.1	<u>Колоквіум №9.</u> <b>«Кінетичні та автоматизовані методи»</b> . Контрольна робота: «Кінетично-фотометричне визначення молібдату».	8
10.1	<u>Колоквіум №10.</u> <b>«Ядерні та ізотопні методи аналізу»</b> (Радіометрія, мас- та ЯМР- спектроскопія.) Контрольна робота: «Радіометричне визначення калію в солях за природною радіоактивністю»	4
Всього		108

### Програма практичного курсу

№	Тема	Годин
1	Процес аналізу. Розрахунок концентрації при розбавленні, концентруванні, неповному вилученні. Представлення результатів аналізу та їх статистична обробка.	2
2	Електрохімічні методи. Обробка кривих потенціометричного, амперометричного та кондуктометричного титрування.	2
3	Фотометричний метод аналізу. Атомна та молекулярна спектроскопія.	2
4	Хроматографія.	2
5	Кінетичні методи та радіометрія.	2
6	Сучасні фізичні методи ідентифікації (обробка даних МС, та ЯМР).	2
	Всього	12

### Схема кредитно-модульної оцінки знань студентів

з курсу „Аналітична хімія. Інструментальні методи аналізу”  
для студентів 2 курсу хімічного факультету

№ зміст мод	Тема заняття	Колок - віум	Прак- тичні	Лабор. роботи
	<b>Модуль №3</b>			
1	Методологія інструментальних методів хімічного аналізу	10	5	1×5=5
2	Потенціометричні методи аналізу	10	5	3×5=15
3	Кулонометрія та Кондуктометрія	10	5	2×5=10
4	Вольтамперометричні методи аналізу. Полярографія	10		2×5=10
	<i>Лекторська контрольна робота: «Методологія інструментальних методів та електрохімічні методи хімічного аналізу»</i>		50	

**Сума балів за I-й модуль = 145      40      65      40**

	<b>Модуль №4</b>			
5	Фотометричні методи аналізу	10	5	2×5=10
6	Люмінесцентні методи аналізу	10		5
7	Методи атомної спектроскопії	10		5
8	Хроматографічні методи аналізу	10	5	2×5=10
9	Кінетичні та автоматизовані методи	10		5
10	Ядерні та ізотопні методи аналізу (Радіометрія, МС та ЯМР- спектроскопія)	10	5	5
	<i>Лекторська контрольна робота: «Спектроскопічні та гібридні методи аналізу»</i>		50	
	<i>Науково-дослідна робота, участь в конференції</i>		10*	

**Сума балів за II-й модуль = 165      60      65      40**

**Сума балів за I та II модулі      100      130      80**

\* Додаткові 10 балів

Разом – 310 + 10 балів

Можливі зміни в схемі оцінки знань приводяться на дошці оголошень

### Схема оцінки знань студентів

з курсу „ Аналітична хімія. Інструментальні методи аналізу ”

№ п/п	Вид роботи			Загальна кількість балів
1.	Лабораторні заняття			
	Кількість балів за:			
	а) колоквиум	б) контрольні роботи	в) практичні	
	100	80	30	210
2.	Модульні контрольні роботи №1,2			100
Всього:				<b>310+10</b>

Загальна кількість балів перераховується у %, з врахуванням частки, яка відводиться на іспит (за рішенням кафедри чи ради факультету або Вченої ради університету). Переведення кількості набраних балів в оцінку здійснюється згідно шкали:

#### Шкала оцінювання: національна та ECTS

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка ECTS	Оцінка за національною шкалою	
		для екзамену	для заліку
90 – 100	A	відмінно	зараховано
82-89	B	добре	
74-81	C		
64-73	D	задовільно	
60-63	E		
35-59	FX	незадовільно, з можливістю повторного складання	не зараховано, з можливістю повторного складання
0-34	F	незадовільно, з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	не зараховано, з обов'язковим повторним вивченням дисципліни

За результатами контролю знань студентів можливе виставлення екзаменаційної оцінки (без екзаменів) – «відмінно», « дуже добре», « добре», «задовільно» та «достатньо» . Студент має право підвищити оцінку, складаючи екзамен. Оцінки FX, F виставляються студентам, яким не зараховано хоча б один модуль з дисципліни після завершення її вивчення.

Студенту з оцінкою FX дозволяється скласти підсумковий модульний контроль. У випадку повторного одержання ним незадовільної оцінки, студент має право на повторне складання підсумкового модульного контролю (заліку або екзамену) не більше 2-х разів, згідно затвердженого графіка.

Студенти, які одержали оцінку F після завершення вивчення дисципліни (не виконали навчальну програму хоча б з одного модуля, або не набрали за поточну навчальну діяльність з модуля мінімальну кількість балів), повинні пройти повторне навчання за індивідуальним навчальним планом.



**Програма навчальної дисципліни**  
**Модуль 1**  
**МЕТОДОЛОГІЯ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ**

**1. Методологія інструментальних методів хімічного аналізу**

Завдання, проблеми, особливості аналітичної хімії, роль та місце інструментальних методів у вирішенні проблем аналітичної хімії та інших наук. Класифікація інструментальних методів аналізу. Особливості, переваги та недоліки інструментальних методів у порівнянні з класичними хімічними методами аналізу. Коротка історія розвитку інструментальних методів аналізу. Вимоги до методів аналізу та їх метрологічні характеристики. Чутливість, точність, правильність, відтворюваність, селективність, експресність, інформативність, простота, вартість, автоматизація, стандартизація, комп'ютеризація, продуктивність, локальність, дистанційність, мініатюризація, хемометрика. Хіміко-аналітичні характеристики методик аналізу. Етапи аналітичної роботи. Пробопідготовка. Методи розділення та концентрування. Обробка експериментальних даних. Сучасний стан та перспективи розвитку інструментальних методів аналізу. Роль та місце інструментальних методів хімічного аналізу при вирішенні технологічних, виробничих, наукових проблем та питань охорони навколишнього середовища, експертизи, розвитку інших наук, людської цивілізації.

**2. Потенціометричні методи аналізу**

Теоретичні основи та суть методів потенціометричного аналізу. Рівняння Нернста. Пряма потенціометрія (іонометрія) та потенціометричне титрування. Механізм виникнення електродних потенціалів. Класифікація електродів. Електронообмінні - 1-го роду, 2-го роду, 3-го роду, окисно-відновні. Рівняння, що описують залежність потенціалу електродів від різних факторів. Іонообмінні - іон-селективні мембранні електроди: тверді, рідкі, гомогенні, гетерогенні, скляні, кристалічні, з іонообмінником, з нейтральним переносником. Рівняння Нікольського в описі поведінки іон-селективних електродів. Схема вимірювання потенціалів. Апаратура. Індикаторні електроди та електроди порівняння. Стандартний водневий електрод - конструкція, використання. Конструкція, використання, потенціали хлор-срібного та каломельного електродів. Скляний рН-електрод. Електрод для визначення флуорид-іонів. Пластифіковані мембранні електроди для визначення іонів нітрату, калію, кальцію, амонію. Твердотільні електроди на основі сульфідів та галогенідів срібла. Методи кількісного потенціометричного аналізу. Метод градувального графіка, метод добавок, потенціометричне титрування. Обробка результатів потенціометричного аналізу. Методи обробки кривих титрування. Перша, друга похідна, метод Грана. Області практичного використання потенціометрії. Хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики методів потенціометрії. Переваги, недоліки методів. Перспективи розвитку методів потенціометрії. Споріднені до потенціометрії методи. Потенціометричні датчики - сенсори. Поняття про сенсорну техніку. Класифікація сенсорів. Використання електрохімічних сенсорів. Іон-селективні польові транзистори.

**3. Кулонометрія, кондуктометрія та електрофорез**

Класифікація електрохімічних методів аналізу. Основні закони та поняття електрохімії. Закони електролізу Фарадея. Закономірності, особливості електролізу розчинів та розплавів, ряд напруг. Принципова схема електролізної установки. Внутрішній електроліз.

Приклади використання електролізу в аналізі та технології. Проблеми селективності електровиділення речовин. Напруга розкладу. Перенапруга виділення. Метрологічні характеристики електрогравіметрії. Електропровідність розчинів. Вплив різних факторів на електропровідність розчинів. Рухливість іонів. Закон Кольрауша. Числа переносу. Питома, еквівалентна електропровідність та опір. Обладнання для проведення кондуктометричних визначень. Криві кондуктометричного титрування. Особливості високочастотного титрування, його можливості та переваги. Аналітичні характеристики кондуктометричного аналізу. Проблеми селективності кондуктометрії. Використання кондуктометрії в аналізі. Визначення якості дистильованої води. Кондуктометричні детектори. Кондуктометричні газові сенсори. Основні принципи електрофоретичного розділення речовин. Особливості високоефективного капілярного електрофорезу – обладнання та використання.

**Кулонометрія.** Принцип методу. Висновки із законів Фарадея. Вихід за струмом та його значення в кулонометричному аналізі. Різновиди методів кулонометрії. Пряма кулонометрія та кулонометричне титрування. Потенціостатична та амперостатична кулонометрія. Принципові схеми кулонометричних установок. Способи встановлення кількості електричного струму при кулонометричних визначеннях. Залежність сили струму від часу електролізу. Розрахунковий метод визначення кількості електричного струму. Кулонометри: гравіметричні, титриметричні (титраційні), газові; їх конструкція та принцип роботи. Способи встановлення моменту завершення електрохімічної реакції: за допомогою кольорових індикаторів, потенціометричними, амперометричними та кондуктометричними методами. Типи реакцій, які використовують в кулонометрії. Області використання та метрологічні характеристики кулонометрії. Точність методу та фактори від яких вона залежить. Чутливість кулонометричних визначень. Обґрунтування мінімальної визначуваної кількості речовини. Переваги кулонометричного титрування. Зовнішня та внутрішня генерація титранту. Кулонометрія як абсолютний метод аналізу мілі-ультрамикро-кількостей речовин. Використання кулонометрії для визначення органічних речовин. Кулонометричне визначення міді, срібла, золота, хлоридів та деяких інших речовин.

#### **4. Вольтамперометрія, полярографія**

Полярографія. Короткі історичні відомості розвитку методу. Принцип методу. Поляризація електродів. Дифузійний, міграційний та конденсаторний струми, їх роль у вольтамперометричних методах аналізу. Полярографічні максимуми: причини, використання та способи усунення. Типи електродів. Класифікація методів вольтамперометрії (різновиди). Класифікація за формою прикладеної напруги та за способом реєстрації полярограм. Принципова схема полярографа. Рівняння Ільковича. Ртутний крапельний електрод, його переваги над іншими електродами. Полярографічний спектр, полярографічна хвиля та її характеристика. Якісний та кількісний полярографічний аналіз. Методи кількісного полярографічного аналізу. Оборотні та необоротні електрохімічні процеси, їх вплив на форму полярографічної хвилі та аналітичні характеристики методу. Вольтамперометрія на твердих електродах. Особливості методів зміннострумової, диференційно-імпульсної, з лінійною розгорткою потенціалу (осцилографічної), інверсійної вольтамперометрії. Порівняльна оцінка різних вольтамперометричних методів аналізу. Амперометрія. Амперометричне титрування та його криві. Амперометричні сенсори. Метрологічні характеристики та використання методів вольтамперометрії.

## Модуль 2

### СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ТА ГІБРИДНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

#### 5. Фотометричний метод аналізу (молекулярна спектроскопія)

Основні принципи спектроскопічних методів аналізу. Класифікація методів спектроскопії: за природою взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, за довжиною хвилі випромінювання, за природою поглинаючої системи. Поглинання світла. Основний закон світлопоглинання - Бугера-Ламберта-Бера. Молярний коефіцієнт поглинання - фізичний зміст. Відхилення від основного закону світлопоглинання та їх причини. Способи зображення спектру світлопоглинання речовин. Принципова схема фотоелектроколориметра та спектрофотометра. Правила вибору світлофільтра. Методи кількісного фотометричного аналізу: градувального графіку, добавок, стандартів, молярного коефіцієнта поглинання. Диференційна спектрофотометрія. Розчини порівняння у фотометрії. Класифікація сполук, які використовуються у фотометричному аналізі. Фотометричні, екстракційно-фотометричні, сорбційно-фотометричні методи аналізу. Спектрофотометричне титрування. Криві спектрофотометричного титрування. Оптичні хімічні сенсори. Волокно-оптичні сенсори, оптроди.

#### 6. Люмінесцентні методи аналізу

Принцип методу, характерні признаки люмінесценції. Механізм люмінесцентного випромінювання. Класифікація люмінесценції за типом джерела збудження і за механізмом виникнення. Флюорисценція та фосфорисценція, особливості процесів. Енергетичний та квантовий виходи люмінесценції, співвідношення між ними. Основні закони та правила люмінесценції. Закон Стокса-Ломеля, правило дзеркальної симетрії Левшина. Залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації речовини. Гашення люмінесценції. Види гашення: першого та другого роду. Концентраційне гашення флюорисценції. Вплив температури на інтенсивність люмінесценції. Вплив домішок на інтенсивність люмінесценції. Апаратура флюоресцентного аналізу. Ефект Шпольського. Використання флюоресценції в аналізі. Метрологічні характеристики флюориметричних методів. Хемілюмінесцентні методи аналізу – основні принципи та приклади використання.

**Рентгенівські методи аналізу.** Природа рентгенівського випромінювання. Гальмівне випромінювання. Характеристичне рентгенівське випромінювання. Закон Мозлі. Поглинання та розсіювання рентгенівського випромінювання. Класифікація рентгенівських методів аналізу. Рентгенфлюорисцентний (спектральний) метод аналізу (РФС). Принцип методу. Апаратура. Принципова схема. Якісний та кількісний РФС. Пробопідготовка в РФС, стандарти. Використання та метрологічні характеристики РФС. Коротка характеристика можливостей інших рентгенівських методів (Оже-спектроскопія, ЕСХА, РФА).

#### 7. Методи атомної спектроскопії

**Атомно-емісійна спектроскопія.** Принцип методу. Короткий історичний огляд становлення та розвитку АЕС. Емісійні атомні спектри - їх природа та характеристики. Оптична схема АЕС. Джерела збудження (атомізації). Електрична дуга постійного та змінного струму, високовольтна конденсована іскра, плазмотрон, індуктивно-збуджена плазма (ІЗП), полум'яні атомізатори, газорозрядні трубки зниженого тиску, лазерні атомізатори. Монохроматори, фотоприймачі. Стилоскопи, спектрографи, спектрометри, квантометри. АЕС-ІЗП. Якісний та кількісний спектральний аналіз. Методи кількісного спектрального аналізу. Ряди летучості. Вплив різних факторів на величину аналітичного

сигналу. Стандарти. Спектрохімічні буфери. Використання та метрологічні характеристики методів спектрального аналізу. **Полум'яна фотометрія.** Полум'яний атомний та молекулярний емісійний аналіз. Аналітичні можливості та характеристики методу. Апаратура методів. Методи визначення лужних елементів та неметалів. Фактори, які впливають на величину та відтворюваність аналітичного сигналу в полум'яній фотометрії.

**Атомно-абсорбційна спектроскопія.** Принцип методу. Короткий історичний огляд становлення та розвитку ААС. Принципова схема ААС. Закономірності поглинання світла атомами. Причини відхилення від основного закону світлопоглинання. Основні джерела атомізації: полум'яні та електротермічні атомізатори - аналітичні можливості та метрологічні характеристики. Джерела монохроматичного випромінювання. Лампи з порожнистим катодом. Модуляція світла при зменшенні впливу фонового емісійного випромінювання. Корекція фону на основі ефекту Земана. Вплив різних факторів на величину аналітичного сигналу в ААС. Матричні ефекти. Ефект пам'яті. Температура, струм лампи, природа та співвідношення горючих газів. Програмування температури в ААС-ЕТА.

## 8. Хроматографія

**Теоретичні основи хроматографії.** Принцип хроматографічного розділення, його особливості та відмінності від інших методів розділення речовин. Загальні риси хроматографічних методів. Важливіші поняття: нерухома фаза (сорбент, адсорбент, абсорбент, носій), рухома фаза, елюент, хроматографічний шар, хроматограма, якісні та кількісні характеристики хроматограми. Класифікації хроматографії: за агрегатним станом фаз, за механізмом елементарного акту, за способом відносного переміщення фаз, за апаратним оформленням процесу, за призначенням. Принципова схема сучасного хроматографа. Розмивання зон, ефективність колонки, число теоретичних тарілок, висота еквівалентна одній теоретичній тарілці (ВЕТТ). Рівняння ВЕТТ. Характеристика аналітичного сигналу. Елюційні та кількісні характеристики хроматограми.

**Газова хроматографія.** Газо-адсорбційна (твердофазна) та газо-розподільна (рідинна) хроматографії. Адсорбенти, носії, нерухомі рідкі фази, рухомі фази їх різновиди та основні властивості. Рівняння Ван-Демтера. Апаратура методу газової хроматографії. Основні вузли обладнання. Види детекторів та їх характеристика (катарометр, полум'яно-іонізаційний, полум'яно-фотометричний, електронозахоплюючий). Ізотермічний та режим програмування температури. Області використання ГХ.

**Рідинна хроматографія.** Колонкова низького тиску, вискоефективна, капілярна, тонкошарова, паперова. Нерухомі та рухомі фази рідинної хроматографії. Вибір фаз у рідинній хроматографії. Прямі та обернені фази. Апаратура вискоефективної рідинної хроматографії. Приклади хроматографічних розділень методом ВЕРХ. Основні метрологічні характеристики методу ВЕРХ. **Тонкошарова хроматографія.** Апаратне оформлення процесу. Способи одержання хроматограм (висхідна, низхідна, радіальна, двовірсна). Техніка одержання ТШХ хроматограм. Проявники в методі ТШХ. Якісний та кількісний аналіз методом ТШХ. Фактор утримування  $R_f$ . Метрологічні характеристики та області використання методу. Переваги та недоліки методу. **Іонообмінна хроматографія.** Суть та теоретичні основи методу. Іоніти. Іонний обмін. Класифікація іонітів, властивості іонітів. Аніоніти, катіоніти, амфоліти. Обмінна ємність іонітів. Набухання іонітів. Вимоги, які ставляться до іонітів. Коротка характеристика найбільш важливих іонітів. Використання іонного обміну в хімії. Сорбційні ряди іонів. Використання іонообмінної хроматографії в аналізі.

## 9. Кінетичні та автоматизовані методи хімічного аналізу

Особливості кінетичних методів та їх місце серед інших методів аналізу. Класифікація кінетичних методів аналізу. Індикаторна реакція та індикаторна речовина. Швидкість та константа швидкості індикаторної реакції. Парціальний та загальний порядок реакції. Молекулярність реакції. Аналітичний сигнал в кінетичних методах та способи його вимірювання. Диференційне рівняння швидкості реакції першого чи псевдопершого порядку. Інтегральні рівняння швидкості реакції нульового чи псевдо-нульового порядку та першого чи псевдо-першого порядку. Каталіметрія. Поняття про каталізатор та субстрат реакції. Диференційні та інтегральні методи визначення каталізаторів. Застосування активування в аналітичній хімії. Визначення активаторів та інгібіторів. Області застосування кінетичних методів аналізу. Метрологічні характеристики кінетичних методів аналізу. Автоматизація хімічних та фізико-хімічних методів аналізу. Протічно-інжекційний аналіз (ПІА). Обладнання ПІА та послідовного інжекційного аналізу – важливіші особливості, характеристики та використання. **Термічні методи аналізу.** Термогравіметрія - основні принципи методу та використання. Диференційний термічний аналіз, диференційна скануюча калориметрія. Принципи методів. Використання та аналітичні характеристики методів.

## 10. Ядерні та ізотопні методи хімічного аналізу (радіометричні, мас- та ЯМР-спектрометричні)

Теоретичні основи **радіометричних методів аналізу**. Закон радіоактивного розпаду. Види радіоактивного розпаду. Взаємодія радіоактивного випромінювання з речовиною. Методи реєстрації радіоактивного випромінювання. Іонізаційні та сцинтиляційні детектори, принципи їх роботи. Методи кількісного аналізу: мічених атомів, активаційний аналіз, ізотопне розведення, радіометричне титрування - їх використання та аналітичні характеристики.

**Мас-спектрометрія** - основні принципи методу. Історичні відомості розвитку МС. Важливіші способи іонізації у мас-спектрометрії (електронний удар, хімічна іонізація, матрицею-асистована лазерна десорбційна іонізація (МАЛДІ), електророзпилення, бомбардування швидкими атомами). Індуктивно-збуджена плазма як джерело іонів у мас-спектрометрії неорганічних сполук. Способи іонізації, що придатні для одержання молекулярних піків полярних та високомолекулярних сполук. Аналізатори іонів. Секторні (магнітні та електричні), часоплинний, іон-пастковий, квадрупольний аналізатори мас. Детектори у мас-спектрометрії. Обробка даних у мас-спектрометрії. Бази мас-спектрометричних даних (NIST). Хромато-мас-спектрометрія – основні принципи, використання в контролі суперекотоксикантів, допінгів та при ідентифікації речовин.

**Основні принципи ЯМР спектрометрії.** ЯМР-активні ядра. Принципова схема ЯМР-спектрометра. Характеристики аналітичного сигналу у ЯМР-спектроскопії. Особливості одержання інформації у ПМР-спектрометрії. Імпульсні методи ЯМР при ідентифікації органічних сполук. Мультиплетність сигналів та константи спин-спінової взаємодії. Розшифрування (віднесення сигналів) спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР. Програми теоретичного прогнозу та розшифрування ЯМР спектроскопічних даних.

## **Правила техніки безпеки та першої допомоги при роботі в лабораторії інструментальних методів хімічного аналізу**

1. До виконання роботи дозволяється приступати тільки після засвоєння її змісту, основних і відповідальних етапів та після з'ясування можливих небезпечних моментів. Роботу виконувати уважно, ретельно і без поспіху.
2. В лабораторії забороняється працювати одному – тільки в присутності викладача, інженера чи асистента.
3. В лабораторії забороняється їсти, пити, палити та займатись справами що не стосуються виконання лабораторної роботи.
4. Категорично забороняється без погодження із викладачем виконувати роботи, які не стосуються запланованих досліджень.
5. Уникати контакту хімічних речовин та розчинів із шкірою, очима, дихальними шляхами. На занятті носити застібнутий на всі ґудзики халат із довгими рукавами. Довге волосся повинно бути прибрано (зібране резинкою) з метою уникнення його контакту із нагрітими поверхнями чи хімікатами.
6. Роботи з концентрованими кислотами та лугами, їдкими і легкозаймистими речовинами та подрібнення твердих речовин слід виконувати у витяжній шафі. З іншими реактивами дотримуватись правил поведінки вказаних у паспорті безпеки та маркуванні (класифікація та символи маркування приведено у додатках Д9-Д13).
7. Концентровані кислоти та луги розбавляти шляхом їх внесення у воду, а не навпаки. Слід пам'ятати, що при цьому може спостерігатись значне виділення тепла.
8. При відборі чистини реактиву користуватись спеціально призначеним для цього інструментом (піпетками із відповідним написом, сухими шпателями, ложками), а надлишок не повертати назад у банку (це запобігає забрудненню основної маси реактиву).
9. Забороняється всмоктувати ротом при відборі піпетками реактивів - користуватись тільки резиновими «грушами».
10. Не залишати без нагляду ввімкнені електроприлади, пальники та спиртівки. Після виконання роботи їх відразу вимкнути.
11. Забороняється працювати із легкозаймистими речовинами поблизу відкритого полум'я.
12. Забороняється виливати у раковину легкозаймисті та горючі сполуки (розчинники), кислоти, луги чи інші їдкі та небезпечні речовини – зливати у спеціальний посуд із написом «Зливи....».
13. Роботи із ртуттю (полярографія) проводити тільки в спеціально відведеному місці у витяжній шафі. Розчини з електролітичної комірки із ртуттю виливати у спеціальний посуд, який знаходиться поряд із полярографом і підписаний „Для зливу ртуті”.
14. Забороняється виконувати роботи з використанням брудного посуду та реактивів невідомого походження чи із нерозбірливим маркуванням (підписом).
15. Реактиви загального користування не переносити із встановленого місця їх розміщення до місця виконання своєї роботи.
16. При змішуванні реактивів чи нагріванні сумішей забороняється заглядати у посуд (з відкритого боку, з отвору). (Можливий самовільний викид маси із посуду!).
17. Не розміщати на лабораторних столах сторонні предмети (одяг, сумки, тощо).

18. Обережно поводитись при роботі зі скляним обладнанням (не прикладати значних механічних зусиль, при затисканні бюреток у лапці штативу поміщати між склом та металом м'який прошарок, обережно поводитись із тонкостінним мірним посудом та термометрами).
19. Перед вмиканням електрообладнання переконатись у його заземленні та справності. Забороняється вмикати прилад при виявленні його візуальних пошкоджень чи оголенні провідників електричного струму. Про виявлення таких ушкоджень слід доповісти черговому інженеру (лаборанту) чи викладачу.
20. У випадку позаштатних ситуацій, таких як: пошкодження приладів, посуду, виливання розчинів на обладнання, тощо – відключити обладнання від мережі електричного струму - шляхом вимкнення рубильника розміщеного поряд з ним чи центрального рубильника (без нагальної потреби не витягувати вилку із розетки).
21. При роботі із стиснутими (скрапленими, зрідженими) газами дотримуватись правил техніки безпеки, а саме: не допускати нагрівання балонів із газами, не відкривати вентиль на балоні за відсутності редуктора, не змащувати редуктори та вентилі балонів, не кидати та не бити по балону, тощо.
22. Дотримуватись послідовності вмикання та вимикання газів „пального” та „окисника” (повітря), що запобігає утворенню вибухових сумішей.
23. Не дивитись без захисного екрану на полум'я пальників, електричної дуги, плазми, тощо.
24. Ставити та виймати тиглі із муфельної печі тільки спеціальними щипцями при вимкнутому електричному живленні.
25. При нещасних випадках надати першу медичну допомогу потерпілому. За найменшої підозри про можливість враження електричним струмом – знеструмити місце події, і тільки після цього можна торкатись потерпілого руками.
26. При попаданні на оголені ділянки шкіри, в очі чи рот їдких та невідомого походження речовин – відразу (чим скоріше) промити великою кількістю води, після чого звернутись до викладача, інженера та викликати лікаря.
27. При запамороченні (втраті свідомості) – вивести (винести) постраждалого на свіже повітря, розстебнути верхні ґудзики одержі (звільнити шию), перевірити пульс та надати допомогу.
28. Дотримуватись правил протипожежної безпеки. При пожежі в хімічній лабораторії студенти негайно повинні покинути лабораторію. (При горінні хімічних речовин можуть утворюватись високотоксичні продукти, а гасити такі пожежі можуть тільки спеціалісти, оснащені спеціальним обладнанням. Пожежі електрообладнання гасять вуглекислотним чи порошковим вогнегасником, іншими вогнегасниками – тільки після знеструмлення).

# І. РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

## 1.1 Побудова градуовального графіка

### *Calibration Graph Method*

В рамках виконання лабораторних робіт, які передбачають одержання лінійних градуовальних графіків, проводять перевірку їх лінійності.

Рівняння лінійного градуовального графіку записується у формі:

$$y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \quad (1.1)$$

де  $y_{ij}$  - сигнал  $j$ -ї репліки  $i$ -го стандарту;  $x_i$  - значення вмісту аналіту в  $i$ -му стандарті;  $b$  - кут нахилу лінійної залежності;  $a$  - значення фонового досліджу;  $\varepsilon_{ij}$  - похибка

Для перевірки лінійності проводять експеримент, отримують відповідні експериментальні дані та розраховують коефіцієнти регресії.

Алгоритм таких розрахунків міститься, наприклад, у програмі „Excel”.

### Повний регресійний аналіз засобами “Windows - Excel ”

1. Запустити програму „Excel”.
  2. Ввести дані для побудови градуовального графіку у вигляді двох колонок чи двох рядків (попарні дані „концентрація розчину – аналітичний сигнал”).
  3. \*В меню „Сервис” вибрати „Анализ данных” та „Регрессия” при цьому відкриється вікно у якому:
    - а) вибирають інтервал значень „X”(шляхом підведення курсору на початок вибраної колонки чи рядка, натиснути на ліву кнопку миші, і утримуючи підвести курсор до останнього значення рядка).
    - б) вибирають інтервал значень „Y” аналогічно
    - в) рівень довірчої імовірності „95”%
    - г) параметри вихідного інтервалу (на цьому ж листі, на іншому...)
    - д) помічають галкою залишки, їх графік та при потребі інші необхідні результати.
  4. Натискають „Ок”
  5. Розраховані дані роздруковують та проводять їх оцінку (див. приклад листа, нижче ).
- \*За відсутності у переліку приведених функцій („Настройка”) їх необхідно встановити.

### Візуалізація градуовального графіка

1. Курсором виділяють область даних для побудови градуовального графіка (введені значення у колонках).
2. Натискають іконку „Диаграмма” - відкривається вікно, у якому - вибирають „Стандартна – Точечная ” - “Вид”
3. Натискають „Дальше” і вибирають потрібні значення згідно запитів, що появляються у вікнах, а потім - „Готово”. (вводять підписи графіку, осей, тощо)
4. Зробивши „клік” на експериментальних точках отриманого графіка, натискають праву кнопку миші і вибирають „Добавить линию тренда” - з’явиться вікно, у якому роблять вибір „Тип – Линейная”, „Параметри – показувати рівняння та - помістити величину апроксимації  $R^2$ ” – натискають «Ок».
5. На графіку з’явиться рівняння прямої із значенням коефіцієнту кореляції.



### Приклад побудови градуєвального графіка

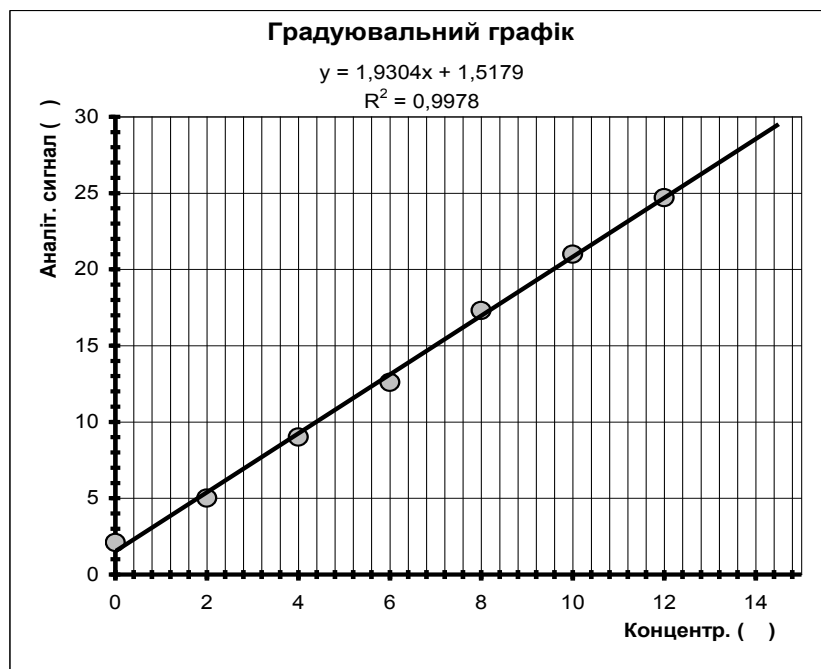
Градуєвальний графік

№	C <sub>i</sub>	Сигнал
1	0	2,1
2	2	5
3	4	9
4	6	12,6
5	8	17,3
6	10	21
7	12	24,7

Параметри графіка

$$y = a + bC$$

b =	a =
1,93	1,52



### Приклад регресійного аналізу інструментами "Windows - Excel "

#### ВЫВОД ИТОГОВ

##### Регрессионная статистика

Множеств: 0,99888

R-квадрат 0,99776

Нормиров: 0,997312

Стандартн 0,432848

Наблюден 7

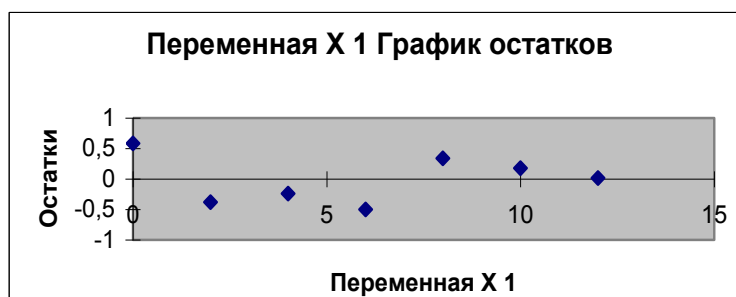
##### Дисперсионный анализ

	df	SS	MS	F	Значимость F
Регрессия	1	417,3432	417,3432	2227,528	8,07E-08
Остаток	5	0,936786	0,187357		
Итого	6	418,28			

	Коэффици	Стандарт	t-статист	P-Значени	Нижние 95	Верхние 9	Нижние 95	Верхние 95,0%
Y-пересеч	1,517857	0,294936	5,146395	0,003626	0,759701	2,276013	0,759701	2,276013
Переменн	1,930357	0,0409	47,19669	8,07E-08	1,82522	2,035494	1,82522	2,035494

#### ВЫВОД ОСТАТКА

Наблюден	Предсказа	Остатки
1	1,517857	0,582143
2	5,378571	-0,378571
3	9,239286	-0,239286
4	13,1	-0,5
5	16,96071	0,339286
6	20,82143	0,178571



## 1.2 Метод стандартних добавок

### Standard Addition Method

В ряді випадків, знаходження вмісту аналіту, особливо для зразків з невідомою матрицею, проводять за методом добавок. Крім цього, метод використовують для з'ясування **правильності методик** та для **виявлення** в об'єкті аналізу компонентів, що можуть проявляти перешкоди - **пригнічуючий** (маскуючий) чи **підсилюючий** ефекти.

Постановка експерименту:

Вимірюють аналітичний сигнал розчину підготовленого зразка об'єму  $V_x$ , після чого до нього добавляють певну порцію стандартного розчину  $V_{ct}$ , перемішують і проводять повторне вимірювання сигналу – у *методі однократної добавки* (коли можливе введення добавок безпосередньо у вимірювальну комірку – це найбільш швидкий спосіб).

При потребі, продовжують введення порцій стандартних розчинів ( $V_2$ ,  $V_3$ , і т.д.) із наступним вимірюванням сигналу після кожної порції – у *методі багатократних добавок*.

В останньому випадку результати записують у вигляді таблиці:

*Результати вимірювань сигналу в методі багатократних добавок.*

$$C_{ct} = \dots, V_{розчину} = V_x \dots$$

$V_{добавки}, \text{ мл}$	0	$V_1$	$V_2$	$V_3$	...	$V_n$
Аналітичний сигнал, у	$Y_x$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	...	$Y_n$

### 1.2.1 Метод однократної добавки\*

Вміст аналіту, в одиницях концентрації стандартного розчину, у випадку лінійної залежності аналітичного сигналу від концентрації, розраховують за рівнянням:

$$C_x = \frac{C_{ct}}{\frac{y_{x+ct}}{y_x} \cdot \frac{V_{ct} + V_x}{V_{ct}} - \frac{V_x}{V_{ct}}}$$

У випадку, коли об'єм добавок є набагато меншим за об'єм розчину взятого для аналізу ( $V_{ct} \ll V_x$ ) рівняння розрахунку результатів аналізу скорочується:

$$C_x = \frac{y_x \cdot V_{ct} \cdot C_{ct}}{y_{x+ct} \cdot (V_x + V_{ct}) - y_x \cdot V_x} \text{ або } C_x = \frac{y_x \cdot V_{ct} \cdot C_{ct}}{y_{x+ct} \cdot V_{ct} + (y_{x+ct} - y_x) \cdot V_x}$$

При завчасному приготуванні двох розчинів (вихідного та з добавкою) в мірних колбах однакового об'єму, розрахунок концентрації можна проводити і за рівнянням:

$$C_x = \frac{C_{ct} \cdot V_{ct}}{V_x \cdot \left( \frac{y_{x+ct}}{y_x} - 1 \right)}$$

де  $C_{ct}$  та  $V_{ct}$  – концентрація та об'єм добавки відповідно,  $V_x$  – об'єм проби взятої для аналізу (аліквота),  $y_x$  – значення аналітичного сигналу аліквоти проби без добавки,  $C_x$  – концентрація аналіту у пробі.

**\*Примітка.** Для залежностей, типу  $y=kC$ , введена добавка повинна викликати зростання аналітичного сигналу приблизно в 2 рази.

### 1.2.2 Метод багатократних добавок

**А.** Згідно простішого – **графічного варіанту** обробки результатів, на основі отриманих даних за методом багатократних добавок будують графічну залежність  $y=f(V)$  (Рис.1.1).

Вміст аналіту, в одиницях концентрації стандартного розчину знаходять за точкою перетину отриманої прямої з віссю абсцис ( $V$ ) по іншу сторону від осі ординат –  $V_{cm}$ ,

використовуючи рівняння:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm}}{V_x}$$

**Б.** Використання **розрахункового методу** зазвичай потребує залучення ЕОМ.

При розрахунках концентрації аналіту у пробі необхідно врахувати використану і належним чином підготовлену до аналізу масу чи об'єм вихідної проби.

Розрахунковий спосіб в методі багатократних добавок передбачає проведення розрахунків за наступним алгоритмом (аналогічним до способу обробки градувальних графіків):

1. Розраховують параметри  $b$  та  $a$  – рівняння прямої.

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad ; \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

2. Розраховують стандартне відхилення прямої.

$$s_{x/y} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

3. Розраховують стандартне відхилення результату.

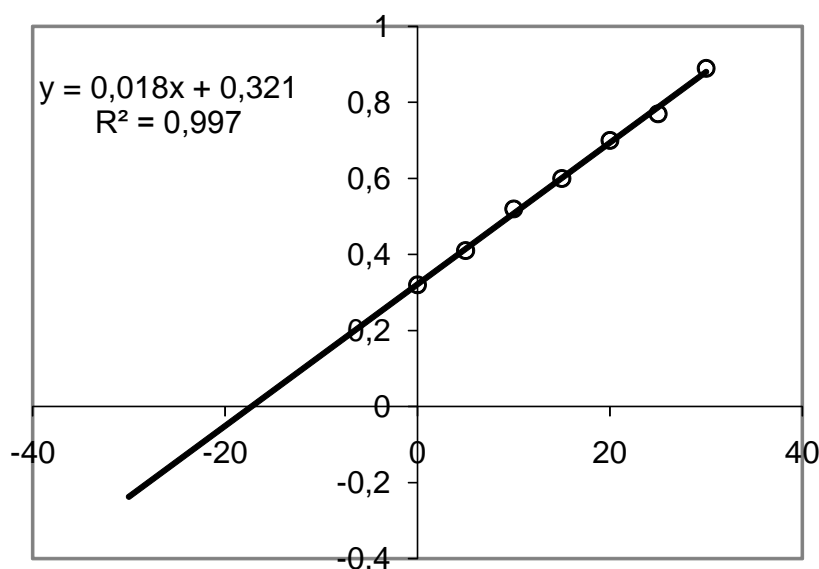
$$s_{x_g} = \frac{s_{x/y}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

4. Розраховують вміст аналіту:

$$x_g = \frac{a}{b}$$

5. Знаходять довірчий інтервал вмісту аналіту:

$$x_g \pm t_{(n-2)} s_{x_g}$$



**Рис.1.1** Графічний спосіб у методі багатократних добавок

## 1.2 Перевірка правильності методики аналізом стандартних зразків чи модельних сумішей (за Z та t-критеріями)

Для перевірки правильності методики широко використовують спеціальні стандартні зразки (Такими учбовими стандартними зразками можуть бути: виготовлені з належною точністю штучні суміші чи розчини).

**А. Перевірка за Z-критерієм.** Виконують аналіз  $n$ -стандартних зразків (5-10) по два паралельних. Отримані дані заносять у таблицю, і розраховують середні значення та різниці:

Таблиця 1.2

Зразок №	Знайдений вміст аналіту, X			Істинний вміст, $X_{ісм.}$	Різниця: $d = X_{сеп.} - X_{ісм.}$
	$X_1$	$X_2$	$X_{сеп.}$		
1	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{сеп. 1}$	$X_{ісм. 1}$	$d_1 = X_{сеп. 1} - X_{ісм. 1}$
...	...	...	...	...	...
n	$X_{n1}$	$X_{n2}$	$X_{сеп. n}$	$X_{ісм. n}$	$d_n = X_{сеп. n} - X_{ісм. n}$
Середнє			$X_{сеп}$	$X_{ісм.}$	$d_{сеп.}$

Розраховують стандартне відхилення різниць (абсолютних похибок):

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{сеп})^2}{n-1}}, \text{ та значення Z - критерію: } Z = \frac{d_{сеп}}{S_d}$$

Формулюють висновок про правильність методики, з врахуванням наступних двох можливих випадків ( $P=0,95$ ):

а) якщо  $Z$  є меншим чи рівним 2 тоді вважають, що метод є правильним, стосовно аналізу вибраних стандартних зразків.

б) якщо ж  $Z$  є більшим за 2 тоді вважають, що метод не дає вірні результати аналізу вибраних стандартних зразків.

**Б. Перевірка за t-критерієм.** Виконують аналіз стандартного зразка  $n$ -разів.

Розраховують середнє значення, стандартне відхилення результатів, експериментальне значення коефіцієнту  $t = \frac{|\bar{X} - X_{ісм}| \cdot \sqrt{n}}{S}$  та знаходять відповідне табличне значення  $t_{p,f}$  для  $P=0,95$ ,  $f=n-1$ . Порівнюють експериментальне і табличне значення.

Якщо задовольняється умова:  $t < t_{p,f}$  - вважають, що метод дає правильні результати. Протилежний випадок свідчить про значні відхилення результатів аналізу (про наявність значних систематичних похибок) (див. приклад - таблиця 1.3).

**Лист „Excel” порівняння отриманих даних аналізу стандартного зразка чи  
модельної суміші**

Порівняння отриманих даних із істинним значенням

$x$	$\mu$
0,126	0,13
0,16	
0,136	
0,11	$\frac{ \bar{x} - \mu  \cdot \sqrt{n}}{s} \leq t_{p,f}$
0,135	
0,15	
0,132	
$x_{сер} =$	0,136
$s =$	0,016
$t(P,f) =$	0,913
	$n = 7$
	$t_{табл} = 2,447$

Висновок: **Методика правильна!**

### 1.3 Оцінка правильності альтернативного методу шляхом порівняння із даними стандартного методу

Для виконання таких завдань доцільно залучити декількох студентів, які виконують роботи пов'язані із визначенням одного аналіту відмінними за принципом методами.

**А. Використання Z-тесту.** Виконують аналіз 5-10 тестових матеріалів (2 паралельних) двома методами (кількість стандартних зразків та число паралельних вимірювань регламентується відповідними рекомендаціями організацій із стандартизації (відомствами))

Матеріал		Тестова методика			Стандартна методика			$d = x_{test} - x_{st}$
		$X_1$	$X_2$	$\bar{X}_{test}$	$X_1$	$X_2$	$\bar{X}_{st}$	
1								
2								
...								
10								
Середнє				$\bar{X}_{test}$			$\bar{X}_{st}$	$\bar{d}$

Розраховують стандартне відхилення різниць (абсолютних похибок) за рівнянням:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad \text{та значення Z - критерію: } z = \frac{\bar{d}}{s_d}$$

За умови нормального розподілу похибок, при  $n=10$  та довірчій імовірності  $P=0,95$ , роблять висновок про правильність альтернативної методики:

Якщо

- $Z \leq 2$ , можна говорити про співставиму правильність методик;
- $Z > 2$  свідчить, що альтернативний метод дає невірні результати порівняно із стандартним методом (методом порівняння).

## Б. Використання t-тесту з порівнянням дисперсій за F-критерієм.

Проводять аналіз зразка двома методами n-разів. Розраховують середнє значення та стандартне відхилення. Порівнюють дисперсії результатів аналізу отриманих обома методами з використанням F-критерію (Фішера). При близькості значень критеріїв Фішера обох методів перевіряють отримані результати за t-критерієм\*.

### Приклад листа „Excel” для порівняння даних результатів аналізу отриманих різними методами

#### Перевірка правильності тестової методики шляхом її порівняння із стандартною

	<b>x</b>	<b>s</b>	<b>n</b>
Тестова методика	1,31	0,09	11
Стандартна методика	1,25	0,05	10

$$\begin{aligned} F &= 3,24 & \hat{s} &= 0,074 \\ F_{\text{таб}} &= 3,84 & t &= 1,86 \\ t(P, f) &= 2,09 \end{aligned}$$

Дисперсії близькі!

тому що  $F < F_{\text{таб}}$

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \text{при } \dots s_1 > s_2$$

$$\bar{s} = \sqrt{\bar{s}^2} = \sqrt{\frac{f_1 \cdot s_1^2 + f_2 \cdot s_2^2}{f_1 + f_2}}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

#### Висновок:

Так як:  $t < t(p, f)$  Методика правильна!

\* Якщо дисперсії різні – строгі критерії оцінки правильності на сьогодні відсутні.

### Контрольні питання

1. Роль та місце інструментальних методів аналізу в розвитку людської цивілізації.
2. Різновиди хімічного аналізу (класифікація за природою аналіту, об'єктом аналізу, тощо).
3. Класифікація інструментальних методів аналізу (ІМА).
4. Особливості, переваги та недоліки інструментальних методів аналізу у порівнянні з класичними хімічними методами аналізу.
5. Області використання інструментальних методів хімічного аналізу.
6. Вимоги до методів аналізу та їх метрологічні характеристики.
7. Правильність результатів та способи її оцінювання. Види похибок.
8. Чутливість інструментальних методів аналізу – дефініція та способи оцінки.
9. Межа виявлення методів та методик аналізу та способи її зменшення.
10. Відтворюваність, повторюваність результатів аналізу та їх вплив на інші метрологічні характеристики методик.
11. Селективність методів, способи підвищення селективності методик та їх оцінка.
12. Область придатності методу, діапазон лінійності та діапазон визначуваних вмістів.
13. Робастність, документальність, експресність ІМА.
14. Валідація методик – дефініції, обсяг процедур, використання.
15. Сучасний стан та перспективи розвитку ІМА.
16. Роль та місце ІМА у вирішенні технологічних, наукових екологічних проблем, експертизи, розвитку інших наук.
17. Етапи проведення аналізу – загальна схема.
18. Особливості відбору проб різного агрегатного стану.

19. Основні операції пробопідготовки. Важливіші методи розділення та концентрування.
  20. Шляхи інтенсифікації пробопідготовки.
  21. Способи вимірювання сигналу та проведення кількісного аналізу.
  22. Метод градувального графіку.
  23. Метод добавок.
  24. Метод стандарту та постійного коефіцієнту.
  25. Алгоритм статистичної обробки результатів аналізу.
  26. t- тестова статистика в оцінці правильності результатів аналізу (порівняння з істинним значенням та порівняння результатів різних методик).
  27. Стандартні зразки, хімічні стандарти - вимоги та використання.
  28. Способи вираження концентрації.
  29. Екстракція (звичайна та твердофазна) – основи та використання для пробопідготовки.
  30. Джерела похибок процесу аналізу. Закон поширення випадкових похибок.
  31. Оцініть сумарну випадкову похибку результату аналізу, якщо стандартне відхилення пробовідбору складало 0,023, а стандартні відхилення пробопідготовки та аналізу дорівнюють 0,014.
  32. Розрахуйте абсолютну та відносну похибку результатів аналізу, якщо при аналізі стандартного зразка з вмістом аналіту 20,00 мг/л було знайдено 19,34 мг/л.
  33. Чому рівний коефіцієнт чутливості методики, якщо рівняння градувального графіку виражається рівнянням:  $I(\text{мкА}) = 0,18 + 3,2C_x(\text{мг/л})$ .
  34. Розрахуйте межу виявлення методики, якщо при 6-вимірюваннях «холостого» дослідження одержано наступні значення: 1,32; 1,35; 1,40; 1,31; 1,28; 1,42, а рівняння градувального графіка записується як:  $A = A_0 + 3,55C_x$ .
  35. Розрахуйте відносне стандартне відхилення та довірчий інтервал з отриманих 5 значень результатів хімічного аналізу зразка проби:  $C_x = 12,4; 12,3; 12,7; 12,5; 12,3$ .
  36. Розрахуйте за методом найменших квадратів параметри градувального графіку, отриманого із наступних пар значень:
- |                |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Концентрація   | 0    | 0,2  | 0,4  | 0,7  | 1,0  | 1,4  | 1,8  |
| Аналіт. сигнал | 0,51 | 0,83 | 1,15 | 1,70 | 2,16 | 2,83 | 3,50 |
37. Рівняння градувального графіку має вигляд:  $A = 0,002 + 6,35C_x(\text{мкг/мл})$ . Знайти вміст аналіту, якщо виміряний аналітичний сигнал склав 1,000.
  38. Статистично оцініть адекватність двох методик аналізу, якщо для однієї проби за методикою №1 отримано значення  $43,27 \pm 0,13$ , а за методикою №2 -  $45,50 \pm 0,20$ . ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ).
  39. На приладі іноземного виробництва виміряне значення концентрації свинцю у воді складало 5 ppm. Переведіть отримане значення у  $\text{мг/дм}^3$  та  $\text{моль/л}$ .
  40. Наважку твердої проби масою 1,000 г розчинили і кількісно перенесли в колбу на 250 мл. У відібраній для аналізу аліквотній частині об'єму 5 мл знайшли 6,00 мг/л аналіту. Розрахуйте вміст аналіту в пробі у %.
  41. Фактор вилучення аналіту із водного розчину при екстракції склав 75%. В екстракті знайшли 4,0 мг/л ( $V_o = V_B$ ). Розрахуйте вміст аналіту (мг/л) у водній фазі до екстракції.
  42. Який об'єм вихідного розчину з концентрацією 10 мг/л потрібно взяти для приготування 200 мл розчину з концентрацією 0,5 мг/л.

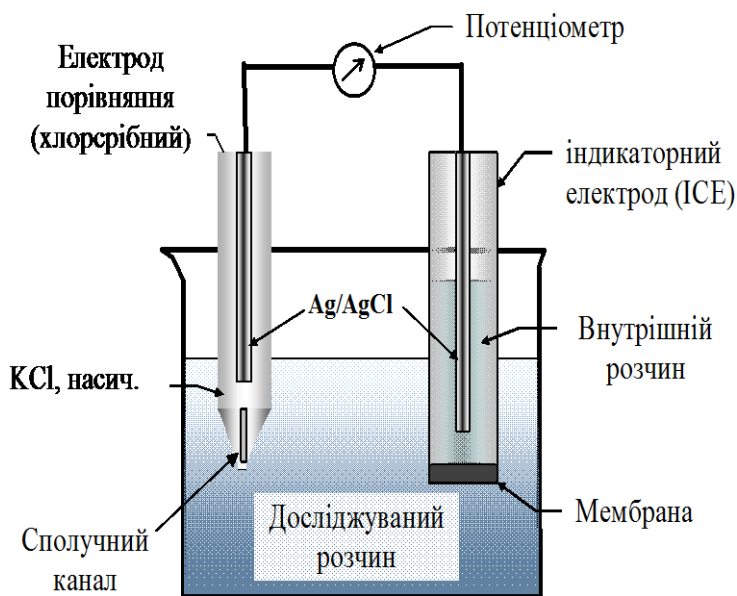
## II. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ, ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

Потенціометрія - електрохімічний метод аналізу зазвичай розчинів речовин (іонів, молекул), який базується на вимірюванні потенціалу індикаторного електроду відносно електроду порівняння (електрорушійної сили гальванічного елементу (ЕРС)) та відповідних розрахунках концентрації (активності) аналіту.

Причому, одержані відносні значення потенціалів використовують у методі прямої потенціометрії (іонометрії), а реєстрацію зміни значень потенціалу в процесі титрування (хімічної реакції) - у методі потенціометричного титрування.

Значення відносних електродних потенціалів отримують шляхом вимірювання, за допомогою потенціометра ЕРС електрохімічного ланцюга, що складається з двох електродів\* - індикаторного та електроду порівняння занурених у досліджуваній розчин (електрод порівняння зазвичай з'єднаний з досліджуванним розчином через сполучний канал).

Як приклад, відповідна схема вимірювання потенціалів іон-селективних електродів (ІСЕ) приведена на Рис. 2.1



\* Мембранні електроди часто містять додатковий (внутрішній) електрод, а ряд фірм виробників ІСЕ випускають електроди, які містять в одному корпусі 2 електроди: порівняння та індикаторний.

**Рис. 2.1** Принципова схема вимірювання ЕРС за участі іон - селективних електродів.

Схема вимірювання ЕРС електрохімічного ланцюга з ІСЕ:



Можливості потенціометрії в основному визначаються природою та типом індикаторного електроду. В потенціометрії знаходять застосування: електроно-обмінні (першого, другого родів, окисно-відновні), іоно-обмінні електроди (іон-селективні гомогенні та гетерогенні, скляні та кристалічні, пластифіковані мембранні, тощо). Поведінка електродів описується рівнянням Нернста та його модифікованими варіантами. Наприклад, для електродів першого ( $x = \text{катіон}^{n+}$ ) та другого ( $x = \text{аніон}^{n-}$ ) роду, при температурі 25 °C):

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg a_x$$



Для окисно-відновних (напр. Pt-електрод):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

$a_{\text{Ox}}$  – активність окисленої форми,  $a_{\text{red}}$  – активність відновленої форми відповідної окисно-відновної пари (нерідко вираз включає і активність іонів  $H^+$  та ін. )

Для мембранних іон-селективних (Рівняння Нікольського-Ейзенмана) для 20 °С:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{z_i} \lg \left( a_i + \sum K_{i,j} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right)$$

де,  $a$  – активності відповідних іонів, індекс  $i$  - відноситься до іону-аналіту, а індекс  $j$  - до стороннього іону;  $K_{i,j}$  – коефіцієнт селективності щодо іону  $i$  відносно до  $j$ ,  $z$  ( $i: j$ ) – заряди відповідних іонів.

У потенціометричному титруванні аналітичним сигналом є стехіометричний об'єм титранту, витрачений на реакцію з аналітом, який знаходиться за вимірюванням потенціалу системи в ході титрування. Можливість таких методів визначається, як природою та селективністю титриметричної реакції, так і чутливістю індикаторного електроду до одного із учасників відповідної реакції. У потенціометричному титруванні знаходять застосування наступні реакції та придатні для їх контролю індикаторні електроди:

- нейтралізації (кисотно-основної взаємодії) - із скляним рН-електродом;
- окисно-відновні – із Pt-електродом;
- осадження – наприклад, аргентометрія із  $Ag_2S$ -селективним електродом;
- комплексоутворення із різними метал - чи ліганд-селективними електродами.

Найбільше поширення в аналітичній практиці знаходять:

Електроди порівняння:

- хлор-срібний (**хлорид-срібний**) електрод ( $Ag/AgCl$ ,  $KCl$  нас.)

$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - 0.05916 \log [Cl^-] = +0,2223 - 0.05916 \log [Cl^-]$$

$$E = E^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln K_{sol(AgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

- **каломельний електрод** ( $Hg/Hg_2Cl_2, KCl$  нас.) – н.к.е.

для якого потенціал при температурі  $T$  (°C) розраховують за рівнянням:

$$E = 0,2412 - 6,61 \times 10^{-4} (T - 25) - 1,75 \times 10^{-6} (T - 25)^2 - 9 \times 10^{-10} (T - 25)^3$$

Залежність потенціалу насиченого каломельного електроду ( $\approx 4$  моль/л  $KCl$ ) від температури:

Температура, °C	0	10	20	25	30	40	50	60	70
Потенціал, В	0,2568	0,2507	0,2444	0,2412	0,2378	0,2307	0,2233	0,2154	0,2071

Причому, хлорид-срібний електрод - частіше застосовують у потенціометрії.

Індикаторні електроди:

- скляний для визначення рН та при кислотно-основному титруванні;
- скляні для визначення рNa, рLi, рAg;
- пластифіковані іон-селективні для визначення  $NO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SCN^-$  та ін.;
- твердофазні (монокристалічні, гомогенні та гетерогенні) ICE для визначення  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $CN^-$ ;
- платиновий електрод ( $E_h$ , потенціометричне Red-Ox титрування).

При підготовці багатьох іон-селективних електродів слід мати на увазі, що для надійної роботи електроду його необхідно заповнити внутрішнім розчином та вимочити (витримати, кондиціювати) певний час (1-3 години) у розчині, який містить потенціал-визначуваний іон, зазвичай, з концентрацією  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Скляні, пластифіковані та деякі твердофазні електроди містять внутрішній розчин з концентрацією потенціал-визначаючого іону  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а також іони, що визначають потенціал електроду порівняння, зануреного в цей розчин (наприклад, для Ag/AgCl електроду -  $10^{-3}$  M Cl<sup>-</sup>).

### *Лабораторна робота 2.1*

## **Визначення кислотності розчинів зі скляним рН – електродом**

**Принцип методу.** Кислотність середовища (**pH**) відіграє надзвичайно важливу роль у різноманітних хімічних, технологічних та біологічних процесах. Розчини різних речовин (хімічних реактивів, харчових, технічних продуктів) характеризуються певними значеннями кислотності середовища, що в багатьох випадках є критерієм їх якості. За зміною кислотності середовища, встановлюють точку еквівалентності у процесі кислотно-основного титрування.

Потенціометрія із використанням скляного рН - електроду є класичним методом визначення кислотності середовища і має широке застосування у різних галузях науки, техніки та медицині.

**Реактиви та інструменти:** Стандартні буферні розчини з рН 1,68; 4,01; 6,86 та 9,18 (готують з фіксаналів на щойно отриманій чи кип'яченій дистильованій воді). рН-метр чи іономір, скляний рН-електрод, хлор-срібний електрод - заповнений насиченим розчином KCl, або ж комбінований електрод, що містить в одному корпусі обидва електроди.

**Калібрування рН-метра (іономіра).** Зазвичай, комерційні рН-метри та іономіри передбачають проведення калібрування за двома точками, для чого використовують відповідні зразкові (стандартні) буферні розчини. До початку калібрування підготовлюють електроди (вимочують індикаторний та при потребі заповнюють електрод порівняння). Калібрування проводять шляхом почергового занурення електродів у стандартні розчини та відповідного підведення показів рН до значень, що відповідають значенням рН стандартних буферних розчинів.

Наприклад, калібрування приладів рН-121 чи ЭВ-74 (Рис.2.2) проводять наступним чином. Перед початком вимірювань до високоомного входу потенціометра приєднують, попередньо вимочений протягом доби, скляний рН-електрод, а до низькоомного входу - хлор-срібний електрод. Електроди закріплюють в тримачі штативу з поворотним столиком та стаканом з водою. Між вимірюваннями (якщо вони проводяться через час, що перевищує 1 хв.) електроди повинні бути зануреними у дистильовану воду, що завадить їх висиханню. Підключають прилад до мережі електричного струму (220 В) і "прогрівають" 10-15 хвилин (при цьому клавіша "Т, 0" повинна бути натиснутою). У стаканчики наливають стандартні буферні розчини.

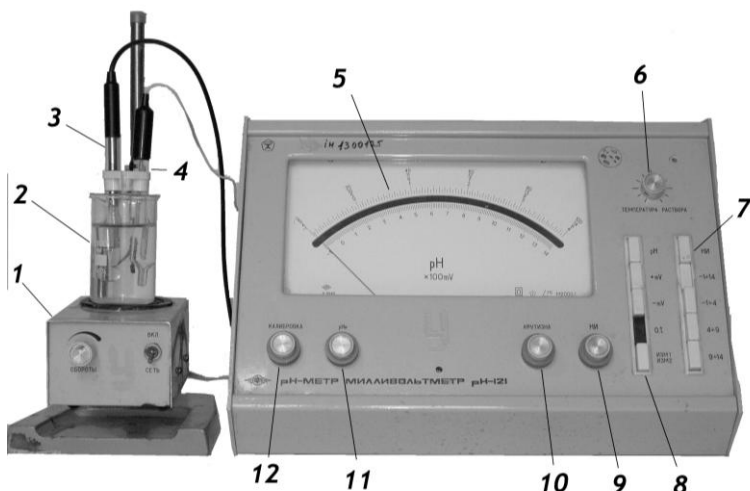
Електроди перед зануренням у стандартний буферний розчин ретельно промивають із промивалки дистильованою водою, після чого клаптиком фільтрувального паперу обережно знімають краплі води, майже не торкаючись скляної поверхні рН електроду.

Підставляють стаканчик з буферним розчином рН 1,68. Через 1-2 хвилини, зчитують покази температури розчину із термометра, який кріпиться на штативі з електродами і ручкою "Температура" встановлюють на шкалі приладу відповідне значення (за наявності термокомпенсатора останнє не проводять).

Натискають кнопки "-1 ÷ 4 " та "рН" (рХ) і ручкою "Калибровка" встановлюють значення - 1,68. Натискають на кнопку "Т, 0" та знімають стаканчик із столика. Ретельно промивають електроди і обережно висушують фільтрувальним папером.

Підставляють стаканчик з буферним розчином з рН 9,18, натискають кнопки "9-14" та "рН". Ручкою "Крутизна" встановлюють стрілку приладу в положення 9,18.

Натискають кнопку "Т, 0". Знімають стаканчик з столика і промивають електроди водою. Знову занурюють електроди в розчин з рН 1,68 і повторяють вище описані операції. Тоді перевіряють покази приладу на буферних розчинах з рН 4,01 та 6,86. Відповідні значення не повинні відрізнятися від паспортних більше як на 0,05 рН. Інколи рекомендується промивати електроди невеликою порцією буферного розчину, що використовується для градування. Фіксують положення регуляторів "Калибровка" та "Крутизна" від можливого випадкового прокручування цанговими затискачами.



**Рис.2.2.** Загальний вигляд приладу рН-121.

(подібний вигляд має прилад ЭВ-74)

1 - столик (магнітна мішалка); 2 – стакан з розчином; 3 – індикаторний електрод; 4-електрод порівняння; 5 - індикатор; 6 – ручка встановлення температури; 7 – клавіші вибору діапазонів; 8 – клавіші вибору виду вимірювань; 9-регулятор „НИ”; 10 – регулятор “Крутизна ”, 11- регулятор „рНи”, 12 – регулятор „Калібровка”



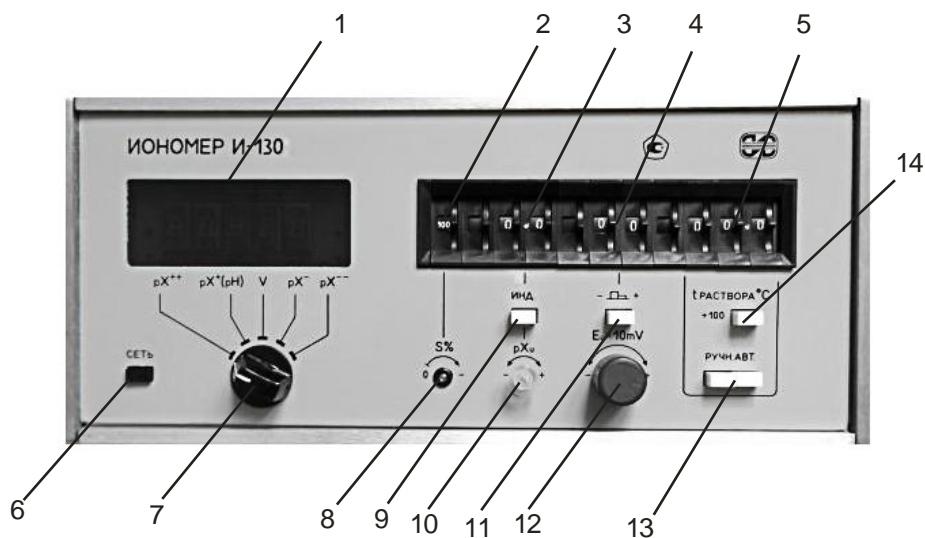
**Рис.2.3** Деякі електроди потенціометрії: а – хлор-срібний електрод порівняння, б – скляний рН електрод, с – нітрат селективний електрод.

Методика калібрування приладу ИОНОМЕР И130 (рис.2.4) відрізняється за технікою виконання від описаної вище.

Перед початком вимірювань в одиницях рХ або рН, іономір слід налаштувати на відповідну електродну систему.

Налаштування приладу для електродних систем, котрі володіють нормованим значенням координат ізопотенційної точки рХ<sub>і</sub> , Е<sub>і</sub> проводять наступним чином:

Вибирають тип температурної компенсації за допомогою кнопок 13. Занурюють електродну систему з термометром чи термокомпенсатором у перший калібрувальний розчин, (електрод порівняння повинен бути розташований трохи нижче індикаторного для запобігання пошкодження останнього). Визначають температуру розчину та виставляють її значення перемикачами ручної термокомпенсації 5.



**Рис. 2.4.** Зовнішній вигляд «Іономер И-130».

1- цифрове табло; 2-перемикач встановлення нахилу електродної функції; 3- перемикач встановлення координати рХі; 4- перемикач встановлення координати Еі; 5- вибір температури при ручній термокомпенсації; 6- кнопка ввімкнення живлення; 7- перемикач виду вимірювання; 8- регулятор тонкого налаштування нахилу електродної функції; 9- кнопка індикації координати рХі; 10- регулятор тонкого налаштування координати рХі; 11- кнопка полярності координати Еі; 12- ручка налаштування координати Еі; 13- перемикач типу температурної компенсації; 14- кнопка встановлення температури +100°С.

Натискають кнопку «Инд.» (9), та органами налаштування рХі (перемикач 3 грубо та регулятор 10 точно), орієнтуючись на цифрове табло, виставляють значення рХ (рН) першого розчину при даній температурі.

Відпускають кнопку «Инд.» , кнопкою 11 виставляють відповідну полярність «±» і перемикачем 4 («грубо») та 12 («точно») орієнтуючись за показами цифрового табло виставляють значення рХ першого розчину (рН 1,68) (Див. табл. 2.1).

Знімають із столика перший стандартний розчин, промивають електроди дистильованою водою, знімають з поверхні краплі води з допомогою фільтрувального паперу не торкаючись поверхні чутливого елементу та занурюють електродну систему в другий стандартний розчин.

Перед зануренням електродів у другий стандартний розчин (рН 9,18) промити їх невеликою кількістю цього розчину. Далі регуляторами налаштування крутизни (перемикачем 2 «грубо» та 8 «точно»), орієнтуючись на цифрове табло, виставляють значення рХ=9,18 другого калібрувального розчину.

Після цього провести перевірку показів приладу за першим стандартним розчином (у разі не співпадання показів, слід повторно провести калібрування) та іншими стандартними розчинами (рН4,01 та 6,86 ).

Таблиця 2.1

**Значення рН стандартних (калібрувальних) буферних розчинів**

t, °C	0,05 M KHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O	0,01 M* калій гідроген фталат	0,05 M калій гідроген фталат	0,025 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 0,025 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,01 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ×10H <sub>2</sub> O	0,025 M NaHCO <sub>3</sub> – 0,025 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0	-	3.711	4,006	6.982	9.463	10.316
5	1,669	3.689	4,001	6.949	9.395	10.244
10	1,671	3.671	3,999	6.921	9.333	10.178
15	1,673	3.657	3,999	6.898	9.277	10.118
20	1,677	3.647	4,001	6.878	9.226	10.062
25	1,681	3.639	4,006	6.863	9.180	10.011
30	1,686	3.635	4,012	6.851	9.139	9.965
35	1,692	3.632	4,021	6.842	9.102	9.922
40	1,697	3.632	4,031	6.836	9.070	9.884
45	1,706	3.635	4,043	6.832	9.042	9.850
50	1,714	3.639	4,057	6.831	9.018	9.819

**Хід аналізу.** Одержують у викладача чи інженера (лаборанта) розчин контрольної проби. Для рН-121 чи ЭВ-74: При натиснутій кнопці "Т, 0" встановлюють температуру розчину, як описано вище. Натискають на кнопки "-1-14" та "рН", зчитують значення і вибирають, шляхом вмикання кнопки відповідного піддіапазону значення рН. Записують отриманий результат - рН з точністю ±0,01 рН.

Після завершення вимірювань електроди промивають дистильованою водою, занурюють їх в стакан із дистильованою водою і вимикають прилад.

*Лабораторна робота 2.2*

**Іонометричне визначення нітрат-іонів у ґрунтах та солях**

**Принцип методу:** Метод визначення нітратів у ґрунті базується на їх вилученні з ґрунту 1%-ним розчином алюмокалієвого галуна і наступним вимірюванням активності нітратів в одержаній суспензії за допомогою нітрат-селективного електроду. Такий метод є експресним і дозволяє визначати нітрати в широкому діапазоні їх вмісту від 2 до 500 мг/кг ґрунту з точністю до 25%. Визначенню нітрат-іонів не заважають хлориди (<300 мг/дм<sup>3</sup>), сульфати, фосфати, карбонати та ряд інших іонів. Заважають визначенню йодиди, тетрафторборати, перхлорати, однак їх вміст у ґрунтах та інших природних об'єктах значно менший за вміст нітратів.

**Реактиви та інструменти:** Алюмокалієві галуни - 1%-ний розчин (10,00 г KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O ч.д.а. розчиняють у 990 мл дистильованої води); Калію нітрат (вихідний 0,1 М стандартний розчин KNO<sub>3</sub> готують розчиненням 1,0110 г попередньо висушеного при 100-105 °С калій нітрату в 1%-ному розчині галуна у мірній колбі на

100 мл); робочі стандартні розчини (0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 М)  $\text{KNO}_3$  готують послідовним розбавленням, починаючи з вихідного, 1%-ним розчином галуна. Іономір чи рН-метр (ЗВ-74, И-130 чи ін.), нітрат-селективний електрод, хлор-срібний електрод (електрод порівняння), магнітна мішалка або струшувач.

**Хід аналізу.** 20 г ґрунту вносять в стакан, доливають 50 мл 1%-ного розчину алюмокалієвих галунів і струшують протягом 30 хвилин. В одержаній суспензії вимірюють активність нітрат-іонів шляхом вимірювання ЕРС електродної пари при перемішуванні. Вміст нітратів у пробі визначають за градувальним графіком чи безпосередньо за показами приладу – значенням рС (у випадку попереднього калібрування приладу).

Для побудови градувального графіку в координатах  $E(\text{мВ}) = f(-\lg[\text{NO}_3^-])$  використовують стандартні розчини  $\text{KNO}_3$  (0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 М).

**Розрахунки.** Вміст нітратів в ґрунті,  $X$ , у мг N/кг розраховують за рівнянням:

$$X = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot 14 \cdot 2,5 \cdot 10^3}{1 - (\omega / 100)}$$

Вміст нітратів у висушеному ґрунті розраховують за рівняннями:

$$X = 10^{(5,19 - p\text{NO}_3^-)} \text{ мг N/кг, } \text{чи} \quad X = 10^{(4,54 - p\text{NO}_3^-)} \text{ мг NO}_3^-/\text{кг}$$

де  $X$  - концентрація нітрату у витяжці, моль/л,  $p\text{NO}_3^- = -\lg C_{\text{NO}_3^-}$ , 14 - атомна маса Нітрогену,  $\omega$  - вологість взятого для аналізу ґрунту, %, яка встановлюється попередньо, шляхом висушування точної наважки ґрунту при  $T = 105\text{--}110^\circ\text{C}$  до постійної маси і розраховується за рівнянням:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{(m_0 - m)} \%,$$

де  $m$  - маса порожнього стакану,  $m_0$  - маса стакану з висушеним при  $105\text{--}110^\circ\text{C}$  ґрунтом,  $m_1$  - маса стакану з вологим ґрунтом.

*Лабораторна робота 2.3.*

### **Іонометричне визначення флуоридів у зубній пасті**

**Принцип методу.** Вільна форма  $\text{F}^-$  - іону в нейтральних розчинах може бути швидко визначена за допомогою флуорид-селективного електроду. При визначенні закомплексованих форм флуориду (в присутності  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), використовують «звільняючі» буферні розчини – реактиви, що утворюють більш стійкі комплексні сполуки з полізарядними іонами, тобто такі, що здатні витіснити флуорид-іон із внутрішньої координаційної сфери комплексних сполук металів. Селективність флуорид-селективного електроду, виготовленого на основі сполуки  $\text{LaF}_3(\text{Eu}^{2+})$ , стосовно інших аніонів є високою, за винятком  $\text{OH}^-$  - іонів ( $K_{\text{F}^-, \text{OH}^-} = 0,1$ ) – що обмежує максимальне значення рН. Крім цього, при вимірюванні слід враховувати протонування флуорид-іонів у кислих середовищах з утворенням молекулярної форми  $\text{HF}$ , яка не реєструється електродом. Тому, при вимірюванні слід підтримувати значення рН 5,0-5,5.

**Реактиви та інструменти:**

Вихідний стандартний розчин флуорид-іонів. За точною наважкою виготовляють 1л 1,00 % стандартного розчину  $\text{SnF}_2$  і переносять його у пластмасовий посуд. В наступному готують по 100 мл робочих розчинів, що містять 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60 %  $\text{SnF}_2$  шляхом розведення вихідного при введенні до кожного розчину по 0,400 г

малеїнової кислоти, як стабілізатора. Всі розчини зберігають у полімерному посуді (поліетиленовому, поліпропіленовому чи тефлоновому).

*Буфер загальної іонної сили (TISAB)* готують змішуванням 500 мл дистильованої води, 57 мл льодяної оцтової кислоти, 58 г натрій хлориду і 4 г динатрієвої солі 1,2-циклогексантиетраоцтової кислоти (ДЦТА, DCTA) в стакані на 1 л (суміш перемішують до розчинення компонентів). Охолоджують стакан на водяній бані, додають 5 М NaOH до значення рН в межах рН 5,0-5,5 (Контроль на рН-метрі). Переносять вміст стакану в мірну колбу на 1 л і доводять до мітки дистильованою водою.

Іономір, поліпропіленові стакани, флуорид-селективний електрод, хлор-срібний електрод порівняння.

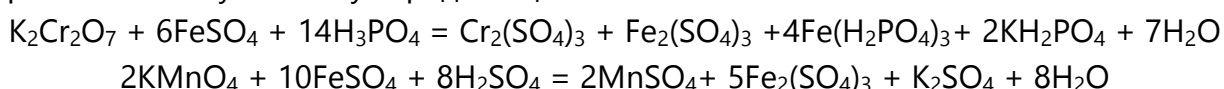
**Хід аналізу.** Для приготування стандартів поміщають приблизно 1 г зубної пасти, яка не містить флуориду, 30 мл дистильованої води і 1,00 мл вихідного стандарту в 50 мл пластмасові стаканчики і перемішують 2 хв. магнітною мішалкою. Одержані суспензії кількісно переносять в мірні колби на 100 мл, що містять по 50 мл TISAB і доводять до мітки дистильованою водою. Виготовлені стандартні розчини переносять у пластмасові стаканчики і вимірюють ЕРС ланцюга з флуорид-селективним електродом.

Аналогічно готують суспензію 1 г досліджуваної зубної пасти і вимірюють потенціал  $F - ICE$ . В процесі вимірювання потенціалів розчини перемішують, і покази зчитують через 2-3 хвилини. Вміст флуориду знаходять за градувальним графіком (у %  $SnF_2$ ).

#### *Лабораторна робота 2.4*

### **Визначення феруму (II) методом потенціометричного титрування**

**Принцип методу.** Метод ґрунтується на титруванні Fe (II) калій біхроматом чи перманганатом у кислому середовищі:



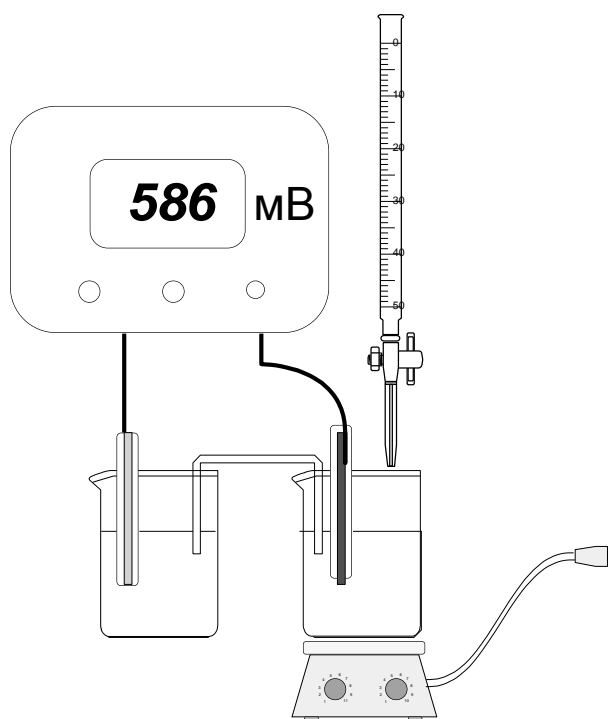
Точку кінця титрування встановлюють потенціометричним методом із використанням платинового індикаторного електроду (Рис.2.5).

#### **Реактиви та інструменти:**

0,05 н розчин солі Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6H_2O$ ; 0,05 н розчин  $K_2Cr_2O_7$  або  $KMnO_4$ ; 2 М розчин  $H_3PO_4$ , 2 М розчин  $H_2SO_4$ , 1М  $KCl$ .

“Іономер И-130” або універсальний іономір - ЭВ-74 оснащені платиновим та хлор-срібним електродами, електролітичний ключ, стакани, магнітна мішалка, бюретка, піпетки, мірний циліндр.

**Хід аналізу** За 15 хвилин до проведення титрування вмикають рН-метр чи іономір. Кнопка “0; t” повинна бути в натиснутому положенні. Заповнюють бюретку 0,05 н розчином  $K_2Cr_2O_7$  або  $KMnO_4$ . Стакан з електролітичним ключем заповнюють насиченим розчином  $KCl$  та впевнюються у відсутності бульбашок у сольовому містку – зазвичай це проводять завчасно.



а). *Стандартизація робочого розчину титранта.* У стакан для титрування вносять 5 мл стандартного розчину солі Мора, 20 мл 2 М розчину сульфатної кислоти (у випадку стандартизації калій перманганату) чи 20 мл 2 М розчину фосфорної кислоти (при стандартизації калій біхромату), занурюють платиновий електрод. В другий стакан занурюють хлор-срібний електрод.

Стаканчики з'єднують сольовим містком. Над стаканом з розчином аналіту закріплюють бюретку з титрантом.

**Рис.2.5** Принципова схема обладнання для потенціометричного титрування.

Натискають на кнопку “-1÷14” та “+mV”, якщо стрілка приладу виходить за межі шкали то натискають кнопку “-mV”. У стакан поміщають магнітну мішалку та вмикають її, після чого із бюретки порціями додають по 0,5 мл титранту, зчитуючи після кожної порції значення на індикаторі приладу і заносючи їх у таблицю 2.2.

При використанні приладу Іономер и-130 перемикачем 7 (див. Рис. 2.4) вмикають режим вимірювання ЕРС (**V**).

Таблиця. 2.2

V (титранта), мл											
E, мВ											

На початковій стадії титрування покази приладу змінюються в незначній мірі, поблизу точки еквівалентності спостерігається різка зміна, після чого покази знову будуть змінюватись повільно. Титрування закінчують введенням ще 3 - 5 мл (порціями титранту) - після стрибка титрування .

Завершивши титрування, сольовий місток поміщають у стакан з насиченим розчином калій хлориду. Платиновий електрод промивають дистильованою водою і занурюють в стакан з дистильованою водою.

б). *Титрування контрольного розчину* проводять аналогічно, порціями титранту по 0,5 мл.

**Обробка результатів.** За одержаними під час титрування даними, занесеними у таблицю, будують графіки в координатах E від  $V_{\text{титранту}}$ , та  $\Delta E/\Delta V$  від  $V_{\text{титранту}}$ , знаходять точку еквівалентності і розраховують масу  $\text{Fe}^{2+}$  у пробі за рівнянням:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C_T \cdot V_T \cdot A_r(\text{Fe})/1000$$



У випадку, твердого контрольного зразка, визначення вмісту феруму (II) проводять наступним чином:

Зважають на аналітичних вагах наважку проби, достатню для приготування приблизно 100 мл 0,1 н розчину ферум(II) сульфату, розчиняють в підкисленій (5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2)) дистильованій воді, кількісно переносять в колбу на 100 мл, доливають до мітки водою і перемішують. Для аналізу піпеткою відбирають 5 мл одержаного розчину і титрують, як вказано вище.

Вміст феруму (II) у % розраховують згідно рівняння:

$$X_{\text{Fe(II)}}(\%) = \frac{C_T \cdot V_T \cdot A_r(\text{Fe})}{10 \cdot m} \cdot \frac{V_K}{V_{\text{ал}}},$$

де  $V_T$  та  $C_T$  – об'єм та молярна концентрація еквіваленту титранту відповідно.

### **Контрольні питання**

1. Теоретичні основи та суть методів потенціометричного аналізу.
2. Рівняння Нернста.
3. Дифузійний потенціал та його роль у потенціометрії.
4. Пряма потенціометрія (іонометрія) та потенціометричне титрування.
5. Механізм виникнення електродних потенціалів. Подвійний електричний шар.
6. Класифікація електродів. Електроннообмінні - 1-го роду, 2-го роду, 3-го роду, окисно-відновні. Рівняння, які описують залежність потенціалу таких електродів від різних факторів.
7. Іонообмінні - іон-селективні мембранні електроди: тверді, рідкі, гомогенні, гетерогенні, скляні, кристалічні, з іонообмінником, з нейтральним переносником.
8. Особливості конструкції ІСЕ із внутрішнім розчином та твердим контактом.
9. Рівняння Нікольського-Ейзенмана при описі поведінки іон-селективних електродів.
10. Схема вимірювання потенціалів. Апаратура.
11. Індикаторні електроди та електроди порівняння.
12. Стандартний водневий електрод: конструкція та використання.
13. Конструкція та використання хлор-срібного і каломельного електродів
14. Іон-селективний електрод для визначення флуорид-іонів.
15. Скляний рН-електрод.
16. Пластифіковані мембранні електроди для визначення іонів нітрату, калію, кальцію, амонію.
17. Твердотільні електроди на основі сульфідів та галогенідів срібла.
18. Ензимні та газові електроди.
19. Методи кількісного потенціометричного аналізу. Метод градувального графіка, метод добавок.
20. Потенціометричне титрування. Класифікація за типом хімічної реакції.
21. Обробка результатів потенціометричного аналізу. Способи знаходження точки еквівалентності у потенціометричному титруванні. Методи обробки кривих титрування. За першою та другою похідними, за методом Грана.
22. Області практичного використання потенціометрії.

23. Хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики методів потенціометрії.  
Переваги і недоліки методів.
24. Потенціометричні датчики - сенсори. Поняття про сенсорну техніку.
25. Класифікація сенсорів. Використання електрохімічних сенсорів.
26. Іон-селективні польові транзистори.
27. Принципи вибору індикаторного електроду в потенціометричному титруванні.
28. Крутизна електродної функції іон-селективних електродів.
29. Розрахунок чутливості ICE з градувального графіка.
30. Методи розрахунку коефіцієнтів селективності ICE.
31. ЕРС гальванічного елемента:  $-\text{Ag} / [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} (0,001\text{M}), \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (2\text{M}) \parallel \text{Ag}^+ (0,05\text{M}) / \text{Ag} +$  складає 0,903 В. Розрахуйте загальну константу утворення ( $\beta_2$ ) комплексу  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , який утворюється згідно реакції:
- $$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$

32. Наважку сталі масою 2 г розчинили в нітратній кислоті, і після відповідної обробки, ванадій (у формі  $\text{VO}_2^+$ ) відтитрували потенціометрично 0,1 М розчином ферум (II) сульфату. Розрахуйте масову частку (%) ванадію в сталі, якщо у процесі титрування (ванадій відновлюється  $\text{VO}^{2+}$ ) були одержані наступні дані:

V ( $\text{FeSO}_4$ ), $\text{cm}^3$	2,0	12,0	19,0	20,8	21,0	21,2	23,0
E, мВ	1060	1000	940	901	885	841	830

33. Розчин  $\text{HCl}$  розбавили у мірній колбі до  $100 \text{ cm}^3$ , а аліквоту об'ємом  $20 \text{ cm}^3$  відтитрували потенціометрично 0,1 Н розчином  $\text{NaOH}$ . Визначте масу  $\text{HCl}$  в розчині (в мг), якщо в результаті титрування одержали наступні дані:

V ( $\text{NaOH}$ ), $\text{cm}^3$	1,5	1,8	1,9	1,95	1,98	2,0	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

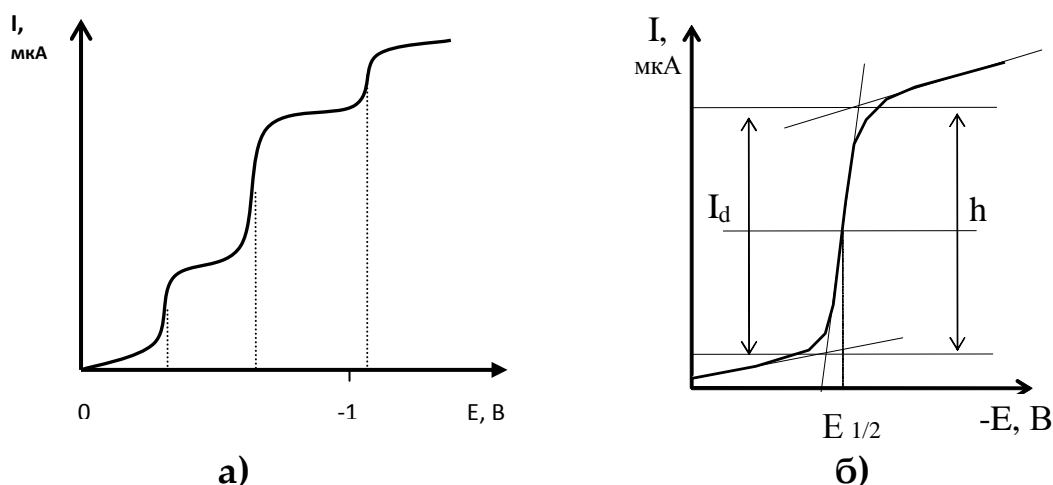
34. Розрахуйте потенціал цинкового електроду, зануреного в 0,05 М розчин  $\text{ZnCl}_2$  відносно водневого електроду при  $t=25^\circ\text{C}$ .

### III. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

Вольтамперометрія – група електрохімічних методів аналізу, які базуються на реєстрації залежності сили струму від прикладеного до робочого мікроелектроду потенціалу. Вольтамперометрію з використанням ртутних індикаторних електродів називають - **полярографія**.

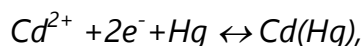
До зануреного у розчин робочого мікроелектроду (індикаторного, що поляризується) прикладається потенціал, який змінюється з часом за певною функцією, причому, одночасно реєструється залежність сили струму від потенціалу, що і служить джерелом інформації про якісний та кількісний хімічний склад розчину.

У класичній (постійно-струмовій) полярографії отримують залежності виду, приведені на рис.3.1.



**Рис.3.1.** Демпфований (згладжений апаратно) полярографічний спектр (а) та характеристики полярографічної хвилі (б).

Полярографічна хвиля відповідає певному електрохімічному процесу, наприклад, процесу відновлення іонів кадмію на РКЕ:



і характеризується певним положенням на осі абсцис - ( $E_{1/2}$ )-потенціалом півхвилі та висотою ( $I_d$ ), (ординати),- силою середнього дифузійного струму, причому, значення  $E_{1/2}$  – слугує якісною характеристикою речовини, а  $I_d$  – її кількісною характеристикою.

Математично, приведена графічна залежність описується рівнянням полярографічної хвилі (рівняння Гейровського-Кути для катодного процесу):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{I}{I_d - I}$$

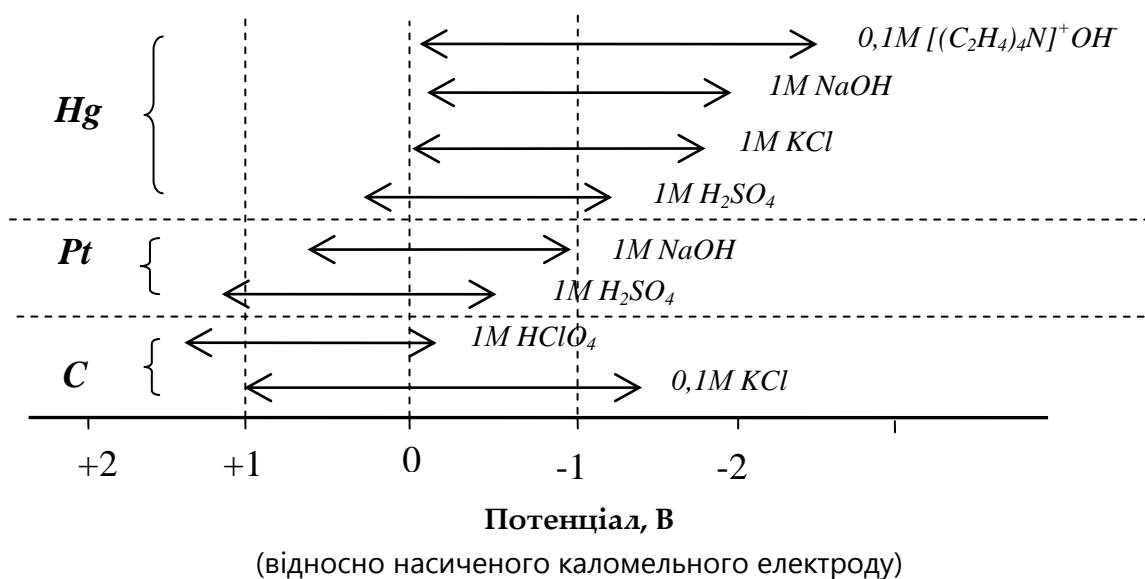
де  $I_d$ - середній граничний дифузійний струм,  $I$  – дифузійний струм при відповідному потенціалі

Висоту полярографічної хвилі (середнє значення граничного дифузійного струму в класичній полярографії) розраховують із напівемпіричного **рівняння Ільковича**:

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$$

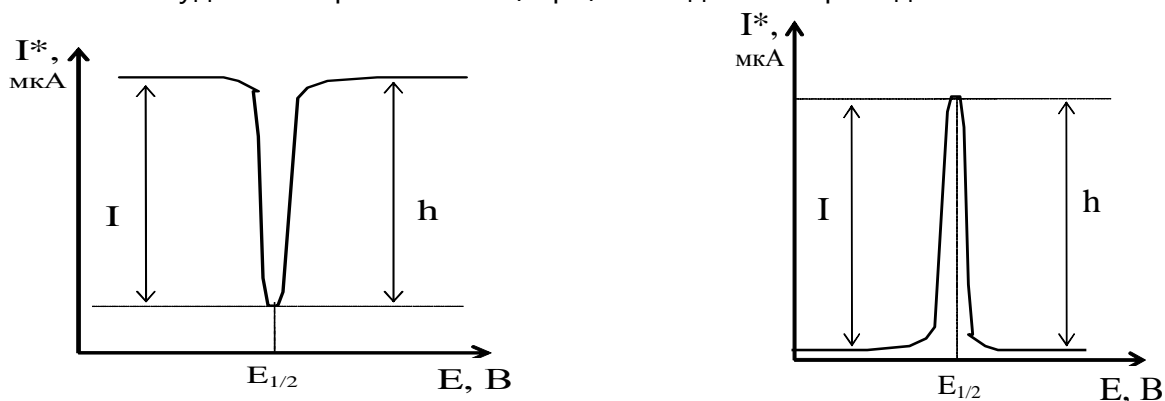
$I_d$  - середнє (за часом) значення дифузійного струму, мА;  $n$  - число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі,  $D$  - коефіцієнт дифузії деполаризатора ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$  - концентрація речовини, ммоль/л;  $m$  - швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с;  $\tau$  - час (період) капання, сек.; **607\*** - коефіцієнт, який включає сталу Фарадея (96487 Кл).

Типові значення діапазону розгортки потенціалу (відносно н.к.е.) для поширених електродів складають (Рис.3.2):



**Рис.3.2** Межі використання електродів у різних середовищах, виготовлених із різних матеріалів.

У неklasичних варіантах ВА - отримують інші за формою залежності - вольтамперограми у вигляді набору піків. Тобто, замість хвилі на відповідній залежності буде спостерігатись пік (горб) вигляд якого приведено на Рис. 3.3.



**Рис. 3.3.** Вольтамперні залежності (один деполяризатор) у деяких методах вольтамперометрії.

а) - інверсійна полярографія, б) - зміннострумова, ДІП, похідна полярографія.  $I^*$  чи функція  $I$ .

У поширеній в наш час диференційно-імпульсній полярографії висота (інтенсивність) піка прямо пропорційно пов'язана з концентрацією аналіту, що

виражається рівнянням: 
$$i_p = \frac{n \cdot F \cdot S_{Hg} \cdot C \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \cdot \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right), \quad \text{де } \sigma = e^{\left( \frac{nF \cdot \Delta E}{RT} \right)}, \quad \Delta E -$$

амплітуда імпульсу,  $S_{Hg}$  - площа поверхні краплі ртуті,  $F$  - стала Фарадея,  $n$ -число електронів, що беруть участь у процесі,  $D$ -коефіцієнт дифузії деполяризатора,  $t$ -період капання,  $R$  - універсальна газова стала.

Положення центру піка  $E_P$  є якісною характеристикою, пов'язаною із значеннями потенціалу півхвилі  $E_{1/2}$  класичної полярографії, наступним рівнянням: 
$$E_P = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

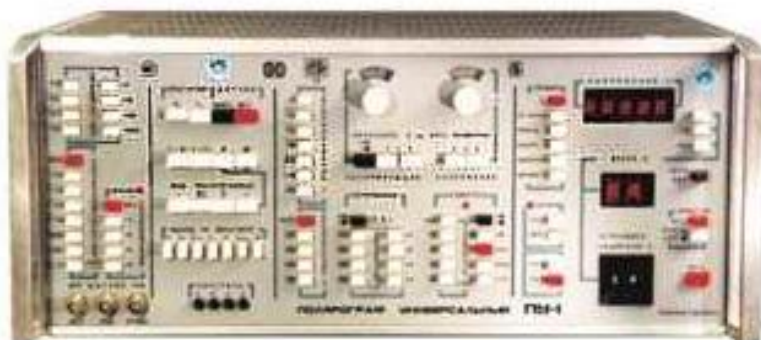
Ширина піку на половині його висоти залежить від числа електронів, що беруть участь у електродному процесі:

$$W_{1/2} = \frac{3.52 \cdot RT}{nF}.$$

Для реєстрації вольтамперних залежностей використовують відповідне обладнання – полярографи, потенціостати, які містять блок електролітичної комірки, блок управління (генерації та вимірювання струму) та реєструючий пристрій – самописець чи комп'ютер.

Перед проведенням аналізу слід ознайомитись із методикою роботи на приладі, порядком вмикання, можливими режимами роботи, правилами експлуатації та можливостями (метрологічними характеристиками обладнання).

Як приклад, на рисунку 3.4 приведено один із поширених на території СНД приладів – полярограф ПУ-1. (реєструючий пристрій відсутній на рисунку).



**Рис. 3.4.** Загальний вигляд ПУ-1 (електролітична комірка (зліва) та прилад)

ПУ-1 дозволяє проводити аналіз у різних режимах:

1. Класична полярографія (постійнострумова полярографія),
2. Похідна постійнострумової,
3. Імпульсна,
4. Диференційно-імпульсна,
5. Змінно-струмова,
6. Інверсійна ВА.

З використанням 2-х чи 3-х електродних комірок із ртутним крапельним електродом з самовільним чи примусовим відривом краплі або ж електродом висячої краплі ртуті.

*Лабораторна робота 3.1*

## Якісний полярографічний аналіз суміші іонів

Для одержання полярографічного спектру суміші катіонів можна використати одну із наступних сумішей:

- А. розчини солей кадмію, цинку на фоні аміачної буферної суміші;*
- Б. розчини солей кадмію, ніколу, кобальту на фоні аміачного буферу;*
- В. розчини солей бісмуту, стибію, плюмбуму на фоні 1М KCl.*

**Реактиви та інструменти.** Розчини металів із вихідною концентрацією  $10^{-2}$  моль/л. Буферні розчини, свіжовиготовлений насичений розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0,1% крохмаль, мірна колба, піпетки. Полярограф оснащений коміркою з ртутним крапельним електродом.

**Хід аналізу** (для суміші солей кадмію та цинку)

1. В мірну колбу на 50 мл поміщають 0,5 мл  $10^{-2}$  М розчину солі кадмію та 1,0 мл  $10^{-2}$  М розчину солі цинку, 15 мл свіжовиготовленого насиченого розчину натрій сульфіту ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 3-5 крапель 0,1% розчину желатину, доводять до мітки аміачним буферним розчином з  $\text{pH}=9-10$  і перемішують. Частина розчину переносять у комірку полярографа, попередньо промиту дистильованою водою і записують полярограму.
2. Для запису полярограми вмикають полярограф згідно інструкції (для ПУ-1 наступний: ).
  - При вимкненому датчику приладу у комірку встановлюють РКЕ.
  - Шляхом регулювання висоти резервуару із ртуттю встановлюють відповідний період капання ртуті ( 3-8 сек).
  - Вмикають датчик. Набором перемикачів "синхронизация" (починати з найменшого значення) – підбирають положення при якому, індикаторна лампочка стабільно фіксує відрив краплі. Натиснувши режим  $T_k$  визначають час життя краплі.
  - вибирають відповідний режим роботи (класичний, ДІП, чи ін.),
  - встановлюють початкове та кінцеве значення потенціалу (напр. 0; та -1,5 В відповідно),
  - швидкість розгортки та її напрям (катодна „—“),
  - діапазон струму (чутливість),
  - режим реєстрації („неперервний” чи „таст”), (у випадку використання ТАСТ режиму необхідно встановити «затримку» яка складає 70% від часу життя краплі)
  - регулюванням перемикачів самописця встановлюють перо в потрібне положення (0;0 – для двокоординатного самописця)
  - натискають „Пуск”, і вичікують завершення запису полярограми.
3. При наявності в розчині кількох електроактивних речовин (катіонів) стежать, щоб:
  - а) кількість хвиль, яка реєструється, відповідала числу електроактивних речовин у розчині (для деяких іонних форм елементів можуть спостерігатись декілька хвиль);
  - б) висота кожної полярографічної хвилі повинна бути достатньо для її вимірювання (50-90% від поля діаграмного паперу), останнє встановлюється підбором чутливості приладу – натисканням відповідних кнопок "діапазон тока".

Після завершення роботи обережно виїняти металічний тримач капіляра з комірки, обмити капіляр дистильованою водою, перевернути капіляр торцем вверху і вставити в гніздо біля резервуара з ртуттю. **Увага! Всі операції з коміркою слід проводити при вимкненому датчику.**

Досліджуваний розчин злити з комірки в стакан, відкривши кран, промити комірку дистильованою водою і вимкнути прилад. **Увага! Всі розчини після промивання комірки слід виливати у банки з надписом «Зливи ртуті»**

З одержаної полярограми знайти потенціал півхвилі кожного катіону за методом дотичних, а отриману ВА залежність вклеїти в лабораторний зошит та вказати всі режими роботи приладу.

### *Лабораторна робота 3.2*

## **Диференційно-вольтамперометричне визначення іонів металів**

**Принцип методу.** Метод градувального графіка широко застосовується у фізико-хімічних методах аналізу, в тому числі і в полярографії. Для чого записують на самописці полярограми п'яти - десяти стандартних розчинів аналіту різної концентрації. З одержаних даних будують графік залежності висот полярографічних хвиль стандартних розчинів від їх концентрації (комп'ютерна об-ка див. стор.16, п. 1.1)

При реєстрації полярограм стандартних і досліджуваного розчинів необхідно дотримуватись наступного правила:

Всі полярограми (стандартних та досліджуваних розчинів) необхідно реєструвати за однакових умов (капіляр РКЕ, період капання, чутливість приладу, висота ртутного стовпчика, режими полярографа)

### **Реагенти та інструменти:**

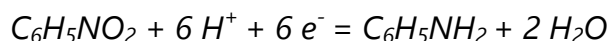
- полярограф, наприклад, універсальний полярограф ПУ-1, з ртутним крапельним електродом та самописцем, мірні колби на 50 мл, піпетки на 2, 5 та 10 мл, промивалка з дистильованою водою.
- вихідний  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин солі цинку (кадмію); аміачний буферний розчин; свіжо виготовлений насичений розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 0,1% водний розчин желатини.

### **Хід аналізу.**

- Для побудови градувального графіку, в мірні колби об'ємом 50 мл вносять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл  $10^{-2}$  М розчину цинку, добавляють 15 мл розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 3-5 крапель 0,1% розчину желатини і доводять аміачним буферним розчином до мітки. Розчини перемішують і через 10 хв. здійснюють реєстрацію полярограм.
- Реєстрацію вольтамперних кривих слід починати із найбільш концентрованого розчину, підбираючи чутливість приладу таким чином, щоб висота хвилі аналіту складала 75-90% від висоти діаграмної стрічки. Після цього записують полярограми менш розведених розчинів не змінюючи чутливості приладу. В аналогічних умовах проводять реєстрацію контрольних розчинів. Запис полярограм для кожного розчину доцільно проводити 2-3 рази.
- Вимірюють висоту полярографічних хвиль стандартних та контрольних розчинів. Будують градувальний графік та розраховують його параметри (див. §.1.1 ).
- За виміряними значеннями висот полярографічних хвиль контрольних розчинів знаходять концентрацію цинку, використовуючи градувальний графік та розраховують довірчий інтервал результату аналізу.
- Отримані результати надають для перевірки, після чого розраховують відносну похибку результату.

## Поляррографічне визначення домішок нітробензену в аніліні

**Принцип методу.** Анілін у промисловості одержують відновленням нітробензену, і тому технічний анілін зазвичай містить домішки нітробензену. Поляррографічний метод дозволяє визначати цю домішку при її вмісті 0,001 - 1,0 %. На ртутному крапельному катоді нітробензен відновлюється, утворюючи чітку поляррографічну хвилю, висота якої пропорційна концентрації аналіту:



Відновлення нітробензену проходить в декілька стадій, а приведенне рівняння є сумарним. Аналіз проводять у присутності соляної кислоти, причому за цих умов нітробензен дає чітку хвилю при -0,45 В, а анілін не заважає визначенню. Це дозволяє визначати нітробензен безпосередньо в аніліні, чим значно спрощується хід аналізу.

### Реагенти та інструменти.

Поляррограф, мірні піпетки, мірні колби, стандартний спиртовий розчин нітробензену, технічний анілін, соляна кислота (концентрована), нігрозин солянокислий.

**Хід аналізу.** Аналіз проводять за методом добавок (*прискорений варіант*). У комірку поляррографа вносять наважку аніліну, добавляють соляну кислоту і реєструють поляррограму домішки нітробензену. В наступному з піпетки добавляють спиртовий розчин нітробензену з відомою концентрацією (1 мг/мл) до збільшення висоти хвилі нітробензену приблизно вдвічі. Реєструють поляррограму розчину з відомою добавкою, визначають висоту хвилі і розраховують вміст нітробензену  $X$  (%) з рівняння:

$$X = \frac{m_1 \cdot h_x \cdot 100}{(h - h_x \cdot m)}$$

де  $m$  - наважка проби, мг;  $m_1$  - маса добавленого нітробензену, мг;  $h_x$  - висота хвилі на поляррограмі технічного аніліну, мм;  $h$  - висота хвилі на поляррограмі після добавки розчину нітробензену, мм.

### Контрольні питання

1. Поляррографія - принципи методу.
2. Поляррографічний спектр, поляррографічна хвиля та їх характеристика.
3. Класифікація методів вольтамперометрії за формою прикладеної напруги та за способом реєстрації ВА залежностей.
4. Перерахуйте конструкційні матеріали, що використовуються для виготовлення робочого електроду у вольтамперометрії. Які основні конструкції робочих електродів вам відомі.
5. Чому у ВА частіше використовують триелектродні комірки?
6. Принципова схема поляррографа.
7. Які електроди порівняння використовують у ВА?
8. Схематично зобразіть (нарисуйте) поляррографічний спектр розчину, що містить три деполаризатори (вказіть координати).
9. Запишіть рівняння Ільковича та розшифруйте всі його параметри.
10. Що називають характеристикою капіляру (РКЕ)?



11. Чи залежить період капання (PKE) від прикладеного потенціалу?
12. Сформулюйте та поясніть переваги PKE над іншими електродами.
13. Які види струмів мають місце у ВА. Як усувають міграційний струм?
14. Як усувають негативний вплив конденсаторного струму (струму зарядки) у полярографії?
15. Перерахуйте основні способи усунення полярографічних максимумів та хвиль кисню.
16. Нарисуйте загальний вигляд графічної залежності (вид аналітичного сигналу), яка одержується для суміші двох деполаризаторів у диференційно-імпульсній ВА.
17. Сформулюйте основні правила якісного полярографічного аналізу.
18. Які фактори впливають на потенціал півхвилі у полярографії?
19. Які методи кількісного ВА аналізу ви знаєте. Перерахуйте і дайте їх коротку характеристику?
20. В чому суть методу інверсійної вольтамперометрії, її основні особливості та переваги?
21. В чому суть адсорбційної інверсійної вольтамперометрії і якими перевагами вона володіє?
22. Окресліть межі використання методів ВА вкажіть їх переваги та недоліки.
23. Що таке хімічно-модифіковані електроди у ВА, наведіть приклади?
24. Яка основна перевага високочастотної зміннострумової полярографії над іншими ВА методами?
25. Дайте коротку порівняльну характеристику аналітичних можливостей основних різновидів ВА.
26. Що таке перенапруга виділення, від яких факторів вона залежить?
27. Запишіть математичний вираз рівняння полярографічної хвилі (Гейровського-Кути) для катодного процесу.
28. В яких методах використовують характеристику –  $E_{1/2}$ , якими факторами вона визначається та яку відіграє роль?
29. Вкажіть основні метрологічні характеристики інверсійної вольтамперометрії.
30. Сформулюйте основні принципи методу диференційно-імпульсної вольтамперометрії.
31. Вкажіть на можливі форми кривих амперометричного титрування. Відповідь ілюструйте графіками та відповідними хімічними реакціями чи півреакціями.
32. Якими факторами визначається сила дифузійного струму у вольтамперометрії.
33. Полярографічне визначення плюмбуму здійснювали в наступних умовах: а). маса ртуті, яка витікає з крапельного електроду за 100 с рівна 0,196 г., час життя 10 крапель ртуті складає 43,2 с. При роботі із цим електродом для 0,001 М розчину плюмбуму зафіксували дифузійний струм 8,76 мкА. б). Для нового капіляру з періодом капання 6,13 с і швидкістю витікання ртуті 3,85 мг/с дифузійний струм розчину з невідомою концентрацією  $Pb^{2+}$  склав 16,31 мкА. Розрахуйте концентрацію плюмбуму (в ммоль/дм<sup>3</sup>) у розчині з невідомою концентрацією.
34. Нарисуйте (схематично) криву амперометричного титрування іонів  $Pb^{2+}$  розчином  $K_2Cr_2O_7$ , при потенціалі індикаторного електроду „– 0,8 В” (відносно насиченого каломельного електроду), якщо при цьому відновлюються, як іони  $Pb^{2+}$ , так і іони  $Cr_2O_7^{2-}$ .
35. Полярографічним методом стандартних добавок провели аналіз розчину на вміст іонів  $Cd^{2+}$ . Досліджуваний розчин об'ємом 25 см<sup>3</sup> дає дифузійний струм рівний 1,88 мкА. Після введення до нього 5 см<sup>3</sup> стандартного розчину кадмію, з концентрацією  $2,12 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> виміряний дифузійний струм склав 5,27 мкА. Розрахуйте концентрацію кадмію (моль/дм<sup>3</sup>) у досліджуваному розчині.

## IV. КУЛОНОМЕТРІЯ, КОНДУКТОМЕТРІЯ ТА ЕЛЕКТРОФОРЕЗ

**Кулонометрія** - електрохімічний метод аналізу, який базується на вимірюванні кількості електричного струму, витраченого на протікання певної електрохімічної реакції із наступним розрахунком результатів аналізу згідно математичного виразу законів Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \cdot \eta$$

де  $m$  – маса речовини, що виділилась (окислилась чи відновилась) на електроді, г;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час електролізу, с;  $M$  – молярна чи атомна маса, г/моль;  $F$  – стала Фарадея;  $n$  – число електронів що беруть участь у процесі;  $\eta$  – вихід за струмом, ( $I \cdot t = Q$  – кількість електричного струму, Кл).

### Методи кулонометрії поділяють на:

- *пряму кулонометрію* – метод, в якому струм витрачається на безпосереднє перетворення аналіту.

- *кулонометричне титрування* – метод, в якому струм витрачається на утворення (генерацію) титранту, що реагує з аналітом.

В процесі кулонометричного титрування протікають 2 послідовні реакції:

1. Електрохімічна реакція генерації титранту.
2. Хімічна реакція між електрогенерованим титрантом та аналітом.

За умовами проведення експерименту розрізняють наступні різновиди кулонометрії:

- *амперостатичну (гальваностатичну)* – визначення проводять при постійній силі струму.

- *потенціостатичну* – визначення проводять при сталому потенціалі індикаторного електроду.

Основною умовою використання кулонометрії є 100% – ний вихід за струмом.

Математичний вираз виходу за струмом можна записати наступним чином:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}},$$

де  $m_{\text{практ}}$  – маса речовини, що виділилась (утворилась) при проходженні певної кількості електрики  $Q$ ;

$m_{\text{теор}}$  – маса речовини (теоретична), що повинна була виділитись, згідно законів Фарадея, при проходженні аналогічної кількості електрики –  $Q$ .

Кулонометрія - **абсолютний** метод аналізу, тобто метод, який дозволяє шляхом прямого вимірювання аналітичного сигналу відразу встановити масу аналіту, без попереднього градування приладу за стандартними зразками. Цим **кулонометрія позитивно відрізняється від більшості інших фізичних та фізико-хімічних методів**.

**Відсутність** потреб у приготуванні **стандартних розчинів та побудови градувальних графіків** надають переваги методу в плані простоти використання та точності аналізу.

Відомо, що електрохімічні перетворення протікають при накладанні до електродів певної різниці потенціалів, останню в першому наближенні можна розрахувати як

**напругу розкладу**, що є різницею **потенціалів виділення** речовин на аноді та на катоді.

$$U = E_a - E_k = E^{\circ}_{(a)} - 0,059/n \lg a_{[An]^{n-}} - \eta An^{\circ} - E^{\circ}_{(k)} - 0,059/m \lg a_{[Kt]^{m+}} - \eta Kt^{\circ}$$

де  $E_a$  - потенціал анода;  $E_k$  - потенціал катода;  $E^{\circ}_{(a)}$  - стандартний потенціал півреакції окислення-відновлення речовини, яка реагує на аноді, частіше аніону;  $a_{[An]^{n-}}$  - активність аніону;  $\eta An^{\circ}$  - перенапруга виділення речовини на аноді;  $E^{\circ}_{(k)}$  - стандартний потенціал півреакції окислення-відновлення речовини, яка реагує на катоді, зазвичай катіону;  $a_{[Kt]^{m+}}$  - активність катіону;  $\eta Kt^{\circ}$  - перенапруга виділення речовини на катоді.

### **Значеннями потенціалів виділення - визначається селективність методів прямої кулонометрії.**

В практиці, для неопробованих методик, **вибір потенціалу генераторного електроду**, що необхідний для проведення кулонометричного визначення, проводять шляхом одержання (реєстрації) вольтамперних кривих (в умовах, які відповідають умовам проведення кулонометричного визначення). Одержані вольтамперні дані, а саме, потенціал півхвилі аналізу ( $E_{1/2}$ , В) використовують для встановлення потенціалу при кулонометричному визначенні відповідної речовини, використовуючи правила:

#### **Робочий потенціал електроду вибирають:**

- для катодної реакції на 0,05 - 0,2 В більш від'ємний за  $E_{1/2}$ ,
- для анодної реакції на 0,05-0,2 В більш додатний за  $E_{1/2}$ .

При правильному виборі потенціалу можна провести розділення елементів та їх роздільне визначення, за умови, що  $E_{1/2,A} - E_{1/2,B} \geq 0,2$  В.

*Сприятливі умови виділення активних металів, створюються при проведенні електролізу на ртутному катоді.*

В процесі електролізу в потенціостатичній кулонометрії сила струму змінюється згідно експоненційного закону (кінетичне рівняння першого порядку):

$$I_t = I_o \cdot e^{\left(-\frac{D \cdot S}{\delta \cdot V} \cdot t\right)} = I_o \cdot e^{(-k \cdot t)}$$

де  $I_t$  - сила струму в певний момент часу,  $I_o$  - сила струму в початковий момент електролізу,  $D$  - коефіцієнт дифузії,  $S$  - поверхня електроду,  $\delta$  - товщина дифузного шару,  $V$  - об'єм розчину,  $t$  - час електролізу.

Важливим моментом проведення кулонометричного титрування та й прямого кулонометричного аналізу, є зупинка процесу (лічильника струму) в точці, коли реагуючі компоненти знаходяться у стехіометричних співвідношеннях (в точці еквівалентності).

На практиці використовують різні способи встановлення моменту завершення хімічної та електрохімічної реакцій, зазвичай: потенціометричний, амперометричний та спектрофотометричний.

Способи вимірювання кількості електрики в кулонометрії:

- електронні інтегратори, які дозволяють з належною точністю (визначається обладнанням!) фіксувати добуток часу на силу струму.

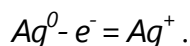
- інколи корисним є і розрахунковий метод - на базі реєстрації залежностей  $I=f(t)$ .

із числа старших способів можна відмітити:

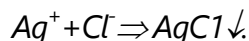
- метод із застосуванням «електрохімічних кулонометрів»: гравіметричних, титриметричних чи вольюмометричних.

## Визначення хлоридів методом кулонометричного титрування

**Принцип методу.** В основу методу покладено принцип утворення титранту під впливом електричного струму (електрогенерація титранту) та амперометричної індикації кінцевої точки титрування. Вимірювання проводиться наступним чином. В комірку для титрування вносять допоміжний розчин (фон) для створення певної електропровідності розчину та певний об'єм розчину аналіту. В комірку поміщається пара індикаторних і пара генераторних електродів. До пари індикаторних електродів прикладається певна напруга поляризації, внаслідок чого в ланцюгу електродів встановлюється певний струм, величина якого залежить від іонного складу розчину що аналізують. До пари генераторних електродів прикладається постійний струм від стабілізованого джерела живлення. При цьому на одному із генераторних електродів (аноді) проходить утворення титранту. При замиканні ланцюга, одночасно вмикається лічильник часу. Так, при визначенні хлорид-іонів, срібний анод (він входить в пару генераторних електродів) електролітично розчиняється з утворення іонів срібла згідно рівняння електрохімічної реакції:



Іони срібла, що утворились, вступають в хімічну реакцію з аналітом - хлорид-іонами згідно реакції:



В кінці титрування, коли всі хлорид-іони зв'яжуться в AgCl з генерованими іонами срібла  $Ag^+$  - в розчині з'являються вільні іони срібла  $Ag^+$ . Поява вільних іонів аргентуму викликає деполяризацію індикаторних електродів, в результаті чого у їх ланцюгу різко збільшується струм, що в свою чергу викликає спрацювання релейної системи, яка розриває ланцюг живлення генераторних електродів і зупиняє електричний секундомір. На цьому процес титрування припиняється. Прилад дозволяє вимірювати масу хлорид-іонів у межах від 1 до 100 мг.

**Реактиви та інструменти.** *Розчин фону.* Фон, до складу якого входить 0,1 н розчин азотної кислоти в 10 %-ній оцтовій кислоті готують наступним чином: мірним циліндром відміряють 91 мл оцтової кислоти, переносять в мірну колбу на 1 л і доводять об'єм рідини до мітки дистильованою водою. В наступному відбирають піпеткою 8,3 мл концентрованої азотної кислоти, переносять в мірну колбу на 1 л і доводять об'єм до мітки виготовленою 10 %-ною оцтовою кислотою. *Розчин желатини.* Для приготування 0,5 % розчину желатини 0,5 г препарату розчиняють у 100 мл гарячої дистильованої води при нагріванні та перемішуванні розчину.

### Методика роботи на приладі Т-201 МІ (Рис.4.1)

Підключають прилад до мережі електричного струму (220 В) і натискають на кнопку "пуск". Перемикачем "генератор, ток" задають значення генераторного струму = 10 мА, та перемикачем "конечная точка" - 10 мкА індикаторного струму. Через 15-20 хв. у

стаканчик титрувального стенду вносять 15 мл розчину фону та 5 капель розчину желатини, вмикають мішалку і натискають кнопку "підготов.", при цьому засвічується індикаторна лампочка "підготов.". Слідкують за показами мікроамперметра і коли на індикаторі струму встановиться значення менше 5 мкА натискають на кнопку "пуск". Прилад автоматично відтитрує хлорид-іони у розчині і на цифровому табло висвітить значення маси хлорид-іонів у фоновому розчині в міліграмах. Розчин фону виливають із стаканчика, електроди споліскують дистильованою водою і витирають фільтрувальним папером. Проводять ще два паралельні титрування фону. Знаходять середнє значення.



**Хід аналізу.** Титрування стандартного розчину калій хлориду. У стаканчик відбирають 15 мл розчину фону, 5 капель желатини, 0,1 - 0,3 мл стандартного розчину KCl, в наступному поступають як описано вище. Повторюють визначення ще 2 рази.

Розраховують середнє значення. Від середнього значення стандартного розчину віднімають середнє значення одержане для фону.

**Рис.4.1.** Загальний вигляд кулонометричного титратора T201M1.

*Визначення хлорид-іонів у контрольному розчині.* У стаканчик вносять 15 мл розчину фону, 5 капель желатини, аліквотну частину контрольного розчину і проводять визначення, як описано вище. Вміст хлорид-іонів знаходять за рівнянням:

$$C_{Cl^-} (мг / л) = \frac{(m - m_0)}{V} \cdot 1000$$

де:  $m$  - значення, одержане при титруванні проби,  $m_0$  - значення, одержане при титруванні фону,  $V$  - аліквотна частина, мл.

### Кондуктометрія

В основі кондуктометричних методів аналізу лежить вимірювання електропровідності речовин (зазвичай розчинів, рідше - твердих тіл).

За технікою виконання експерименту **методи кондуктометрії поділяють** на:

- **пряму кондуктометрію,**
- **кондуктометричне титрування.**

У першому варіанті електропровідність є аналітичним сигналом, що пов'язаний з концентрацією аналіту відповідною залежністю. В другому – вимірювання електропровідності лежить в основі встановлення іншого аналітичного сигналу – об'єму титранту витраченого на реакцію з аналітом.

Дистильована вода та більшість інших чистих розчинників, характеризуються низькою електропровідністю (наприклад електропровідність звичайної дистильованої води лежить в межах  $1 \times 10^{-6}$  См/м (Сіменс на метр), тобто чиста вода містить тільки незначну кількість носіїв заряду (іонів), що й використовується для оцінки її якості.

Важливим для аналізу питань є зв'язок електропровідності розчинів із концентрацією та природою електроліту:

#### **Залежність електропровідності розчинів від концентрації електроліту:**

- для сильних електролітів: 
$$\kappa = \frac{C \cdot f_{\lambda}}{1000} \cdot (\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0)$$

- для слабких електролітів: 
$$\kappa = \frac{C \cdot \alpha}{1000} \cdot (\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0)$$

де  $C$  – молярна концентрація еквіваленту електроліту (моль/л),  $f_{\lambda}$  – коефіцієнт електропровідності,  $\alpha$  – ступінь дисоціації слабого електроліту,  $\lambda_{+}^0$  та  $\lambda_{-}^0$  – рухливості катіону та аніону відповідно.

- для суміші електролітів 
$$\kappa = \frac{1}{1000} \sum C_i \lambda_i$$

де  $C_i$  – концентрація іону,  $\lambda_i$  – рухливість іону,

Електропровідність розчинів залежить від температури:

$$\kappa_t = \kappa_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2)$$

де  $\kappa_t$  – електропровідність при відповідній температурі  $t$ ,  $\kappa_0$  – електропровідність при  $t = 0$  °С,  $\alpha$  і  $\beta$  – коефіцієнти, які залежать від природи та концентрації електроліту,  $t$  – температура, °С.

**Молярна електропровідність ( $\Lambda$ )** – це електропровідність комірки у якій 1 моль речовини в розчині знаходиться між двома електродами площею 1 м<sup>2</sup>, що розташовані на відстані 1 м один від одного. Одиницею вимірювань  $\Lambda$  у системі СІ є Ом<sup>-1</sup>×м<sup>2</sup>×моль<sup>-1</sup>.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C}$$

Молярна електропровідність із зменшенням концентрації електроліту зростає і за нескінченного розбавлення, коли взаємний вплив іонів майже відсутній, вона досягає максимального (граничного) значення:

$$\Lambda = \Lambda^0 + B\sqrt{C}$$

де  $\Lambda^0$  – гранична молярна електропровідність, Ом<sup>-1</sup>×м<sup>2</sup>×моль<sup>-1</sup>,  $B$  – емпіричний коефіцієнт.

Електропровідність розчинів електроліту є **адитивною величиною**, тобто визначається сумарною концентрацією та властивостями всіх присутніх іонів.

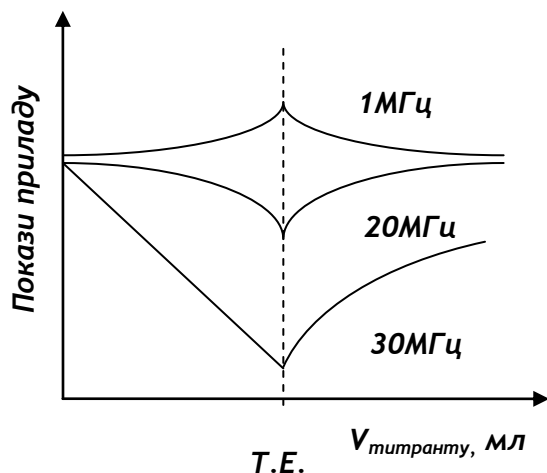
Як електропровідність будь-якого типу, іонна електропровідність залежить від розмірів та форми провідника:

$$\chi = k \frac{S}{l} \sum C_i \cdot \lambda_i$$

У **кондуктометрії**, на відміну від інших електрохімічних методів, для аналізу зазвичай використовують **змінний струм**.

В залежності від частоти змінного струму розрізняють звичайні (низькочастотні – 100н Гц - н кГц) та високочастотні (н ÷ 100н МГц) методи.

Головною особливістю (перевагою) високочастотних методів є **відсутність прямого контакту електродів із розчином**, тобто електроди винесені за зовнішні межі комірки – вони обгортають комірку.



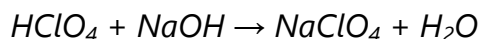
В процесі високочастотного титрування наявні зміни декількох параметрів системи – **електропровідності, діелектричної проникності та магнітної проникності розчинів**, на які реагує вимірювальне обладнання.

**Рис. 4.2.** Вплив частоти струму на форму кривої кислотно-основного титрування

#### Лабораторна робота 4.2

### Високочастотне титрування сильної кислоти лугом

**Принцип методу.** При титруванні сильної кислоти лугом (метод нейтралізації) протікає реакція, наприклад:



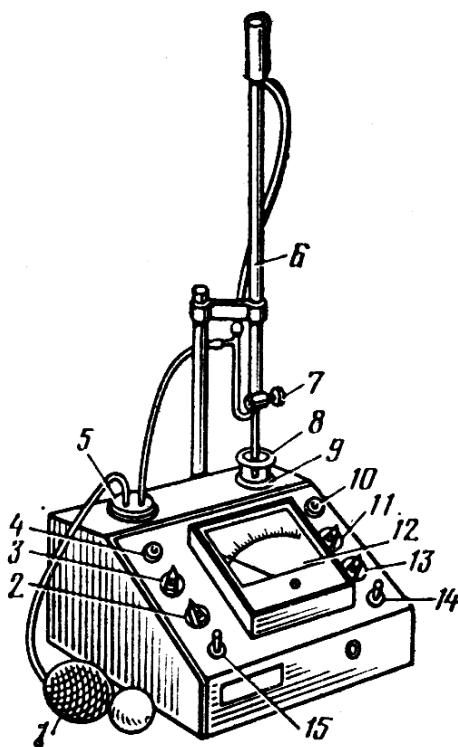
#### Реактиви та інструменти:

- 0,1000 н розчин хлоратної (VII) кислоти (HClO<sub>4</sub> стандартний розчин) чи іншої сильної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- ~ 0,1 н гідроксид натрію,
- мірна колба на 100 мл, піпетка з градуванням на 5 мл,
- високочастотний титратор, наприклад ТВ-6Л.

#### Порядок роботи на титраторі ТВ-6Л:

1. Перед підключенням приладу до мережі, необхідно перевірити положення штепсельного перемикача напруги (127 або 220 вольт), після чого перемикач "чутливість" встановити в положення "4". Ввімкнути прилад - тумблер в положення "включено" при цьому засвітиться індикаторна лампа. Прилад повинен „прогрітись” протягом 15-30 хв.
2. Ручкою "грубо" встановити стрілку приладу на середині шкали.
3. Встановити бюретку в штатив і заповнити її титрантом.
4. Перенести в комірку (стакан) розчин що титрують, розбавити розчинником (дистильованою водою) до рівня що на 3-5 мм є вищим від краю верхнього електрода датчика.
5. Занурити магнітну мішалку в стакан і увімкнути тумблер "мешалка".
6. Записати початкові покази приладу. Після кожного введення порції титранту записують покази приладу.

**Хід роботи.** При визначенні сильної кислоти у невідомому розчині, перш за все необхідно встановити концентрацію лугу за стандартним розчином кислоти. Для чого: внести у стакан приладу 4 мл 0,1 н розчину кислоти, встановити стакан в комірку і долити дистильовану води до рівня розчину в стакані на 3-5 мм вище верхнього електрода. Помістити в стакан магнітну мішалку, ввімкнути її двигун і відрегулювати швидкість перемішування. Встановити стрілку індикаторного приладу на 5-10-ій



поділці в лівому секторі шкали. Заповнити бюретку розчином лугу (NaOH) та встановити рівень в бюретці «0». Записати початкові покази приладу, після чого добавляти по 0,5 мл лугу, кожен раз записуючи покази приладу. На основі отриманих результатів побудувати криву титрування. З отриманої залежності знайти точку еквівалентності та розрахувати концентрацію лугу за рівнянням:

$$N_{NaOH} = \frac{N_{HClO_4} \cdot V_{HClO_4}}{V_{NaOH}}$$

**Рис. 4.3.** Загальний вигляд титратора ТВ-6Л: 1 – груша; 2 – ручка регулювання швидкості перемішування; 3 – ручка перемикавання чутливості; 4, 10 – сигнальні лампочки; 5 – посудина для титранту; 6 – бюретка; 7 – кран бюретки; 8 – стакан для титрування; 9 – комірка; 11 – ручка грубої установки шкали; 12 – мікроамперметр; 13 – ручка точної установки шкали; 14 – тумблер вмикання приладу; 15 – тумблер вмикання мішалки

Аналогічно провести титрування контрольного розчину кислоти.

До розчину, який містить невідому кількість сильної кислоти, добавляють дистильовану воду до вказаного раніш рівня. В наступному проводять операції, як описано при стандартизації титранту. На основі одержаних даних будують криву титрування, знаходять точку еквівалентності та розраховують масу, наприклад хлоратної (VII) кислоти за рівнянням:

$$m(HClO_4) = C_H(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot E(HClO_4) / 1000 \text{ (г)}.$$

де  $C_H(NaOH)$  – нормальність лугу,  $V_{NaOH}$  – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування до точки еквівалентності, мл,  $E(HClO_4)$  – еквівалент хлоратної (VII) кислоти що рівний її молекулярній масі.

## Електрофоретичні методи

**Електрофорез** (від електро- і грец. φορέω — переносити) – процес **розділення** іонних форм та частинок дисперсної фази речовин, внаслідок різниці у їх міграції під впливом електричного поля.

Під **міграцією** розуміють різну відстань чи швидкість переміщення.

Різні іонні форми речовини (у розчині) від простих (одноатомних) іонів до складних макромолекулярних систем (білків та деяких полімерів) характеризуються різними:



1. розмірами та формою,
2. зарядом (величина та знак),
3. сольватною (гідратною) оболонкою,
4. рухливістю,
5. сорбційними властивостями, тощо.

Ці фактори зумовлюють різну міграцію частинок у розчині, що є основою електрофоретичного розділення.

### За апаратурним оформленням розрізняють:

- Площинний (класичний) електрофорез
- Капілярний електрофорез (високо-ефективний капілярний електрофорез -ВЕКЕ)

### Фактори, які впливають на розділення речовин методом електрофорезу.

На швидкість міграції зон, їх розділення, розмивання та відтворюваність результатів крім вищезгаданих „внутрішніх ” факторів впливають:

1. Градієнт потенціалу (напруга/відстань між електродами).
2. Природа та властивості носія (інертного матеріалу) його сорбційні та хімічні властивості.
3. Природа та концентрація фонового електроліту (іонна сила).
4. рН електроліту, його буферна ємність.
5. Температура та її зміни в процесі розділення.
6. Наявність додаткових компонентів (модифікаторів) електроліту.

Відстань переміщення ( $l$ ) певного компонента залежить від його рухливості ( $\mu$ ), часу проведення процесу ( $t$ ) та градієнту потенціалу ( $U/L$ ) згідно рівняння:

$$l = \mu \cdot t \cdot \frac{U}{L}, \text{ де } U - \text{прикладена різниця потенціалів, } L - \text{відстань між електродами.}$$

В процесі проведення розділення наявний **потік води в напрямку від аноду до катоду**, в зв'язку з тим, що катіони є більш сольватованими (більші числа сольватації) порівняно із аніонами. Це явище називається **електроосмос**, і воно призводить до переміщення нейтральних молекул від точки внесення до катоду на певну відстань.

На сьогодні, у зв'язку з високою ефективністю та швидкістю розділення, широкого поширення набув **капілярний електрофорез** – різновид, у якому розділення проходить в тонких плавлених кварцових капілярах ( $l=50-100\text{см}$ ,  $\varnothing_{\text{вн.}}=25-100\text{ мкм}$ ;  $\varnothing_{\text{зовн.}} \sim 400\text{ мкм}$ ) при використанні високих напруг – 10000-30000 В.

У випадку, коли реєстрація аналітичного сигналу здійснюється за допомогою відповідного детектора, пов'язаного із комп'ютером чи самописцем, а проба вводиться за допомогою спеціальної системи вводу - різновид називають **високоєфективним капілярним електрофорезом (ВЕКЕ)**.

Ефективність ВЕКЕ складає  $n \times 10^5 - 10^6$  теоретичних тарілок, і залежить від наступних факторів:

$$N = \frac{\mu \cdot E \cdot l}{2 \cdot D}, \quad \text{чи } N = \frac{\mu_{\text{заз}}}{2D} \cdot U \cdot \frac{l}{L}, \quad \text{або } N = \frac{l^2}{2D \cdot t_m}, \quad N = 5,54 \frac{t_m^2}{w_{1/2}^2}$$

де  $\mu$  - електроосмотична рухливість,  $l$  - відстань переміщення,  $D$ -коефіцієнт дифузії,  $E$  – прикладений градієнт потенціалу,  $E=U/L$ ,  $t_m$ - час міграції,  $U$ -прикладений до електродів потенціал.

**Ефективність розділення великих молекул у ВЕКЕ є вищою за ефективність розділення малих**

**Електрофоретична рухливість** рівна:  $\mu = \frac{v}{E} = v \frac{L}{U}$

де  $E$  – градієнт потенціалу,  $E = \frac{U}{L}$ ,  $U$  – різниця потенціалів,  $L$  – загальна довжина капіляру,

Явна рухливість  $\mu_{\text{заг}} = \frac{l \cdot L}{t_m \cdot U}$ , електрофоретична рухливість  $\mu = \frac{L \cdot l}{U} \cdot \left( \frac{1}{t_m} - \frac{1}{t_{\text{mn}}} \right)$

$$\mu_{\text{ЕОП}} = \frac{v_{\text{ЕОП}}}{E} = v_{\text{ЕОП}} \frac{L}{U}$$

$$\mu_{\text{заг}} = \frac{v_{\text{заг}}}{E} = v_{\text{заг}} \frac{L}{U}$$

**фактор розділення** (роздільна здатність) складає:  $R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta v}{\bar{v}}$ ,

де  $\Delta v$  різниця в швидкостях міграції,  $\bar{v}$  – середня швидкість міграції компонентів.

**Приклад розв'язку задач**

**Задача.** При електрофоретичному розділенні методом зонного електрофорезу (ЗЕ) використано капіляр довжиною 31,5 см з ефективною довжиною розділення 25,2 см. Прикладений потенціал складав 30 кВ. За цих експериментальних умов пік нейтрального маркера з'явився на електрофореграмі при 3 хв.

Розрахувати значення електрофоретичної рухливості сполуки, час міграції якої складав 2,5 хв., а також розрахуйте коефіцієнт дифузії цієї сполуки, враховуючи, що число теоретичних тарілок складало  $N=80000$ .

<b>Дано:</b>	<b>Формули, розрахунки</b>
$L = 31,5 \text{ см},$ $l = 25,2 \text{ см}$ $U = 30 \text{ кВ}$ $t_{\text{mn}} = 3 \text{ хв.}$ $t_m = 2,5 \text{ хв.}$ $N = 80000$	<p align="center">1. Варіант А)</p> $\mu = \frac{L \cdot l}{U} \cdot \left( \frac{1}{t_m} - \frac{1}{t_{\text{mn}}} \right) = \frac{31,5 \cdot 25,2}{30000} \cdot \left( \frac{1}{150} - \frac{1}{180} \right) = 2,94 \times 10^{-5} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{сек}} \right]$ <p align="center">Варіант Б).</p> $v_{\text{заг}} = \frac{l}{t_m} = \frac{25,2}{150} = 0,168 \left[ \frac{\text{см}}{\text{сек}} \right] \quad v_{\text{ЕОП}} = \frac{l}{t_{\text{mn}}} = \frac{25,2}{180} = 0,140$ $v = v_{\text{заг}} - v_{\text{ЕОП}} = 0,168 - 0,140 = 0,028$ $\mu = \frac{v}{E} = v \frac{L}{U} = 0,028 \cdot \frac{31,5}{30000} = 2,94 \times 10^{-5}$ <p align="center">2. Варіант А. <math>N = \frac{l^2}{2D \cdot t_m} \quad D = \frac{l^2}{2N \cdot t_m} = \frac{25,2^2}{2 \cdot 80000 \cdot 150} = 2,646 \times 10^{-5} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]</math></p> <p align="center">Варіант Б. <math>N = \frac{\mu_{\text{заг}} \cdot U \cdot l}{2D} \quad \mu_{\text{заг}} = \frac{l \cdot L}{t_m \cdot U} = \frac{25,2 \cdot 31,5}{150 \cdot 30000} = 1,764 \times 10^{-4}</math></p> $D = \frac{\mu_{\text{заг}} \cdot U \cdot l}{2 \cdot L \cdot N} = \frac{1,764 \times 10^{-4} \cdot 30000 \cdot 25,2}{2 \cdot 31,5 \cdot 80000} = 2,646 \times 10^{-5}$
<b>Знайти:</b> $\mu$ -? $D$ -?	

### **Контрольні питання**

1. Зобразіть принципову схему для проведення кулонометричних визначень за методом потенціостатичної кулонометрії.
2. Запишіть математичний вираз об'єднаних законів Фарадея.
3. Що таке вихід за струмом, і в якому методі аналізу він відіграє вирішальне значення?
4. Чому кулонометрію відносять до „абсолютних” методів аналізу?
5. Перерахуйте способи вимірювання кількості електричного струму в кулонометрії.
6. Перерахуйте способи встановлення кінця електрохімічної реакції в кулонометрії.
7. Як змінюється сила струму з часом у методі потенціостатичної кулонометрії?
8. Як змінюється сила струму з часом у методі амперостатичної кулонометрії?
9. Запишіть рівняння для розрахунку кількості електричного струму в методі потенціостатичної кулонометрії.
10. Яка залежність може реєструватись у методі потенціостатичної кулонометрії?
11. Що служить аналітичним сигналом в кулонометрії?
12. Основні різновиди методів кулонометрії: пряма кулонометрія та кулонометричне титрування.
13. Принципові схеми кулонометричних установок.
14. Хімічні кулонометри: гравіметричні, титриметричні (титраційні), газові - їх конструкція та принцип роботи.
15. Способи фіксації моменту закінчення електрохімічної реакції: за допомогою кольорових індикаторів, потенціометричними, амперометричними та кондуктометричними методами.
16. Типи реакцій, які використовують в кулонометричному титруванні.
17. Області використання кулонометрії. Метрологічні характеристики кулонометричного методу аналізу.
18. Точність методу кулонометрії та фактори якими вона визначається.
19. Чутливість кулонометричного аналізу. Обґрунтування мінімальної визначуваної кількості речовини.
20. Переваги методу кулонометричного титрування перед класичним титруванням.
21. Застосування кулонометрії для визначення органічних речовин.
22. Який вигляд має експериментальна і теоретична залежності сили струму від прикладеної напруги при електролізі?
23. Як розраховується напруга (потенціал розкладу), що необхідна для надійної роботи електрохімічної комірки?
24. Особливості електролізу при постійній силі струму.
25. Особливості електролізу при постійному потенціалі.
26. Що таке зовнішня та внутрішня генерація титранту в кулонометрії ? Поясніть їх на основі графічного зображення можливих варіантів електролітичних комірок та практичного використання для визначення речовин.
27. Чи можна визначити іони купруму в присутності іонів аргентуму методом прямої кулонометрії? Відповідь обґрунтуйте.
28. Викладіть основні принципи та особливості кулонометричного визначення хлорид-іонів.
29. Які ви знаєте способи вимірювання кількості електричного струму у потенціостатичній кулонометрії, і в чому їх суть?
30. Наведіть любі два приклади використання методу кулонометричного титрування. Запишіть відповідні електрохімічні та хімічні реакції.
31. Якими перевагами та недоліками володіють методи кулонометрії в порівнянні з іншими методами аналізу?
32. В чому суть кондуктометричного методу аналізу?
33. Що називають питомою та еквівалентною електропровідністю розчину?

34. Як виливають на електропровідність:  
а) природа електроліту та розчинника;  
б) концентрація електроліту (сильного, слабого);  
в) температура?
35. Вкажіть важливіші області застосування прямої кондуктометрії.
36. В чому суть кондуктометричного титрування і якими особливостями воно володіє?
37. Який вигляд мають криві кондуктометричного титрування для реакцій:  
а) кислотно-основної взаємодії;  
б) осадження;  
в) комплексоутворення?
38. Як проводять кондуктометричне титрування сумішей речовин, і коли це можливо?
39. Наведіть найпростішу схему установки для вимірювання електропровідності розчину.
40. В чому суть високочастотного титрування?
41. Особливості методу високочастотного титрування.
42. Области використання високочастотного титрування.
43. Схематично нарисуйте криву титрування хлоридної кислоти розчином лугу.
44. Нарисуйте схематично криву титрування сульфатної кислоти розчином барій хлориду.
45. Якими перевагами володіє високочастотне титрування порівняно з іншими титриметричними методами?
46. Нарисуйте принципову схему для вимірювання електропровідності розчинів.
47. Що таке стала електролітичної комірки і яким чином її встановлюють?
48. Що таке електрофорез?
49. Які різновиди електрофорезу вам відомі (класифікація).
50. Що таке міграція іонів і якими факторами вона визначається?
51. Принципова схема класичного електрофоретичного обладнання.
52. Що служить якісною, а що кількісною характеристикою компоненту на електрофореграмі?
53. Від яких факторів залежить відстань переміщення речовини при електрофорезі?
54. Що таке електро-осмотичний потік?
55. Принципова схема обладнання вискоефективного капілярного електрофорезу (ВЕКЕ).
56. Способи введення проби у ВЕКЕ.
57. Детектори ВЕКЕ.
58. Основні характеристики ВЕКЕ.
59. Час знаходження компонентів проби у капілярі (ВЕКЕ) можна регулювати:  
А) зміною напруги  
Б) зміною рН  
В) зміною концентрації ведучого електроліту (робочого буферного розчину).  
Г) зміною температури.  
Д) особливими добавками.  
Вкажіть яка, чи які, із відповідей є правильними.
60. Що пройде в капілярі при електрофоретичному розділенні, якщо вимкнути систему його охолодження ?
61. Який профіль має електро-осмотичний потік у ВЕКЕ, і підвищення якої характеристики розділення він забезпечує?
62. Перерахуйте основні проблеми методу ВЕКЕ.
63. Які техніки концентрування використовують у ВЕКЕ, і в чому їх суть?
64. Перерахуйте поширені детектори ВЕКЕ та вкажіть межі їх застосування.
65. Вкажіть значення ефективності розділення методом ВЕКЕ (число теоретичних тарілок)

66. Як контролюють швидкість та напрямок електро-осмотичного потоку?
67. Що таке електрофоретична рухливість?
68. Піридин ( $C_5H_5N$ ) у розчині визначили кулонометричним титруванням іонами  $H^+$ , які утворюються при електролізі водного розчину. Визначте масу піридину (мг), якщо електроліз проходив при силі струму 50 мА протягом 10 хв.
69. Пробу стічної води об'ємом  $100\text{ см}^3$ , яка містить фенол відтитрували бромом, електрогенерованим з калій броміду, згідно рівняння:
- $$C_6H_5OH + 3 Br_2 = C_6H_2OHBr_3 + 3Br^- + 3H^+$$
- Розрахуйте концентрацію фенолу в стічній воді (мкг/см<sup>3</sup>), якщо для  $10\text{ см}^3$  проби електроліз проводили протягом 4 хв. 35 с при силі струму 0,035 А.
70. Концентрацію ціанід-іонів в  $10\text{ см}^3$  розчину електролізної ванни визначили титруванням електрогенерованими іонами гідрогену ( $H^+$ ) в присутності метилоранжу. Забарвлення індикатора змінилось через 3 хв. 22 с при силі струму 43,4 мА. Розрахуйте вміст NaCN (г/л) в електроліті.
71. У пробі технологічного розчину іони  $Ca^{2+}$  відтитрували іонами ЕДТА, електрогенерованими з комплексу меркурію. Точку еквівалентності встановили потенціометрично. Розрахувати масу (в мкг)  $Ca^{2+}$  у розчині, якщо титрування проводили при силі струму 4,00 мА протягом 80 с. (В генерації ЕДТА приймають участь 2 електрони).
72. Пробу розчину  $HCl$  кулонометричне відтитрували  $OH^-$ -іонами, електрогенерованими з  $Na_2SO_4$  при постійній силі струму – 20,34 мА протягом 645,3 с. Розрахуйте кількість хлороводню в пробі (ммоль).
73.  $Cu(II)$  кулонометрично відтитрували електрогенерованим  $Sn(II)$  в 4 М розчині  $NaBr$  згідно реакції:  $2[CuBr_3]^- + [SnBr_4]^{2-} = 2[CuBr_2]^- + [SnBr_6]^{2-}$  Для титрування розчину проби використано постійний струм силою 67,63 мА протягом 291,7 с. Розрахуйте масу купруму в пробі.
74. Чисту пікринову кислоту (2,4,6-тринітрофенол), масою 8,66 мг розчинили в  $HCl$  з концентрацією  $0,1\text{ моль/дм}^3$  і піддали електрохімічному відновленню при постійному потенціалі – 0,65 В (відносно н.к.е). Підключений послідовно до електролітичної комірки кулонометр зареєстрував проходження 65,7 Кл електричного струму. Розрахуйте число електронів, які приймають участь при відновленні пікринової кислоти, і напишіть ймовірну електрохімічну реакцію.
75. Наважку сплаву кольорових металів, масою 1,525 г, перевели в розчин і шляхом електролізу при постійній силі струму, рівній 0,200 А за 45 хвилин повністю виділили на катоді купрум у вигляді металу, а на аноді плюмбум у вигляді  $PbO_2$ . Знайти масові частки (%) купруму і плюмбуму в сплаві, якщо вихід за струмом складав 100%.
76. Наважку 0,100 г алюмінієвого сплаву перевели в розчин і провели пряме кулонометричне визначення міді. При цьому було встановлено, що на повне електроперетворення купрум(II)-іонів витрачено 500 кулонів електричного струму. Знайдіть масову частку (%) міді у сплаві.
77. Вміст фенолу у технічній воді визначали кулонометричним методом. Пробу об'ємом 100 мл трохи підкислили і добавили надлишок  $KBr$ . Щоб одержати  $Br_2$  для реакції:  $C_6H_5OH + 3Br_2 = Br_3C_6H_2OH + 3HBr$  знадобилось пропустити струм в 0,0313 А протягом 7 хв. 33 сек. Розрахуйте вміст фенолу в мкг/мл, приймаючи що густина води =  $1\text{ г/см}^3$ .
78. Розрахуйте масу  $Ni$  виділеного шляхом електролізу із розчину при пропусканні струму  $I=3,5\text{ А}$  протягом 15 хв.
79. При електролізі солі двовалентного металу за 5 хв. 32 сек. струм силою 2,8 А виділив 0,2839 г металу. Визначити електрохімічний еквівалент металу.
80. Який об'єм водню (мл) виділиться при електролізі сульфатної кислоти за 5 хв. при струмі 2,5 А.

81. При кулонометричному титруванні калій перманганату електрогенерованими іонами феруму (II) на відновлення 25 мл досліджуваного розчину знадобилось 33 хв. при  $I=250$  мА. Розрахувати молярну концентрацію перманганату.
82. Із досліджуваного розчину, який містить іони тривалентного металу, в результаті електролізу при  $I=1$  А за 15 хв. виділено 0,6497 г металу. Встановити який метал був у розчині (вихід по струму = 100 %).
83. Вміст сірководню у воді визначили електрогенерованим йодом. Після введення 3 г KI до проби води об'ємом 25 мл для титрування знадобилось пропустити струм 66,4 мА протягом 7,25 хв. Розрахуйте концентрацію сірководню (мг/мл) в пробі. (Сірководень окислюється до сірки.)
84. Розчин калій біхромату об'ємом 20 мл відтитрували електрогенерованими іонами феруму (II) при силі струму 0,2 А протягом 15 хв. Визначити молярну концентрацію еквіваленту калій біхромату.
85. Наважку алюмінію 1,00 г розчинили і домішки заліза, у формі ферум (III)- іонів, відтитрували електрогенерованими іонами стануму (II) при силі струму 4 мА протягом 100 секунд. Визначити масову частку заліза в алюмінії.
86. Визначити час, теоретично необхідний, для повного виділення кадмію із 20 мл 0,0622 н розчину кадмій сульфату, якщо електроліз проводився при силі струму 0,1 А і вихід за струмом складав 100%.
87. В мідному кулонометрі приріст маси катоду склав 63,5 мг. Розрахуйте кількість електричного струму, що пройшла через кулонометр.
88. В срібному кулонометрі приріст маси катоду склав 214 мг. Розрахуйте кількість електричного струму, що пройшла через кулонометр.
89. Для розділення методом ВЕКХ використали капіляр із топленого кварцу довжиною 100 см з ефективною довжиною 90 см, при різниці потенціалів 25 кВ. Детектор розміщений перед катодом. Для розділення використали буфер з рН 6. Час міграції стандартного розчину сполуки (X) складав 10 хв. За аналогічних умов час міграції незарядженої молекули малих розмірів склав 5 хв.
  - А). Зробіть висновок про заряд речовини X.
  - Б). Розрахуйте загальну електрофоретичну рухливість X.
  - В). Розрахуйте швидкість електрофоретичного потоку.
  - Г). Розрахуйте істинну електрофоретичну рухливість X.
  - Д). Розрахуйте число теоретичних тарілок, якщо коефіцієнт дифузії речовини складає  $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$
  - Е) Як зміниться час міграції, якщо  $pI = 5$ , а для розділення використати буфер з рН 4.
90. При розділенні в поліакриламідному гелі, великих за розмірами молекул, між їх молекулярною масою та швидкістю міграції існує зв'язок:  $\lg M = a + bv$ , де **a** та **b** – відповідні константи, **M** – молекулярна маса (Дальтон), **v**-швидкість міграції. Розрахуйте молекулярну масу невідомої сполуки, якщо швидкість її міграції склала  $320 \text{ см хв}^{-1}$ , а відповідні дані для двох стандартних речовин відомої молекулярної маси рівні:  $15 \text{ см хв}^{-1}$  ( $M=45000$  Да) та  $55 \text{ см хв}^{-1}$  ( $15500$  Да).

# Спектрометричні та гібридні методи аналізу

## Змістовий модуль №5

### V. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ТА ФОТОМЕТРІЯ

Спектрофотометричні методи аналізу базуються на вимірюванні світлопоглинання речовин, зазвичай переведених у розчин та підданих дії певних реагентів, залежно від довжини хвилі випромінювання у видимій чи ближніх УФ та ІЧ областях спектру. Вимірювання інтенсивності при фіксованій довжині хвилі застосовують у кількісному спектрофотометричному аналізі, а вимірювання при використанні обмеженої смуги випромінювання - у кількісному фотометричному аналізі. В основі аналізу лежить основний закон світлопоглинання – закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon C l$$

чи записаний через інтенсивності як:  $I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C l}$

де  $A$  – оптична густина розчину, безрозмірна одиниця),  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання, л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (дм<sup>3</sup>/(моль×см),  $C$  – концентрація, (моль/л), моль/дм<sup>3</sup>;  $l$  – товщина світло поглинаючого шару, см.

У зв'язку з різнократними одиницями необхідно пам'ятати **фізичний зміст**, розрахованого з приведенного виразу, **молярного коефіцієнта світлопоглинання**:

*Молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно рівний оптичній густині розчину з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup> і довжиною світлопоглинаючого шару 1 см. (у багатьох випадках йдеться про гіпотетичний розчин).*

Слід відмітити, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується за певних умов, і тільки за них можливе однозначне використання поширених способів знаходження концентрації аналіту.

Основні причини відхилень від основного закону світлопоглинання:

1. **Фізичні** - зміна показника заломлення середовища при зміні концентрації розчину, немонохроматичність світлового потоку (закон виконується для монохроматичного випромінювання), нелінійний оптичний ефект, що проявляється для деяких сполук, фото-дисоціація речовин.

2. **Хімічні** - дисоціація забарвлених сполук, особливо при значному розведенні, протолітичні перетворення аналітичних форм (протонування, гідроліз чи гідроксилування), асоціація аналітичних форм - аж до утворення полімерних агрегатів, що випадають в осад, конкурентні „комплексоутворення – маскування” та „окислення-відновлення”.

**Принцип роботи фотометричного устаткування** полягає у виділенні частини світлового потоку від джерела поліхроматичного випромінювання (лінії з  $\Delta\lambda=0,5$  нм - за допомогою монохроматора, чи смуги ( $\Delta\lambda_{1/2}=10 - 20$  нм) - за допомогою світлофільтра), його проходження через кювети із фоновим дослідом (холостим) та досліджуванним зразком (розчином) та вимірювання інтенсивності випромінювання, що пройшло через зразки шляхом порівняння.

Для **однопроменевого обладнання** необхідно встановлювати „ $A = 0$ ” при проходженні випромінювання через розчин порівняння („холостий”), та „ $A=\infty$ ” при закритому фотоелементі (в сучасному обладнанні ці операції автоматизовані) – зразки порівняння та досліджувані послідовно вводяться в світловий потік.

У **двопроменевому обладнанні**, зазвичай, два однакові світлові потоки (одержують поділом одного) одночасно попадають на досліджуваний зразок і на зразок порівняння після чого виконується автоматична реєстрація поглинання зразка.

Практично в усіх видах фотометричного обладнання існує можливість вимірювання оптичної густини ( $A$ ) або пропускання ( $T$ , %). В хімічному аналізі, зазвичай, використовують вимірювання оптичної густини ( $A$ ).

Важливе значення для успішного проведення фотометричних визначень відіграє процедура вибору оптимальної довжини хвилі чи світлофільтра, особливо у випадках, коли сполука аналіту має декілька смуг поглинання і тоді коли має місце поглинання фотометричного реагенту.

В зв'язку з цим, можна сформулювати **правила**, які стосуються **вибору довжини хвилі** світла:

1. Вибрана довжина хвилі повинна співпадати з максимумом поглинання забарвленої сполуки аналіту.  $A_{\lambda} \sim \max$ .

2. При наявності декількох значень довжин хвиль, при яких спостерігається однакові значення різниці оптичних густин між досліджуваним розчином та розчином порівняння ( $\Delta A_{\lambda 1} = \Delta A_{\lambda 2} = \dots = \Delta A_{\lambda n}$ ,  $\Delta A = A_k - A_o$ ) вибирають ту довжину хвилі, при якій спостерігається мінімальне значення оптичної густини розчину порівняння ( $A_o$ ). Тобто, оптимальною є та довжина хвилі при якій виконуються дві умови:

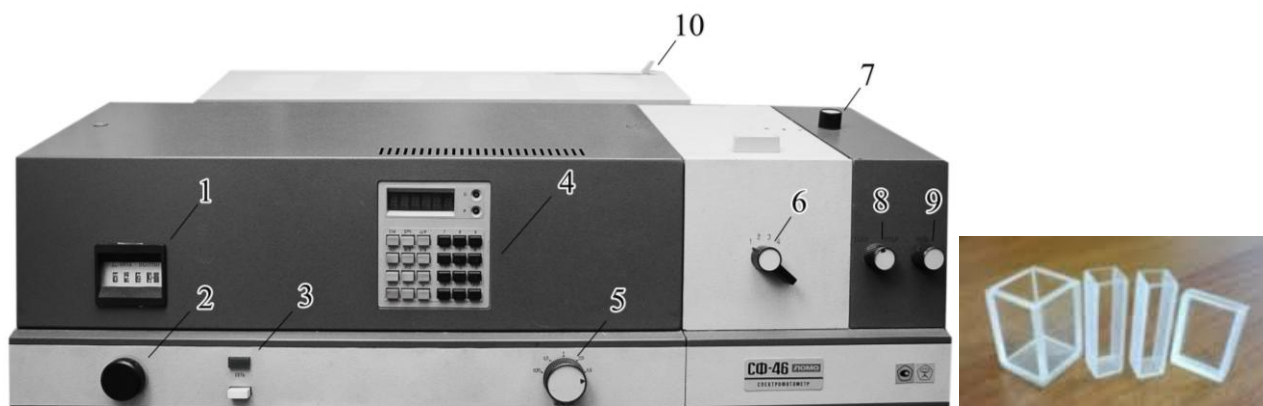
а).  $\Delta A = \max$ ,

б).  $A_o = \min$ .

3. Мінімум поглинання (максимум пропускання) світлофільтра повинен співпадати з максимумом поглинання сполуки аналіту.

4. При наявності в досліджуваній системі декількох форм аналіту, спектри яких перетинаються в одній точці (ізобестичній точці), вимірювання проводять саме при  $\lambda$  ізобестичної точки.

На практиці, для визначення вмісту (концентрації) аналіту в розчині використовують різні прийоми, що різняться, як за технікою проведення експерименту, так і за обробкою отриманих даних. В основному використовують наступні методи: градувального графіку, молярного коефіцієнта світлопоглинання, стандарту, добавок, диференційно-фотометричний та фотометричне титрування.



**Рис. 4.1.** Загальний вигляд спектрофотометра СФ-46 та фотометричних кювет.



## Порядок роботи на спектрофотометрі СФ-46

### **Підготовка приладу.**

1. Закрити фотоелемент переміщенням ручки (8) в положення „закр.“.
2. Перемикачем (5) встановити ширину щілини - 0,15 нм.
3. Вибрати необхідне джерело випромінювання поворотом перемикача (10) в положення „Д” – для вимірювання в області 190-350 нм (дейтерієва лампа, яка запалюється автоматично через 1 хв. після увімкнення приладу) чи „Н” (вольфрамова лампа розжарення) для вимірювання в межах 340-1110 нм.
4. Підключити прилад до мережі електричного струму (220 в) і натиснути кнопку „сеть” (3) та клавішу „Пуск” на панелі мікропроцесора (4), що супроводжується загорянням „коми” на табло.
5. „Прогріти” прилад 10-30 хв. (Стабільна робота дейтерієвої лампи досягається через 20 хв. з моменту її увімкнення).

### **Проведення вимірювань**

1. Встановити в тримач кювет від одного до 3-х досліджуваних зразків, а в четверту – контрольний зразок («холостий», розчин порівняння). Закрити кришку кюветного відділення.
2. Встановити необхідну довжину хвилі поворотом лімба установки довжин хвиль (2) підводячи його із сторони менших довжин (1).
3. Встановити необхідний фотоелемент поворотом ручки (7) в положення „Ф” при вимірюванні в області **190-700 нм**, чи в положення „К” для області **600-1100 нм**.
4. При закритій шторці (перемикач 8) натиснути кнопку „ШО” на панелі мікропроцесора, при цьому на табло висвітлиться значення темного фотоструму.
5. Регулятором „Нуль” (9) встановити любе значення, яке лежить в межах від **0,05 до 0,1** (ручка має грубий та тонкий режим регулювання). Покази значень перевіряють повторним натисканням кнопки „ШО” до одержання стабільних і відтворюваних значень ( $\pm 0.001$ ).
6. Переміщуючи каретку ручкою (6) встановити на шляху світлового потоку контрольний зразок („холостий”).
7. Відкрити шторку переміщенням перемикача (8) в положення „Откр.”.
8. Натиснути клавішу „К1”, при цьому на табло висвітлюється певне значення. Це значення повинно лежати в межах **0,5-5,0**. При висвітленні менших значень, поворотом ручки почергово встановити більшу ширину щілини, покази знімати шляхом повторного натискання на кнопку „К1”, до одержання необхідного і стабільного результату. Поява на табло знаку „П” свідчить про засвічування елемента, для усунення якого слід зменшити щілину і через певний час повторним натисканням клавіші одержати вказаний результат.

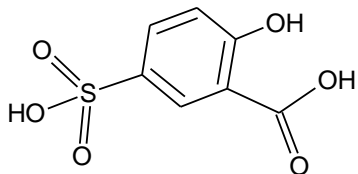
### **Вимірювання оптичної густини**

9. Натиснути на клавішу „Д5” при цьому на табло повинно висвітлитись значення  $0,000 \pm 0,001$ . Якщо цього не спостерігається то повторити операції пункту №8.
10. Натиснути клавішу „Ц/Р” і знову „Д5” при цьому прилад починає автоматично фіксувати оптичну густину через рівні проміжки часу (5 секунд) (циклічний режим).
11. Встановити по черзі на шляху світлового потоку досліджувані зразки і записати отримані значення оптичних густин кожного зразка.

Прилад дозволяє вимірювати пропускання зразків та концентрацію аналіту після відповідного введення параметрів градуального графіка.

## Фотометричне визначення феруму (III) із сульфосаліциловою кислотою

### Принцип методу.



Ферум (III) із сульфосаліциловою (2-гідрокси-5-сульфобензойною) кислотою, залежно від кислотності середовища утворює комплекси різного складу. У кислому середовищі в інтервалі  $\text{pH} = 1,8 \div 2,5$  утворюється моно-сульфосаліцилат феруму  $\text{FeL}^+$  червоно-фіалкового кольору ( $\lambda_{\text{макс}} = 416 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 1800$ ,  $\beta_1 = 1,1 \cdot 10^{14}$ ), при  $\text{pH} 4,0 \div 8,0$  домінує комплексний аніон ди-сульфосаліцилату феруму  $\text{FeL}_2^{3-}$ , а в інтервалі  $\text{pH} = 8,0 \div 11,5$  утворюється три-сульфосаліцилат феруму  $\text{FeL}_3^{6-}$  жовтого кольору ( $\lambda_{\text{макс}} = 416 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 5800$ ,  $\beta_3 = 1,25 \cdot 10^{33}$ ). Сульфосаліцилатні комплекси феруму використовують для роздільного визначення феруму (II) та феруму (III) при їх одночасній присутності: Ферум (III) - визначають в кислому середовищі у вигляді моно-сульфосаліцилатного комплексу, а в лужному середовищі у вигляді три-сульфосаліцилату визначають сумарний вміст Fe (II, III).

Три-сульфосаліцилатний комплекс феруму (III) достатньо стійкий і дозволяє проводити визначення феруму в присутності цитрат -, тартрат -, ацетат -, борат -, фосфат - і флуорид- іонів, які використовують для маскування сторонніх іонів. Нижче приведена методика визначення феруму (III) у вигляді три-сульфосаліцилатного комплексу за методом градувального графіка.

**Реактиви та інструменти.** Сульфосаліцилова кислота, 10% розчин. Аміак, 10% розчин. Лимонна або винна кислота, 10% розчин. Стандартний розчин солі феруму, який містить 0,06 мг феруму в 1 мл. Наважку 0,5190 г. х.ч. не вивітрених галунів  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у воді, підкислюють 20 мл сульфатної кислоти (1:2) і доводять дистильованою водою до 1 л.

Фотоколориметр або спектрофотометр. Мірні колби місткістю 100 мл, піпетки, мірні циліндри, гумова груша.

**Хід роботи.** До досліджуваного розчину, що містить від 0,1 до 0,6 мг феруму, у мірній колбі на 100 мл добавляють 10 мл 10% розчину лимонної або винної кислоти, 10 мл 10% розчину сульфосаліцилової кислоти, перемішують, добавляють 10 мл 10% розчину аміаку (до отримання жовтого забарвлення), доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і через 5 хвилин вимірюють оптичну густину на фотоколориметрі або спектрофотометрі при 416 нм відносно холостого дослідження, який містить всі добавлені реактиви крім феруму. Вміст феруму (мкг) знаходять за рівнянням градувального графіка, розрахованого за методом найменших квадратів за даними вимірювання стандартних розчинів солі феруму:

$$q_x = (A - a)/b$$

де  $A$  - середнє значення оптичної густини досліджуваного розчину;  $a$  і  $b$  - параметри рівняння лінійного градувального графіку ( $b$  - кутовий коефіцієнт).

Для приготування стандартних розчинів у мірні колби місткістю 100 мл вносять 1, 2, 4, 6, 8 та 10 мл основного стандартного розчину феруму, добавляють 10 мл 10% розчину лимонної або винної кислоти, 10 мл 10% розчину сульфосаліцилової кислоти, перемішують, після чого добавляють 10 мл 10% розчину аміаку, доводять

дистильованою водою до мітки, перемішують і через 5 хвилин вимірюють оптичну густину на фотоколориметрі або спектрофотометрі при 416 нм (фіолетовий чи синій світлофільтр) відносно фонового досліджу. За одержаними даними будують градувальний графік і розраховують його параметри.

### Лабораторна робота 5.2

#### Спектрофотометричне визначення мангану та хрому в суміші

**Принцип методу.** Визначення мангану та хрому (у вигляді  $\text{MnO}_4^-$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ґрунтується на законі адитивності світлопоглинання, згідно якого, при наявності у розчині декількох речовин, що поглинають світло, кожна з них буде давати свій адитивний вклад в експериментально виміряну оптичну густину суміші  $A_{\Sigma\lambda}$ :  $A_{\Sigma\lambda} = A_{1\lambda} + A_{2\lambda} + A_{3\lambda} + \dots + A_{n\lambda}$ . У випадку двокомпонентної суміші світлопоглинаючих речовин цей ряд закінчується другим доданком, причому  $A_{1\lambda}$  та  $A_{2\lambda}$  - оптичні густини речовини 1 ( $\text{MnO}_4^-$ ) та речовини 2 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) відповідно при довжині хвилі  $\lambda$ .

Так як  $A = \varepsilon c l$ , а  $l = 1$ , то

$$A_{\text{см}\lambda} = \varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} c_{\text{MnO}_4^-}$$

При довжині хвилі 550 нм поглинає тільки  $\text{MnO}_4^-$ , а при 430 нм поглинає  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{MnO}_4^-$ . В зв'язку з цим, оптична густина суміші іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{MnO}_4^-$  при довжині хвилі 550 нм  $A_{\text{см}(550)} = A_{\text{MnO}_4^-}$ , а оптична густина суміші при довжині хвилі 430 нм буде сумою:  $A_{\text{см}(430)} = A_{\text{MnO}_4^-}(430) + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(430)$

Для визначення концентрації  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{MnO}_4^-$  користуються значеннями молярних коефіцієнтів світлопоглинання -  $\varepsilon$ .

**Реактиви та інструменти.** Стандартний розчин калій перманганату, що містить 0,1 мг мангану в 1 мл. Перед виконанням роботи 9,1 мл 0,1 н розчину  $\text{KMnO}_4$  розбавляють водою до 100 мл. Стандартний розчин біхромату калію, який містить 0,2 мг хрому в 1 мл. Розчиняють 0,2818 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у воді і доводять об'єм розчину до 500 мл. Сірчана кислота, розведена (1:2)

Спектрофотометр. Мірні колби місткістю 50 та 100 мл, піпетки, мірні циліндри.

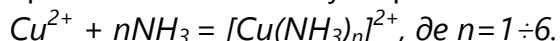
**Хід роботи.** Знаходження спектральних характеристик. У колбу №1 місткістю 50 мл приливають 5 мл стандартного розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і доводять до мітки дистильованою водою. У колбу №2 місткістю 50 мл вводять 10 мл стандартного розчину  $\text{KMnO}_4$  і доводять до мітки дистильованою водою. У колбу №3 місткістю 50 мл вводять 10 мл стандартного розчину  $\text{KMnO}_4$ , приливають 5 мл стандартного розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і доводять до мітки дистильованою водою. У колбу №4 вводять аліквотну частину досліджуваного розчину і доводять об'єм до мітки.

На спектрофотометрі реєструють спектри світлопоглинання розчинів у діапазоні від 400 до 700 нм. При вимірюванні на одноканальному спектрофотометрі проводять вимірювання оптичної густини розчинів у вказаному діапазоні з інтервалом 10 нм. Отримані значення записують у вигляді таблиці і на основі якої будують спектри поглинання розчинів у координатах:  $A_x$  від  $\lambda$ . Із спектра № 2 знаходять молярний коефіцієнт світлопоглинання  $\text{KMnO}_4$  при 430 та 550 нм, а із спектра № 1 - для  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при аналогічних довжинах хвиль. Використовуючи знайдені значення молярних коефіцієнтів та на основі вимірювань оптичної густини суміші при 430 та 550 нм знаходять вміст  $\text{KMnO}_4$  та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у колбах № 3 і № 4.

### Лабораторна робота 5.3

#### Фотометричне визначення міді у формі аміачного комплексу

**Принцип методу.** При дії надлишку аміаку на розчини солей міді появляється інтенсивне синє забарвлення, викликане утворенням комплексних іонів:



Враховуючи логарифми констант стійкості аміакатів міді:  $\lg\beta_1=3,99$ ;  $\lg\beta_2=7,33$ ;  $\lg\beta_3=10,06$ ;  $\lg\beta_4=12,03$ ;  $\lg\beta_5=11,43$ ;  $\lg\beta_6=8,9$ , при надлишку аміаку у системі утворюються найбільш стійкі комплекси з  $n = 4$  та  $5$ . Світлопоглинання цих комплексів характеризується наявністю ізобестичної точки при 620 нм.

**Реактиви та інструменти.** Стандартний розчин купрум (II) сульфату, який містить 1 мг Cu в 1 мл розчину готують з кристалогідрату – мідного купоросу ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). Аміак, 5% водний розчин. Спектрофотометр або фотоколориметр будь-якої моделі з  $\lambda_{\text{max}}=620$  нм. Мірні колби місткістю 100 мл, піпетки, мірні циліндри, гумова груша.

**Хід роботи.** Побудова градувального графіка. У 7 мірних колб на 100 мл наливають відповідно 0, 1, 3, 5, 7, 9, 10 мл стандартного розчину  $\text{CuSO}_4$ . У кожену колбу додають по 25 мл розчину аміаку і доводять до мітки дистильованою водою. Вимірюють оптичну густину  $A$  розчинів при 620 нм (червоний світофільтр) у кюветах з товщиною шару 5,0 см відносно розчину порівняння (“холостий” розчин) і будують градувальний графік в координатах  $A$  від  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Визначення міді у розчині невідомої концентрації.** Аліквотну частину розчину солі міді невідомої концентрації обробляють як описано вище. Вимірюють оптичну густину і знаходять вміст міді у досліджуваному розчині за градувальним графіком.

**Визначення міді за методом добавок.** У три мірні колби додають однакові аліквотні частини досліджуваного розчину ( $V_{\text{ал}}$ ). В другу колбу додають - 2 мл, у третю - 4 мл стандартного розчину сульфату міді (у першу добавку не вводять). У кожену з колб додають по 25 мл розчину аміаку, доводять до мітки дистильованою водою і вимірюють оптичну густину одержаних розчинів. Будують залежність оптичної густини  $A$  від об'єму ( $V$ ) добавленого стандартного розчину міді. Через отримані експериментальні точки проводять пряму, яка перетинає вісь абсцис при значенні  $V_{\text{см}}$ . Концентрацію міді розраховують з використанням отриманого значення  $V_{\text{см}}$  за рівнянням:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{см}} \cdot V_{\text{см}}}{V_{\text{ал}}}$$

Де  $C_{\text{Cu}}$  - концентрація міді в аналізованому розчині,  $C_{\text{ст}}$  - концентрація стандартного розчину міді,  $V_{\text{ал}}$  - об'єм аліквотної частини розчину

#### Контрольні питання

1. Основні принципи спектроскопічних методів аналізу.
2. Класифікація методів спектроскопії: за природою взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, за довжиною хвилі випромінювання, за природою поглинаючої системи.
3. Термінологія методів спектроскопії.
4. Основний закон світлопоглинання.
5. Принцип методів спектрофотометрії та фотоколориметрії.
6. Поглинання світла. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
7. Фізичний зміст молярного коефіцієнту світлопоглинання.

8. Ефективний та істинний молярний коефіцієнт світлопоглинання.
9. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера та їх причини.
10. Способи зображення спектру світлопоглинання речовин.
11. Принципова схема фотоелектроколориметра та спектрофотометра.
12. Правила вибору світлофільтра.
13. Методи кількісного фотометричного аналізу. Градувальний графік, метод добавок, метод стандартів, метод молярного коефіцієнту світлопоглинання.
14. Диференційна спектрофотометрія. Розчини порівняння у фотометрії.
15. Класифікація сполук, які використовуються у фотометричному аналізі.
16. Вплив різних факторів на утворення забарвлених сполук.
17. Фотометричні, екстракційно-фотометричні, сорбційно-фотометричні методи аналізу.
18. Використання УФ - спектроскопії для ідентифікації органічних речовин.
19. Спектрофотометричне титрування – особливості та використання.
20. Криві спектрофотометричного титрування.
21. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу  $\text{FeSCN}^{2+}$  при 580 нм складає  $7,00 \times 10^3$  л/(см моль). Розрахуйте пропускання  $2,5 \times 10^{-5}$  М розчину комплексу виміряне при 580 нм у кюветі товщиною 1 см.
22. Знайдіть інтенсивність світлового потоку при товщині світло поглинаючого шару рівному 2 см, якщо експериментально встановлено що при товщині рівній 1 см вона складає 1,0.
23. Оптична густина розчину забарвленої сполуки при товщині світлопоглинаючого шару рівній 1 см дорівнює 0,3. Розрахуйте оптичну густина цього розчину при товщині шару 5 см.
24. Розрахуйте оптичну густина  $10^{-5}$  М розчину фуксину (за умови виконання основного закону світлопоглинання), якщо при товщині світлопоглинаючого шару = 10 мм при  $\lambda = 534$  нм молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленої сполуки складає 106000.
25. Розрахуйте концентрацію розчину аскорбінової кислоти (г/мл), якщо оптична густина при товщині шару = 20 мм складала 0,40 (молярний коефіцієнт світлопоглинання 8000).
26. Розрахуйте молярний коефіцієнт світлопоглинання  $10^{-2}$  М розчину забарвленої сполуки: якщо при товщині світло поглинаючого шару = 5 мм виміряна при  $\lambda = 583$  нм оптична густина розчину склала – 0,46.
27. Мінеральну воду піддали аналізу на вміст борної кислоти за реакцією з азометином Н методом стандартних добавок. Для чого до проби води об'ємом 10 мл добавили маскуючі реагенти, буферний розчин та фотометричний реактив, після чого об'єм розчину довели до 50 мл і виміряли оптичну густина при 420 нм в кюветі з  $l = 1$  см, яка виявилась рівною 0,45. Після введення до проби стандартного розчину що містить 45 мкг  $\text{H}_3\text{BO}_3$  оптична густина склала 0,65. Розрахуйте вміст борної кислоти у мг/л.
28. Пробу стічної води проаналізували на вміст сполук хрому фотометричним методом з дифенілкарбазидом. Оптична густина розчину, одержаного шляхом змішування 25 мл проби з реагентом в мірній колбі на 50 мл, склала 0,14 ( $l = 1$  см), а при попередній обробці проби персульфатом амонію та фотометричним реагентом з аналогічними об'ємами оптична густина виявилась рівною 0,27. Розрахуйте вміст хрому (III) та (VI) в пробі, якщо молярний коефіцієнт світлопоглинання в умовах вимірювання складає 41000.
29. Розрахуйте оптичну густина  $10^{-5}$  М розчину метиленового голубого (за умови виконання основного закону світлопоглинання, якщо при товщині світлопоглинаючого шару = 10 мм при  $\lambda = 634$  нм молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленої сполуки складає 86000.
30. Розрахуйте концентрацію розчину о-нітрофенолу (г/мл), якщо оптична густина при товщині шару = 20 мм складала 0,45 (молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює 28000).
31. Розрахуйте молярний коефіцієнт світлопоглинання  $10^{-4}$  М розчину забарвленої сполуки: якщо при товщині світлопоглинаючого шару = 10 мм оптична густина розчину при  $\lambda = 583$  нм склала – 0,54.

## Змістовий модуль №6

# VI. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

## ФЛЮОРИМЕТРИЯ

**Люмінесценція** – надлишкове над тепловим, свічення речовини, яке виникає після поглинання речовиною енергії

**За типом джерела збудження розрізняють:**

- фотолюмінесценція (флюорисценція) - виникає під дією світла;
- рентгенлюмінесценція – виникає під впливом рентгенівського випромінювання;
- електролюмінесценція – виникає під впливом електричного струму та поля;
- катодолюмінесценція - виникає під впливом опромінення пучком електронів;
- триболюмінесценція - виникає під впливом механічної дії (удар, тертя, стискування, тощо);
- сонолюмінесценція – виникає під впливом ультразвукового опромінення;
- хемілюмінесценція - виникає під впливом хімічних реакцій, та ін.;
- біолюмінесценція – виникає внаслідок біохімічних процесів у живих організмах (рослинах та тваринах).

**За механізмом виникнення розрізняють:**

- **молекулярну люмінесценцію**, яка виникає при переході молекул чи атомів із збудженого стану в основний квантовий стан (свічення дискретних центрів);

- **рекомбінаційну**, коли під дією енергії збудження утворюються носії заряду (електрони, дірки, іони, радикали) і наступна рекомбінація яких супроводжується випромінюванням квантів світла (тільки в кристалічному стані);

Повноту перетворення збуджуючої енергії при люмінесценції характеризують енергетичним виходом ( $\phi_e$ ) - відношенням випромінюваної речовиною енергії

люмінесценції ( $E_{lum}$ ) до поглинутої енергії ( $E_{abs}$ ): 
$$\phi_e = \frac{E_{lum}}{E_{abs}}$$

або ж квантовим виходом ( $\phi_k$ ) відношенням числа випромінених квантів ( $N_{lum}$ ) при

флюоресценції, до числа поглинутих квантів ( $N_{abs}$ ) при збудженні: 
$$\phi_k = \frac{N_{lum}}{N_{abs}}$$

Використовуючи рівняння  $E = h\nu$  можна записати співвідношення між енергетичним та квантовим виходами:

$$\phi_e = \frac{E_{lum}}{E_{abs}} = \frac{h \cdot \nu_{lum} \cdot N_{lum}}{h \cdot \nu_{abs} \cdot N_{abs}} = \frac{\nu_{lum}}{\nu_{abs}} \cdot \phi_k$$

Важливе значення для аналітичного застосування флюорисценції має залежність її інтенсивності від концентрації речовини.

Таку залежність можна вивести використовуючи визначення квантового виходу люмінесценції та основного закону світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера).

Виходячи з чого, інтенсивність флюорисценції складатиме:

$$I_f = \phi \cdot I_o \cdot (1 - 10^{-\epsilon C l})$$

Якщо добуток  $\epsilon \cdot C \cdot l$  незначний ( $< 0,01$ ), одиницею в останньому виразі можна знехтувати, тоді:

$$I_f = 2,3 \cdot \phi \cdot I_o \cdot \epsilon \cdot C \cdot l$$

При сталій товщині кювети добуток  $2,3\phi I_0 \varepsilon l$  – є сталою величиною, яку можна позначити коефіцієнтом  $k$ , звідки:

$$I_f = k \cdot C$$

Таким чином, при низьких концентраціях спостерігається прямо пропорційна залежність інтенсивності флюорисценції від концентрації флюорисцентної речовини.

У випадку більш високих концентрацій, прямолінійна залежність  $I_f$  від  $C$  порушується (так зване **концентраційне гашення флюорисценції**), і для цих умов буде справедливою рівність:

$$I_f = \phi \cdot I_0 (1 - 10^{-\varepsilon C l}) e^{-k(C-C_0)}$$

Фактори, які впливають на інтенсивність флюорисценції речовин.

1. Природа речовини, її будова (молекули чи кристалу).
2. Температура.
3. Розчинник, матриця, середовище (природа, в'язкість).
4. Концентрація речовини.
5. Домішки та їх концентрація.
6. Кислотність середовища (для молекул, що піддаються протолітичним перетворенням).

Важливими для аналітичного використання флюорисценції є процеси її **гашення**, тобто процеси, які приводять до зменшення виходу флюорисценції.

**Гашення флюорисценції поділяють на два роди:**

1. Першого роду зумовлюються перетворенням молекули (внутрішньо-молекулярні), які можуть проходити в молекулі навіть тоді, коли вона знаходиться у незбудженому стані. При цьому зменшення виходу флюорисценції не супроводжується зменшенням тривалості післясвічення. Гашення першого роду супроводжується зміною спектрів поглинання та люмінесценції.

2. Гашення другого роду виникає в результаті дії на збуджену молекулу зовнішніх факторів, які не призводять до перетворення молекули, наприклад під впливом домішок. Ці явища не супроводжуються змінами флюорисціюючої молекули, а отже і спектрів поглинання та люмінесценції. Причому, середня тривалість післясвічення при цьому зменшується.

Аналітика, перш за все, цікавить залежність між концентрацією речовини та інтенсивністю її флюорисценції. Слід враховувати, що після деякої максимальної граничної концентрації речовини - починається **концентраційне гашення флюорисценції**, що має характер експоненційної залежності, і описується рівнянням:

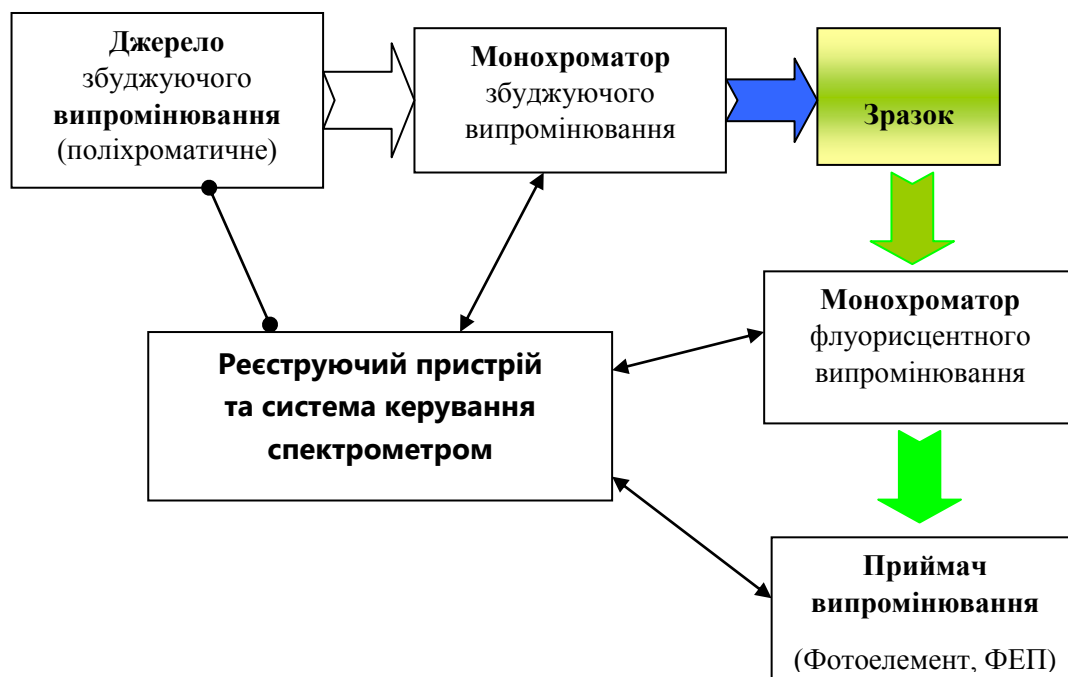
$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-k(C-C_0)}$$

де  $\phi$  - вихід флюорисценції при концентрації  $C$ ,  $\phi_0$  - вихід флюорисценції при максимальному розбавленні флюорисцентної речовини,  $C_0$  - гранична концентрація,  $k$  - константа.

Не одиночними є випадки прямолінійної залежності інтенсивності гашення флюорисценції від концентрації відповідної домішки. І такі випадки знаходять використання для флюорисцентного визначення домішок-гасіїв на рівні  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  %.

Залежність інтенсивності флюорисценції від концентрації домішки, що гасить флюорисценцію, описується рівнянням **Штерна-Фольмера**:  $\frac{I_0}{I} = 1 + K \cdot C_{\text{гасії}}$

Для вимірювання флюорисценції використовують спектрофлюориметри та флюориметри, для вимірювання фосфоресценції - фосфориметри. Принципова блок-схема спектрофлюориметра наведена на рис.6.1.



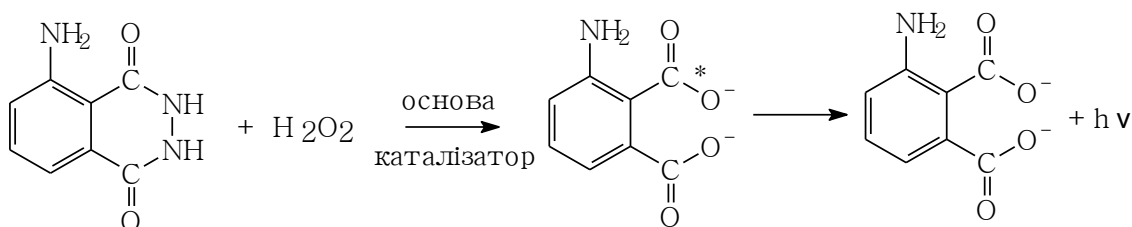
**Рис. 6.1** Принципова блок-схема спектрофлюориметра

За допомогою первинного монохроматора із джерела суцільного спектру „вирізається” смуга збуджуючого випромінювання, яке попадає на зразок, а вторинний монохроматор розкладає люмінесцентне випромінювання зразка на спектр, що реєструється.

Цікавими з аналітичної точки зору є хемілюмінесцентні реакції та відповідні методи аналізу згідно яких: хімічна реакція призводить до утворення молекул, які знаходяться у збудженому електронному стані, а останні, повертаючись в основний стан - випромінюють кванти світла:



Широко поширена хемілюмінесцентна реакція окислення люмінолу пероксидом водню та іншими пероксо-сполуками, що каталізується іонами деяких металів, наприклад  $\text{Cu}^{2+}$ .



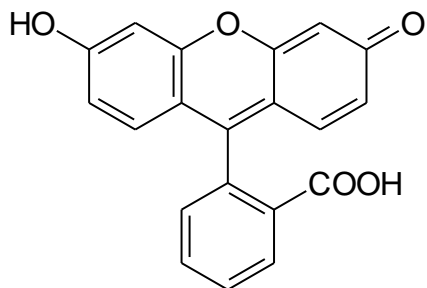
Інтенсивність хемілюмінесценції залежить від виходу продукту  $\text{C}^*$ .

$$I_{\text{хл}} = \phi_{\text{хл}} \cdot \frac{d[\text{C}^*]}{dt}$$

де  $I_{\text{хл}}$  – інтенсивність хемілюмінесценції,  $\phi_{\text{хл}}$  – вихід хемілюмінесценції,  $t$  – час.



### Флюориметричне визначення флуоресцеїну



Флуоресцеїн -  $C_{20}H_{12}O_5$ : Молекулярна маса: 332 г.

**Реактиви та інструменти.** Вихідний стандартний розчин флуоресцеїну з концентрацією  $10^{-3}$  моль/л готують шляхом розчинення точної наважки препарату в 0,2 М розчині NaOH, дистильована вода. Фотометр лабораторний ЛМФ-72М.1, набір кювет, мірні колби на 25 та 50 мл, піпетки Мора на 10 мл, стакани.

**Хід роботи.** Вмикають фотометр-флюориметр ЛМФ-72М.1 за 10-30 хвилин до проведення вимірювань.

Відбирають піпеткою 10 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л вихідного стандартного розчину флуоресцеїну, переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою, отримуючи 1-й робочий розчин з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

У мірні колби на 25 мл відбирають 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл розчину флуоресцеїну з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л і доводять до мітки дистильованою водою. Отримані розчини використовують для калібрування флюориметра. (Див нижче).

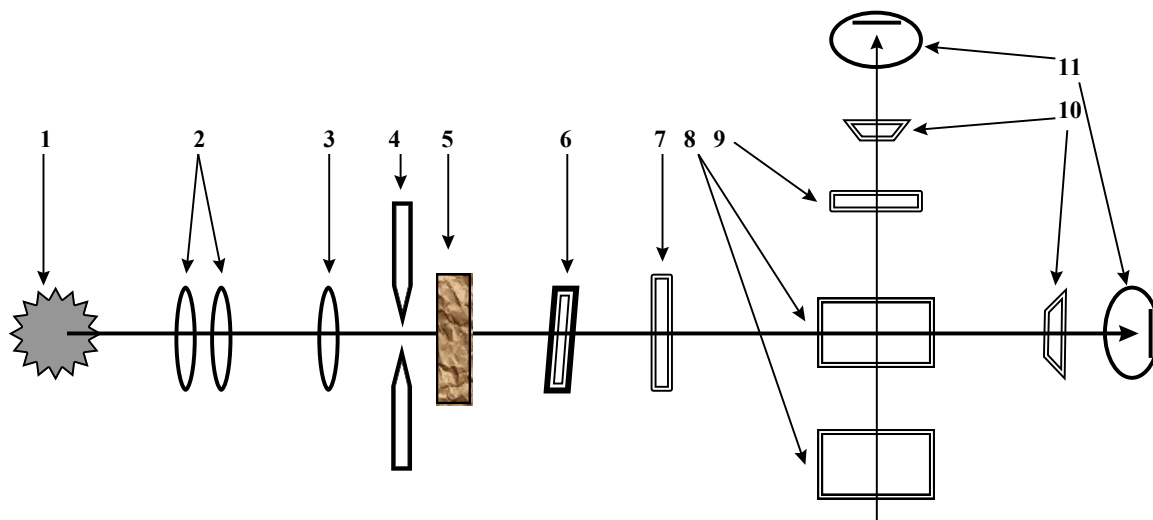
Після калібрування фотометра проводять вимірювання відносної інтенсивності флюорисценції стандартних розчинів і будують градувальний графік в координатах І від  $C_{\text{Флуоресцеїну}}$ .

Шляхом вимірювання відносної інтенсивності флюорисценції розчину контрольного зразка і використовуючи градувальний графік знаходять концентрацію флуоресцеїну в контрольному розчині.

#### Фотометр-флюориметр ЛМФ-72М.1 (Рис.6.1-6.2).

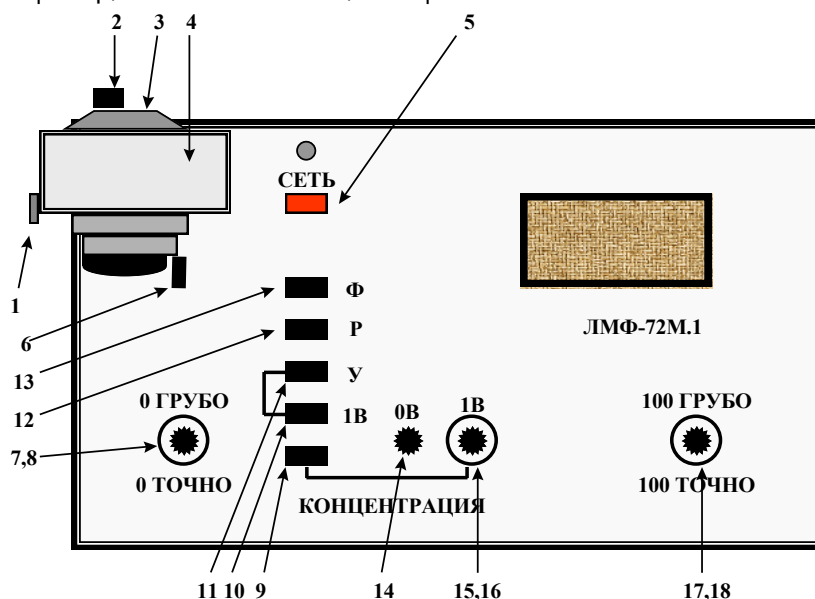
Фотометр-флюориметр виконаний за однопроменевою двоканальною схемою з модуляцією світлового потоку. Оптична схема ЛМФ-72М.1 наведена на рис.6.1. Світловий потік від лампи розжарення 1 типу КГМ 6,3-15 формується за допомогою конденсора 2 та об'єктиву 3 і направляється через регульовану щілинну діафрагму 4 на модулятор 5. Модульований світловий потік, проходячи через змінний інтерференційний або абсорбційний світлофільтр 6, тепловий світлофільтр 7 і одну із двох кювет 8 (вимірювання або порівняння), попадає на фотоелемент абсорбційного каналу 11, який розміщений вздовж оптичної осі. При роботі у флюориметричному режимі люмінесцентне випромінювання або розсіяне світло попадає на фотоелемент флюориметричного каналу. При вимірюванні відносної інтенсивності люмінесценції за допомогою абсорбційного світлофільтра 9 (вторинного) виділяється спектральна

смуга, яка відповідає спектру люмінесцентного випромінювання. В приладі передбачена можливість одержання результатів безпосередньо в одиницях концентрацій аналіту.



**Рис. 6.1.** Оптична схема фотометра-флюориметра ЛМФ-72М.1

1 - лампа розжарювання; 2 - конденсор; 3 - об'єктив; 4 - щілинна діафрагма; 5 - модулятор; 6 - змінний інтерференційний або абсорбційний світлофільтр; 7 - тепловий світлофільтр; 8 - кювета; 9 - абсорбційний світлофільтр; 10 - захисне скло; 11 - фотоелемент.



**Рис. 6.2.** Загальний вигляд фотометра-флюориметра ЛМФ-72М.1

1 - ручка діафрагми; 2 – змінний (первинний) світлофільтр; 3 - кришка вимірювального відділення; 4 - вимірювальне відділення; 5 - кнопка для вмикання приладу; 6 - ручка кюветотримача; 7 - ручка точного встановлення “0”; 9 - кнопка концентрації; 10 - кнопка вмикання діапазону від 0 до 1,0 В; 11 - кнопка У; 12 - кнопка вмикання розширення шкали; 8 - ручка грубої установки “0”; 13 - кнопка вмикання приладу в режим нефелометрії та флюориметрії; 14 - ручка установки “0” шкали оптичної густини (В); 15 - ручка установки “100” шкали 1 В; 16 - ручка установки значення концентрації; 17 - ручка точної установки “100”; 18 - ручка грубої установки “100”.

### **Калібрування ЛМФ-72М.1 за шкалою люмінесценції:**

- а) у щілину “ФИЛЬТР” встановлюють абсорбційний світлофільтр №12 (дзеркальною стороною до джерела світла);
- б) заповнюють 1 см кювети для вимірювання (плоско паралельні) розчинами: 1-шу розчином холостого (дистильована вода) і 2-гу розчином з максимальною концентрацією (робоча кювета).
- в) встановлюють кюветотримач в положення “0”, знімають кришку з вимірювальної камери і встановлюють робочу кювету в ліве, а порівняльну кювету в праве місце кюветотримача і закривають камеру кришкою із вторинним світлофільтром (до співпадання виступу на кришці із отвором у корпусі камери) ;
- г) натискають клавішу “Ф”;
- д) встановлюють кюветотримач в положення “И” і регулятором “0-точно” встановлюють на цифровому табло значення “0,000” ( $\pm 0,002$ );
- е) встановлюють кюветотримач в положення “100”, і поворотом гвинтів “ДИАФРАГМА” і “100-точно” добиваються висвітлення на цифровому табло показів =  $1,000 \pm 0,002$ ;
- є) якщо операції г) або д) за допомогою повороту регуляторів “0-точно” та “100-точно” не можуть бути виконані, натискають клавішу “Р” і виконують операції за допомогою ручок “0-грубо” та “100-грубо”.

### **Контрольні питання**

1. Що таке люмінесценція і її відмінність від теплового та інших видів випромінювання?
2. Класифікація люмінесценції за природою збуджуючої енергії.
3. Класифікація люмінесценції за тривалістю свічення та його пояснення.
4. Квантово-хімічна характеристика механізмів виникнення люмінесценції.
5. Вихід люмінесценції (енергетичний та квантовий) як основна кількісна характеристика явища. Співвідношення між енергетичним та квантовим виходом люмінесценції ( $B_e < B_k$ ).
6. Спектри поглинання та люмінесценції.
7. Закон Стокса-Ломеля.
8. Правило В.Л.Левшина.
9. Зв'язок інтенсивності люмінесценції з концентрацією речовини.
10. Гашення люмінесценції (першого та другого роду).
11. Апаратура та оптична схема флюориметра та спектрофлюориметра.
12. Використання люмінесценції в аналізі.
13. Чому люмінесцентні методи більш чутливі за фотометричні?
14. Чому при кімнатній температурі не всі речовини проявляють люмінесценцію?
15. Чи є люмінесценція рівноважним процесом?
16. Чому при флюорисцентних визначеннях висуваються підвищені вимоги до чистоти реактивів та посуду?
17. Чому вигляд спектру флюорисценції не залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання?
18. Чому градувальний графік при флюорисцентних визначеннях володіє лінійним характером тільки в незначному інтервалі концентрацій?
19. Що таке стоксів зсув?

20. Що таке антистоксова область?
21. Як змінюється інтенсивність люмінесценції при зменшенні температури?
22. Чому звичайна лампа розжарювання рідко використовується як джерело збудження флюоресценції?
23. В яких випадках зручніше використовувати відмінний від прямого кута спосіб вимірювання флюоресценції?
24. Чому не можна довго освітлювати флюорисціюючі розчини у флюорисцентному аналізі?
25. Чи у всіх випадках можна побудувати спектр поглинання, використовуючи спектр люмінесценції?
26. Чим відрізняється люмінесценція розчинів, парів, кристалів?
27. Флюорисцентні індикатори.
28. Правила безпеки при роботі з ртутною лампою.
29. Як впливають на інтенсивність флюоресценції: температура, концентрація, довжина хвилі збуджуючого випромінювання, наявність домішок у реактивах, сторонні компоненти, рН?
31. Флюорисцентне визначення металів у вигляді галогенідних комплексів з родаміновими барвниками.
32. Флюорисцентні комплекси 8-оксіхіноліну та морину.
33. Зв'язок між виходом флюоресценції та концентрацією речовини, що гасить люмінесценцію (Рівняння Штерна-Фольмера).
34. Ефект Шпольського, принцип та використання.
35. Хемілюмінесценція. Принцип методу.
36. Які типи рентгенівського випромінювання ви знаєте? Сформулюйте основні принципи Рентген-флюорисцентної спектрометрії (РФС).
37. Яким переходам в атомі відповідає енергія рентгенівського випромінювання?
38. Чи залежить енергія характеристичного флюорисцентного рентгенівського випромінювання від хімічного оточення атому?
39. Сформулюйте закон Мозлі, яку роль він відіграє у РФС.
40. Перерахуйте методи аналізу, які базуються на використанні рентгенівського випромінювання.
41. Що служить якісною характеристикою в РФС?
42. Що слугує кількісною характеристикою в РФС?
43. Перерахуйте фактори, які впливають на інтенсивність аналітичного сигналу в РФС.
44. У яких спектрах міститься більше число ліній – в рентгенівських чи атомних емісійних?
45. Якими методами збуджують рентгенівське флюорисцентне випромінювання?
46. Чи можливі накладання L-ліній важких елементів на K-лінії легких, і до чого це може призвести?
47. Чи можуть залежати результати кількісного аналізу певного аналіту від: а) стану поверхні проби, б) природи та вмісту матричних компонентів?
48. Вкажіть основні метрологічні характеристики рентген-флюорисцентного аналізу.
49. Чи залежить чутливість РФС від порядкового номеру елементу?
50. Чому з використанням звичайних РФС спектрометрів не вдається визначати елементи із  $Z < 13$ ?

## VII. МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

**Методи атомної спектроскопії базуються на дослідженні взаємодій, що спостерігаються в системі „вільний атом – електромагнітне випромінювання”**

Інтенсивність та поглинання електромагнітного випромінювання ( $I(\lambda_{1,2})$ ) атомами та й молекулами залежить від числа вільних частинок у відповідному стані ( $N_n$ ):

$$I(\lambda_{1,2}) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{1,2}} \cdot A_{1,2} \cdot N_1 \quad (7.1)$$

де,  $\lambda_{1,2}$  - довжина хвилі спектральної лінії, яка відповідає переходу (1)→(2),  $h$  - стала Планка,  $c$  - швидкість світла,  $A_{1,2}$  - коефіцієнт Ейнштейна (імовірність переходу атому із стану 1 у стан 2,  $N_1$  - число атомів (молекул) в стані 1.

В свою чергу кількість атомів (молекул), які знаходяться у стані (1) за відповідної температури ( $T$ ) розраховують за рівнянням Больцмана:

$$N_m = N_0 \cdot \frac{g_m}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_m - E_0}{k \cdot T}} \quad (7.2)$$

де  $N_m$  - число атомів чи молекул в стані з енергією  $E_m$ ;  $N_0$  - число відповідних частинок в основному стані з енергією  $E_0$ ;  $g_m$  і  $g_0$  - статичні ваги станів з енергією  $E_m$  та  $E_0$ ;  $k$  - стала Больцмана;  $T$  - абсолютна температура, К.

Підставляючи вираз (7.2) у рівняння 7.1 отримаємо:

$$I(\lambda_{1,2}) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{1,2}} \cdot A_{1,2} \cdot N_0 \cdot \frac{g_m}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_m - E_0}{k \cdot T}}$$

Для сталої температури можна записати:  $I(\lambda_{1,2}) = \alpha' \cdot N_1$ , або ж в іншій формі:

$$I(\lambda_{1,2}) = \alpha \cdot C$$

де  $C$  - концентрація частинок у середовищі.

Приведені вирази графічно описуються рівнянням прямої, однак, у зв'язку із резонансним поглинанням випромінювання одного атому іншим атомом цього ж елементу (самопоглинання), в практиці більшості емісійних методів часто спостерігається відхилення від лінійності залежності  $I=f(C)$ , особливо при зростанні концентрації аналіту.

### АЕС-спектрометрія

В основі методу АЕС лежить здатність вільних атомів елементів під впливом високої температури (2000-15000 °K) збуджуватись, тобто переходити у стан, який характеризується вищою енергією атому (переходи електронів), і при самовільному поверненні в основний стан – випромінювати накопичену енергію у вигляді квантів світла, енергія яких відповідає різниці енергій збудженого та основного чи іншого збудженого стану, що володіє меншою енергією. Причому:  $\lambda$ , чи  $\nu$  випромінювання - якісна характеристика аналіту, а  $I_{em}$  – кількісна характеристика, остання визначається вмістом аналіту в пробі.

Найбільш інтенсивними лініями в спектрі кожного елементу є резонансні лінії - ті що володіють найменшою енергією збудження і відповідають переходам

максимальної імовірності. Такі лінії використовуються для визначення низьких концентрацій і їх називають "аналітичними лініями" або "останніми".

Кількісний емісійний аналіз ґрунтується на залежності інтенсивності спектральної лінії елементу від його концентрації, яка для багатьох типів атомізаторів виражається рівнянням Ломакіна-Шайбе:

$$I_a = a \cdot C^b$$

яке у білогарифмічній формі та відповідних координатах є рівнянням прямої :

$$\lg I_a = \lg a + b \cdot \lg c$$

де  $I_a$  - інтенсивність спектральної лінії,  $a, b$  - сталі величини,  $c$  - концентрація елементу в пробі.

В зв'язку з частим проявом матричних ефектів та флуктуаціями роботи обладнання похибки визначення зменшують шляхом вимірювання відносної інтенсивності двох спектральних ліній (**гомологічної пари**). У цьому випадку відносна інтенсивність ліній тільки в незначній мірі залежить від змін умов вимірювання сигналу:

$$\frac{I_a}{I_{\text{порівняння}}} = \frac{a \cdot C^b}{I_{\text{порівняння}}}$$

$$\text{або ж} \quad \lg\left(\frac{I_a}{I_{\text{порівняння}}}\right) = b' \lg C + \lg a'$$

де  $I_{\text{порівняння}}$  - інтенсивність лінії порівняння,  $a', b'$  - сталі.

При фотографуванні спектру, зв'язок між інтенсивністю випромінювання та почорнінням ( $S$ ) фотоматеріалу виражається виразом:

$$S = \lg \frac{I_0}{I}$$

де  $I_0$  і  $I$  - інтенсивності світла, падаючого на пластинку і того, що пройшло через неї відповідно.

Таким чином, за аналітичний сигнал можна прийняти різницю почорніння для ліній аналізу ( $S_1$ ) та внутрішнього стандарту ( $S_2$ )

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \log \frac{I_1}{I_2}$$

де  $\gamma$  - стала величина.

В межах прямолінійного відрізка характеристичної кривої:

$$S = \gamma \lg I$$

Густину почорніння вимірюють на мікрофотометрі.

Джерелом збудження спектрів в атомно-емісійному спектральному аналізі служать наступні атомізатори: полум'я, електрична дуга постійного і змінного струму, низько - та високовольтна конденсована іскра, низьковольтний імпульсний розряд, різні форми тліючого газового розряду, плазма та інші (табл.7.1)

**Тип атомізатора, в основному, визначає найбільш важливіші аналітичні та метрологічні характеристики методів спектрального аналізу.**

**Джерела збудження емісійних (атомних) спектрів**

№	Джерело збудження спектру	Температура °К	Необхідний для аналізу стан проби	Відтворюваність, МВ, число елементів
1	Полум'я	2000 - 3000	розчин	висока стабільність, 0,5-4%, 30-40 елементів
2	Електрична дуга постійного струму	4000-7000 залежить від матеріалу електрода	твердий електро-провідний матеріал, розчин, порошок.	5-30% МВ=0,1-10 <sup>-4</sup> %
3	Електрична дуга змінного струму	регульований нагрів електродів	тверді тіла, порошок, розчин,	3-10 % МВ=0,1-10 <sup>-4</sup> %
4	Високовольтна конденсована іскра	10000-30000	тверді електропро-відні (аналіз поверхні), розчини	1-3%, визначається схемою живлення, МВ =10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-5</sup> %
5	Високочастотна індуктивно - збуджена плазма	8000-10000	розчин	1-2%, 10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-2</sup> г/мл МВ=10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup> % 70 елементів

До основних факторів, які впливають на інтенсивність сигналу відносять:

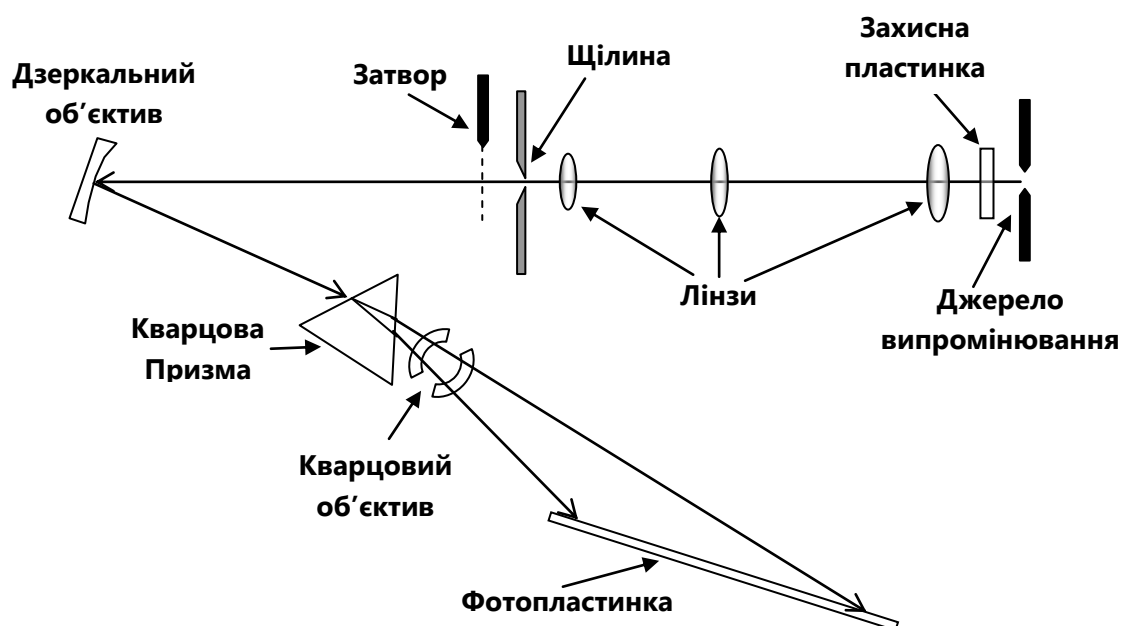
1. Природа та режим роботи атомізатора (Т, Р, атмосфера, тощо).
2. Природа та концентрація елементу .
3. Природа матриці та пов'язані з нею перешкоди.
4. Явище самопоглинання ліній (при порівняно високих концентраціях аналіту)
5. Спосіб реєстрації випромінювання.
6. Кінетика випаровування - для дугових джерел.
7. Хімічні перешкоди.

Для реєстрації випромінювання в різних типах емісійно-спектроскопічного обладнання використовують різні приймачі випромінювання. Історично першим способом оцінки спектрів був візуальний у якому емісійні спектри спостерігались експериментатором (людським оком). Незважаючи на ряд недоліків такого способу оцінки спектрів він і до-сьогодні використовується в експресному півкількісному аналізі сплавів з використанням приладів які називають **стилоскопами**.

Спектропроектор (ЛС-18) дає можливість отримувати на екрані, збільшені в 20 разів, невеликі частини сфотографованих спектрів, що потрібно для розшифрування у якісному і півкількісному аналізі.

Мікрофотометри (МФ-2; МФ-4) застосовують для вимірювання густини почорніння ліній на фотопластинці при кількісному аналізі.

Сучасним високоефективним різновидом АЕС є метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-збудженою плазмою (**АЕС-ІЗП, чи ОЕС-ІЗП**), обладнання якого випускають ряд провідних фірм світу (Leeman Labs PROFILE, PE Optima, TJA IRIS, Varian Vista, та ін.).



**Рис. 7.1.** Оптична схема кварцового спектрографа ИСП-28

До числа різновидів атомно-емісійного аналізу належить відносно дешевий **полум'яно-фотометричний метод (ПФ)**, який базується на вимірюванні інтенсивності емісійного випромінювання (певних довжин хвиль) збуджених частинок речовини – атомів чи молекул одного сорту в полум'ї.

#### *Лабораторна робота 7.1*

### **Полум'яно-фотометричне визначення калію та натрію**

**Принцип методу** полягає у вимірюванні інтенсивності характеристичного випромінювання термічно збуджених у полум'ї атомів калію та натрію. Отже, метод ПФ є різновидом атомно-емісійного спектрального аналізу. Проба розчину за допомогою розпилювача переводиться в аерозоль і подається в пальник, де під впливом горіння проходить атомізація та випромінювання присутніх у зразку елементів. Аналітичні лінії в спектрах елементів виділяються за допомогою інтерференційного світлофільтру, а їх інтенсивність вимірюється фотоелементом чи фотоелектропомножувачем (ФЕП). Між вмістом аналіту в полум'ї та інтенсивністю характеристичного випромінювання існує залежність, що описується рівнянням Ломакіна-Шайбе:

$$I = aC^b$$

Проте, у певних інтервалах концентрації лужного металу, спостерігається прямолінійна залежність сигналу від концентрації ( $b=1$ ).

Метод ПФ - відносний метод, який потребує використання стандартних розчинів для градування, причому, залежно від необхідних діапазонів концентрації аналіту використовують розчини різної концентрації із відповідним ступінчастим та плавним коригуванням чутливості приладу.



Ряд полум'яних фотометрів містять декілька вимірювальних каналів, що дозволяє одночасно проводити визначення декількох (2-3) елементів. Так, прилад "FLAPHO-4" містить два вимірювальні канали, що дає змогу проводити одночасне визначення двох елементів при належному виборі світлофільтрів. Завдяки експресності, хорошій відтворюваності результатів аналізу ( $S_r=0,05-0,005$ ) та низькій межі виявлення, метод полум'яної фотометрії широко використовується для визначення елементів, які володіють рівнями з низькими потенціалами збудження - натрію, калію, літію (пальне - пропан-бутан); магнію, кальцію, стронцію, барію (пальне - ацетилен).

**Реактиви та інструменти.** Стандартний розчин калію №1 ( $C_{K^+}=600$  мкг/мл). Наважку  $KCl$ , висушеного до постійної маси при температурі  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , розчиняють у невеликій кількості двічі дистильованої води, кількісно переносять у колбу на 1000 мл, доводять до мітки і перемішують. При потребі проводять десятикратне розбавлення стандарту №1 з отриманням стандартного розчину №2 з концентрацією 60 мкг/мл.

Стандартний розчин натрію ( $C_{Na^+}=200$  мкг/мл). Наважку  $NaCl$ , висушеного до постійної маси при  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , розчиняють у бідистильованій чи деіонізованій воді і кількісно переносять в мірну колбу на 1000 мл, доводять до мітки і перемішують.

Масу наважки вихідної речовини  $m(z)$ , необхідної для приготування певного об'єму  $V(\text{мл})$ , стандартного розчину аналіту з концентрацією  $C(\text{мкг/мл})$  розраховують з рівняння:

$$m(z) = \frac{C(\text{мкг/мл}) \cdot V(\text{мл})}{10^6} \cdot \frac{M_r}{n \cdot A_r},$$

де  $M_r$  – відносна молекулярна маса вихідної речовини,  $A_r$  – відносна атомна маса речовини,  $n$  – число атомів елементу, що входить до складу хімічної формули вихідної речовини (індекс при елементі).

Полум'яний фотометр із світлофільтрами: К (766,5 нм; 769,9 нм), та Na (589 нм). Компресор. Балон газу - палива пропан-бутан. Мірні колби, піпетки, стаканчики для проб та градувальних розчинів.

**Хід роботи. Підготовка проб до аналізу А. тверді зразки.** 0,1000 -1,000 г твердої проби (залежно від очікуваного вмісту аналіту) кількісно переносять в мірну колбу на 100 мл, розчиняють у придатному розчиннику (бідистильованій воді, розбавленому водному розчині кислоти, тощо) і доводять до мітки. При необхідності одержаний розчин фільтрують.

1-ше десятикратне розбавлення розчину проби. 25 мл фільтрату поміщають в мірну колбу на 250 мл, доводять до мітки водою і перемішують.

2-ге десятикратне розбавлення (при потребі). Із розбавленого розчину відбирають аликвоту - 10 мл переносять її у колбу на 100 мл, доводять до мітки бідистиллятом і перемішують – отриманий розчин використовують для вимірювання сигналу, після встановлення чутливості приладу та вимірювань сигналу градувальних розчинів.

**Б. рідкі проби.** Певний об'єм чи точну наважку проби розбавляють в мірній колбі розчинником (бідистиллятом) і використовують для вимірювання сигналу. У випадку проб з низьким вмістом аналіту рідку пробу безпосередньо використовують для

вимірювання сигналу (*Увага!* Для одержання вірних результатів, в останньому випадку, слід знати склад матриці проби, щоб його врахувати при виготовленні градувальних розчинів, або ж аналіз виконати за методом добавок).

**Побудова градувального графіку.** В мірні колби на 100 мл вносять відповідно 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартних розчинів калію і натрію, що відповідають 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 мкг/мл натрію (*концентрацію калію підрахуйте самостійно!*) доводять до мітки розчинником, який використовували для розбавлення проб (бідистильована вода, тощо), перемішують і проводять вимірювання сигналу, попередньо налаштувавши фотометр на значення „0” при введенні „холостого” розчину (бідистилату) та значення „95-100” при введенні розчину з максимальною концентрацією.

**Примітка.** При почерговому вимірюванні розчинів, особливо у порядку зменшення їх концентрації, необхідно промивати розпилювач бідистилатом.

Одержані дані заносять у таблицю і використовують для побудови градувального графіка.

С градувального розчину, чи № розчину проби,								
Аналітичний сигнал, мкА								

**Розрахунки.** Вміст аналіту розраховують за рівнянням:

$$\text{для твердих проб у \%} \quad C_X(\%) = \frac{C_X(\text{мкг/мл}) \cdot V_1}{10^4 \cdot m} \cdot \frac{V_3}{V_2}$$

$$\text{у мг/кг} \quad C_X(\text{мг/кг}) = \frac{C_X(\text{мкг/мл}) \cdot V_1}{m} \cdot \frac{V_3}{V_2}$$

$$\text{для рідких: у мг/л} \quad C_X(\text{мг/л}) = \frac{C_X(\text{мкг/мл}) \cdot V_1}{V_0} \cdot \frac{V_3}{V_2}$$

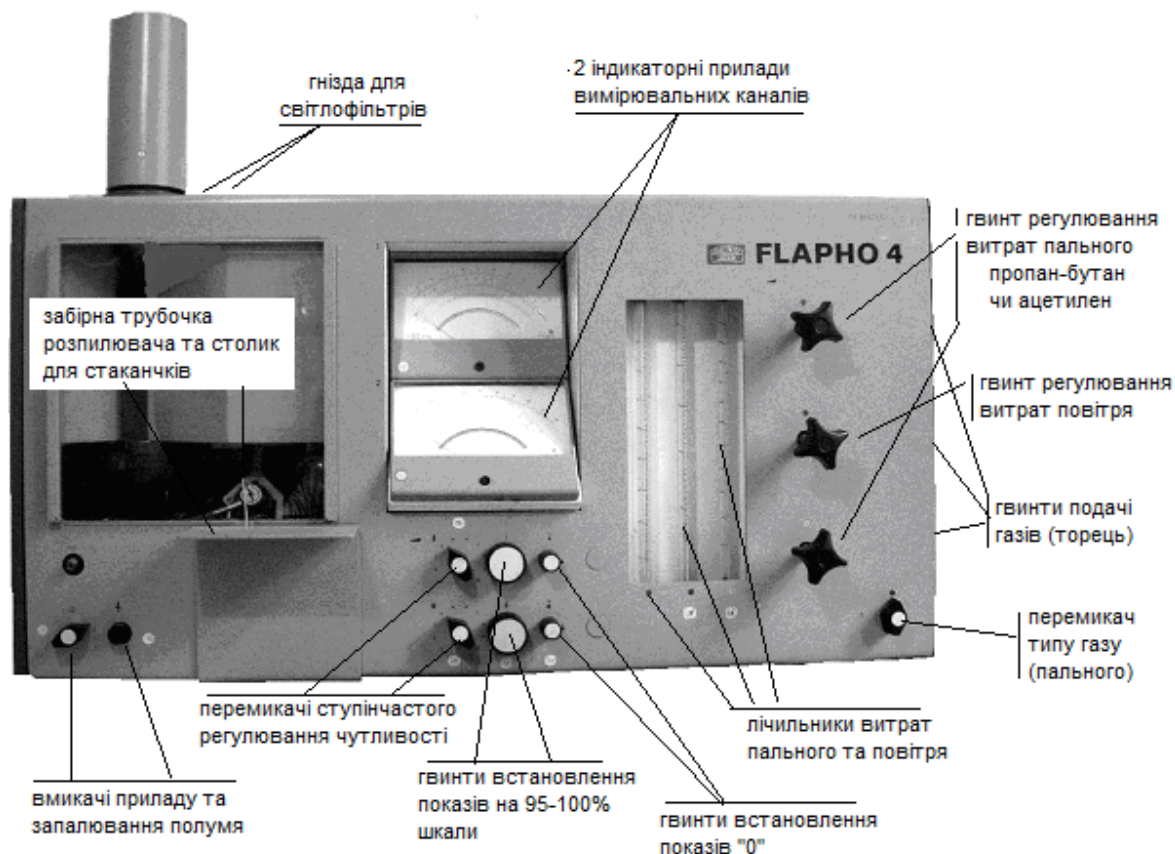
де  $C_X$  - концентрація елементу, знайдена з градувального графіку, **мкг/мл = мг/л**;  $m$  - маса наважки проби, г,  $V_0$  – об'єм проби, взятої для аналізу, мл;  $V_1$  – об'єм розчину у якому була розбавлена проба, мл;  $V_2$ - об'єм аликвоти вихідного розчину, відібраного з метою розбавлення до кінцевого об'єму -  $V_3$ .

**Прим.** При відсутності розбавлення отриманого розчину проби, складники  $V_2$  і  $V_3$  у рівнянні не враховуються.

### Завдання до роботи

1. Ознайомитись із інструкцією та засвоїти основні моменти роботи на приладі (порядок вмикання, вимикання та експлуатації).
2. Ознайомитись із правилами т/б при роботі із полум'яним фотометром та газами.
3. Встановити вміст вказаних елементів у наданій для аналізу пробі, статистично обробити результати аналізу та розрахувати основні метрологічні характеристики методики.

4. З'ясувати хід дій у випадках: а). аналітичний сигнал проби виходить за межі значень „100%“; б) аналітичний сигнал проби близький до значення „0“, в) проведення аналізу за методом добавок, тощо.
5. З'ясувати вплив різних факторів на значення аналітичного сигналу: в'язкості розчинів, наявності та вмісту „іонізаційних, спектрохімічних буферів“, наявності солей інших елементів.
6. Оформити короткий, лаконічний але повний звіт про виконану роботу.



**Рис.7.2** Загальний вигляд та розміщення елементів керування полум'яного фотометра

### Порядок роботи на полум'яному фотометрі FLAPHO-4

Полум'яний фотометр Flapho-4 складається з блоку подачі горючої суміші, пальника, розпилювача та блоку реєстрації.

Перед початком роботи до приладу під'єднується джерело стиснутого повітря (компресор) через відповідну точку входу та балон з пропан-бутановою сумішшю через редуктор до відповідної точки (балон закритий). Лінії входу горючих газів та окисників відрізняються за різьбою (ліва-права). Проводиться перевірка герметичності ліній. В розпилювач наливається бідистильована вода до початку її витікання через зливну трубку (знизу приладу). **Відповідні операції проводить спеціаліст!**

У гнізда для світлофільтрів вставляють відповідні інтерференційні світлофільтри дзеркальною стороною до полум'я. Вмикають живлення приладу. Вмикають компресор і через декілька хвилин встановлюють тиск повітря на компресорі - 2,8-3,3 атмосфери. Відкривають подачу повітря спеціальним гвинтом і за значеннями поплавкового лічильника іншим гвинтом встановлюють швидкість повітря 280 л/год. Відкривають кран газового балона і керуючись показами іншого поплавкового лічильника за допомогою гвинта плавного регулювання встановлюють швидкість подачі горючого газу 18-20 л/год і відразу натискають

на кнопку запалювання пальника (декілька разів до візуальної появи полум'я). *При відсутності полум'я негайно припиняють подачу пального!* Відрегулюють певну витрату газів, і в наступному їх контролюють (зміна співвідношення газів призводить до змін сигналу).

На столик (біля трубки розпилювача) поміщають стаканчик з бідистильованою водою та стаканчик з градувальним розчином максимальної концентрації. Занурюють кінець трубки розпилювача в стакан з дистильованою водою і регулятором показів «0» встановлюють стрілку на крайню ліву мітку індикатора «0».

Розпилюють розчин максимальної концентрації і перемикачем ступінчастого регулювання чутливості добиваються суттєвого відхилення стрілки вправо, в наступному відповідним регулятором встановлюють покази в межах «95-100» (ліве положення індикатора).

Знову розпилюють воду і проводять перевірку значення «0». В наступному по черзі вводять інші градувальні розчини записуючи покази індикатора. А далі - проводять вимірювання відносної інтенсивності емісійного випромінювання контрольних розчинів та досліджуваних проб записуючи відповідні значення. *(«Зашкалювання» індикатора свідчить, що концентрація аналіту у пробі є вищою за максимальне значення використаного градувального розчину – провести розбавлення проби).*

Після завершення вимірювань розпилювач промивають бідистильованою водою. Припиняють подачу пального «пропан-бутан», і після погасання полум'я та відсутності зависання поплавка на лічильнику пального - вимикають прилад, компресор та від'єднують їх від мережі електричного струму. **Не сплутати порядок вимикання !**

## **ААС-спектрометрія**

В основі методу атомно-абсорбційної спектроскопії лежить явище **резонансного поглинання характеристичного випромінювання атомами елементів, що знаходяться у пароподібному стані.**

Метод ААС належить до числа найбільш селективних, чутливих, експресних та відтворюваних методів кількісного елементного аналізу. Він дозволяє визначати майже 70 елементів періодичної системи, за винятком ряду елементів-неметалів, для яких енергія електронних переходів відповідає вакуумній УФ області спектру.

Для генерації аналітичного сигналу, речовина переводиться у стан атомних парів шляхом нагрівання до високої температури (2000-3000 °C) за допомогою відповідних джерел тепла.

На практиці, зазвичай, використовують діапазон довжин хвиль електромагнітного випромінювання, який відповідає УФ – видимій області електромагнітного спектру, тобто:

$$\lambda = 190-800 \text{ нм}$$

Поглинання характеристичного монохроматичного випромінювання атомними парами описується основним законом світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера) :

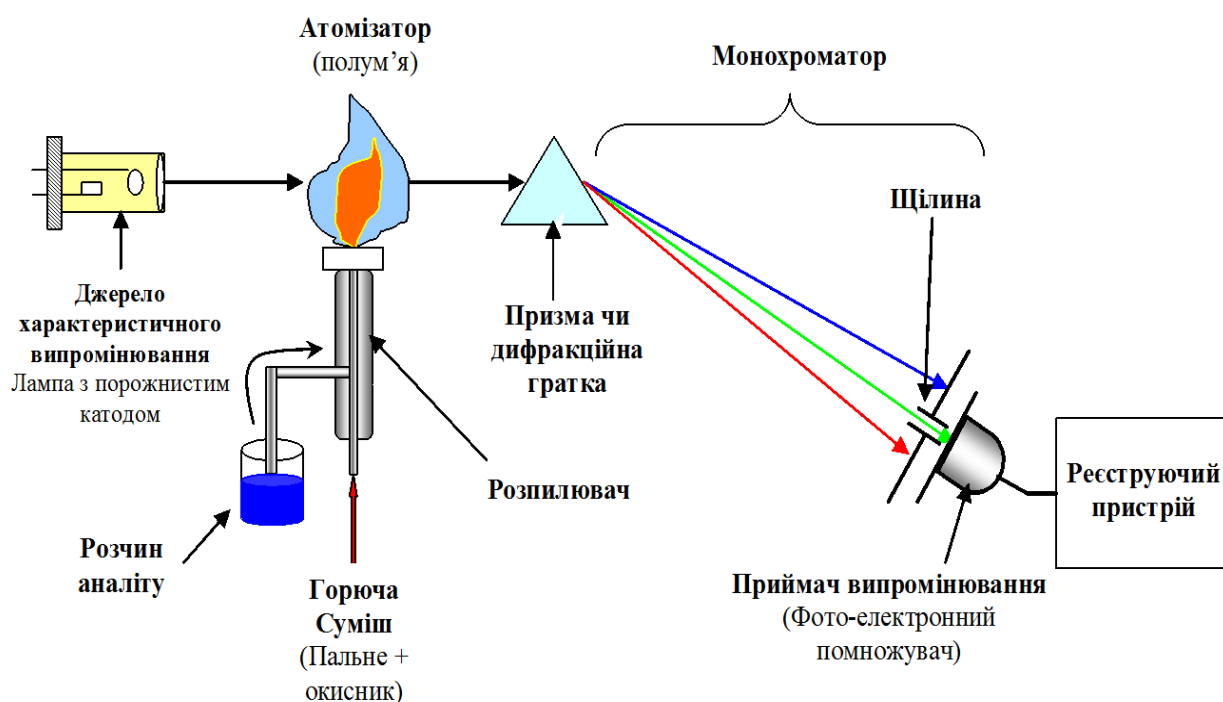
$$A = k_v \cdot C \cdot l$$

$A$  – оптична густина середовища атомних парів,  $C$  - концентрація вільних атомів в парах,  $l$  - товщина світлопоглинаючого шару,  $k_v$  - коефіцієнт атомного поглинання (лінійний коефіцієнт поглинання).

Принципова схема, ААС - спектрофотометра подібна до схеми "УФ-видимого" спектрофотометра з одно- чи двоканальною оптичною схемою. (Рис. 4.3.2). Основна відмінність полягає у **стані та природі поглинаючого середовища:**

1. Якщо в „УФ – видимій” – спектроскопії, це зазвичай кювета з відповідним розчином, то в ААС – це високотемпературне середовище, обмежене або стінками графітової кювети (електротермічний атомізатор (ЕТА), або ж сформоване за допомогою певної конструкції (щілин) пальника (Полум'я).

Іншою важливою відмінністю є **особливі джерела** випромінювання в ААС, які характеризуються певним набором (селективним, вибіркоvim), та обмеженою шириною ліній, на відміну від джерел суцільного широкодіапазонного випромінювання в „УФ – видимій” молекулярній спектроскопії. (У деяких сучасних приладах в якості джерела монохроматичного випромінювання вже використовують джерела суцільного випромінювання – високо інтенсивні ксенонові лампи та високоефективні монохроматори).



**Рис. 7.3.** Принципова схема класичного ААС - спектрометра

Як і в методі АЕС можливості ААС в значній мірі визначаються типом атомізатора, до числа яких належать:

1. Полум'яний атомізатор (ПА).
2. Електротермічний атомізатор (ЕТА).
3. Спеціальні атомізатори (для деяких елементів із особливими властивостями):
  - приставка методу "холодного пару" - Hg, та приставка для генерації гідридів (Se, As, Sn, Sb, Bi) в поєднанні з полум'яним атомізатором.

#### **Застосування атомізаторів** в методі ААС:

1. Електротермічний атомізатор використовують при обмежених кількостях проби, а також при низьких концентраціях (нг/мл) аналіту в пробі що підлягає аналізу;
2. Полум'яний атомізатор використовують для аналізу розчинів з відносно високою концентрацією аналіту (мкг/мл, мг/мл) і більшого об'єму;
3. Для визначення Hg – використовують „метод холодного пару”;
4. Для ряду елементів кращі результати отримують при генерації гідридів.

## Фактори, які впливають на аналітичний сигнал в ААС

1. Різновид атомізатора, його конструкція та умови роботи.
2. Природа елементу та вибрана його аналітична лінія.
3. Фізичні властивості розчину проби (в'язкість, поверхневий натяг,...) .
4. Природа та концентрація супутніх речовин (матричні компоненти).
5. Присутність „модифікаторів”.
6. Основні та додаткові властивості обладнання.

*Селективність методу ААС, в основному, визначається інструментальною селективністю (селективністю аналітичного сигналу), яка є надзвичайно високою.*

Найбільш мало контрольованими та не передбачуваними в ААС є хімічні перешкоди, які зумовлюються протіканням хімічних реакцій за участю аналіту, що супроводжується зміною концентрації атомних парів. До числа таких процесів відносять:

1. Утворення важко-летких сполук аналіту із компонентами матриці (оксидів, карбідів, фосфатів, тощо) (зменшення сигналу).
2. Утворення термічно-нестійких сполук, які більш легко атомізують (призводить до підсилення аналітичного сигналу).
3. Включення аналіту (оклюзія) як в мало-леткі, так і у високо-леткі та дисоціюючі сполуки інших елементів (перше призводить до зменшення, а інше до зростання аналітичного сигналу).

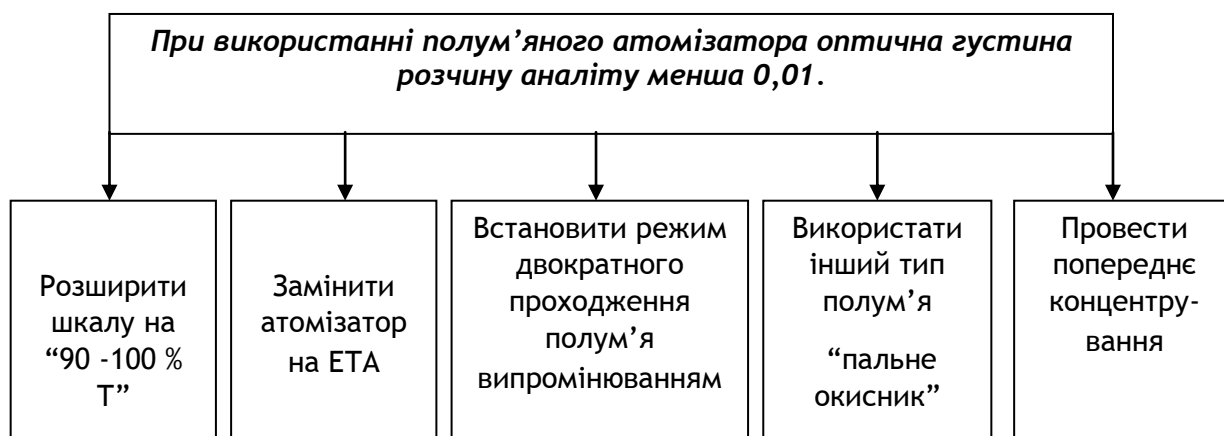
Невисокою чутливістю визначення характеризуються ААС методи визначення: РЗЕ, В, Іr, Nb, Os, Re, W, Hf, Ta, Zr, Si.

Внаслідок високої чутливості методу ААС–ЕТА - до всіх стадій аналізу, реактивів, матеріалів, посуду та приміщень висуваються жорсткі вимоги, щодо чистоти, можливих забруднень проб та втрат аналіту, тобто висуваються вимоги характерні для аналізу матеріалів щодо вмісту „слідових” кількостей елементів.

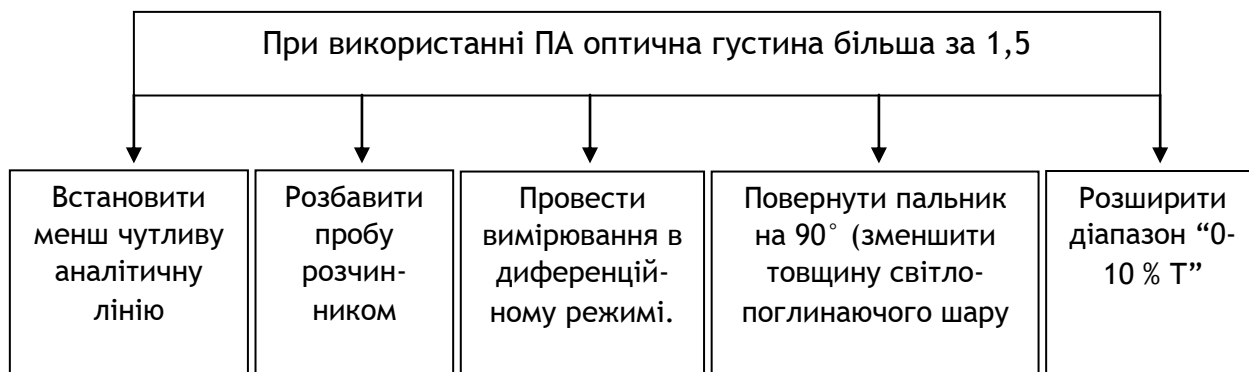
В ААС, як критерій чутливості часто використовують і особливий параметр, що називається **характеристичною концентрацією** - значенням концентрації аналіту в розчині, при якій спостерігається 1% поглинання характеристичного випромінювання чи 0,0044 одиниць оптичної густини.

### Деякі типові ситуації, що зустрічаються в практиці ААС-ПА:

#### Ситуація №1



*Ситуація № 2.*



*Ситуація №3*

**Оптимізація роботи апаратури та умов проведення аналізу.**

1. Вибір виду полум'я "пальне-окисник" виходячи з літературних джерел.
2. Вибір типу полум'я "окисне - стехіометричне – відновне " виходячи з природи визначуваного елемента.
3. Інсталяція і юстування лампи з порожнистим катодом (ЛПК), встановлення:
  - струму ЛПК (не більший від максимального, вказаного на ЛПК),
  - живлення ФЕП (помірне, достатнє для встановлення  $A$  на 0),
  - ступеню підсилення електропідсилювача (помірна),
  - ширини щілини (обмежена),
  - аналітичної лінії, її остаточне налаштування по мінімуму оптичної густини індикатора (максимальному відхиленню),
  - фокусування чіткої плями випромінювання ЛПК над центром пальника.
4. Введення холостого розчину і встановлення шириною щілини значення  $A=0$ .
5. Введення розчину стандарту в атомізатор і шляхом регулювання положення пальника (по вертикалі та горизонталі) добитись максимальної оптичної густини.

*Ситуація №4.*

**Матричний склад проби аналізу невідомий.**

1. Провести визначення методом добавок.
2. Використати рекомендації щодо стабілізації аналітичного сигналу аналізу шляхом введення звільняючих добавок, спектрохімічних буферів, тощо.
3. Провести визначення комбінованим методом – "n-кратного розведення – добавок".

## Атомно-абсорбційне визначення мікроелементів у мінеральних добривах

**Принцип методу.** Досить часто, до складу звичайних N-,P-,K- добрив, при їх виробництві, вводять і мікродобрива у вигляді розчинних солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  та ін. Вміст мікроелементів в таких добривах незначний ( $10^{-1}$ - $10^{-3}\%$ ) і тому для їх визначення необхідно використовувати досить чутливі методи.

Частіше, для контролю за вмістом мікроелементів в різних агрохімічних об'єктах, використовують фотометричні (екстракційно-фотометричні) та ААС методи. При наявності відповідного обладнання, перевагу, віддають саме методам ААС, з причини їх високої експресності (можливість з однієї проби, за лічені хвилини визначити декілька мікроелементів), високої чутливості, селективності та точності ( $S_r=2-5\%$ )

Метод ААС визначення мікроелементів базується на внесенні розчину проби в полум'я або в графітову кювету, яка нагрівається електричним струмом (електротермічний спосіб), атомізації зразка під впливом високої температури (1800-2500°C), пропусканням характеристичного випромінювання певного елементу через "атомний ПАРЕ проби і вимірювання інтенсивності поглинання випромінювання за допомогою фотоелектронного помножувача. Характеристичне випромінювання одержують за допомогою ламп з порожнистим катодом, який виготовлений з металу-аналіту. Між поглинанням та концентрацією елемента існує прямо пропорційна залежність (основний закон світлопоглинання). Довжини хвиль найбільш чутливих ліній деяких мікроелементів та характеристики умов визначення приведено в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2

Умови ААС-ПА визначення деяких елементів

Характеристика	Cu	Co	Mn	Mo	Zn
Довжина хвилі, нм	324,7	240,7	279,5	313,3	213,9
Струм лампи, мА	3	5	5	5	5
Оптимальний вміст, мкг/мл	2-20	3-40	1-10	9-100	0,4-3
Характеристична конц. мкг/мл	0,04	0,15	0,025	0,5	0,015

З приведенного переліку, для визначення міді, цинку, мангану можна використати метод ААС із полум'ям "пропан-бутан - повітря".

**Реактиви та інструменти.** Соляна кислота (к.), азотна кислота (к.). Стандартні розчини елементів (Cu, Zn, Mn) готують розчиненням металів в  $\text{HNO}_3$  (1:1).

Термостійкий стакан на 50 -100 мл, мірна колба на 100 мл, піпетка на 10 мл,

Атомно-абсорбційний спектрометр (наприклад ААС-1), компресор, балон суміші „пропан-бутан“.



**Хід аналізу.** Наважку добрива (1 - 5 г) розчиняють в 5-10 мл «царської горілки» при нагріванні. Випарюють до вологих солей, доливають 5 мл HCl (к), переносять в мірну колбу на 100 мл, доливають до мітки водою і добре перемішують. Одержаний розчин використовують для вимірювання атомного поглинання.

**Побудова градувального графіка.** В шість мірних колб ємністю 25 мл відбирають 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл стандартного розчину аналіту з концентрацією 100 мкг/мл, доливають водою до мітки, перемішують і вимірюють атомне поглинання при характеристичній довжині хвилі (табл.7.2). За одержаними значеннями будують градувальний графік  $A=f(C)$ .

**Розрахунки.** Масову частку елементу (X) у %, розраховують за рівнянням:

$$X = \frac{C \cdot V}{m \cdot 10000}, \%$$

де C - концентрація аналіту, знайдена за градувальним графіком, мкг/мл, V- об'єм колби, в яку перенесено наважку добрива, мл, m - наважка добрива, г.

#### Лабораторна робота 7.3

### ААС аналіз вод

**Принцип методу.** Метод використовується для визначення кальцію, літію, магнію, мангану, калію, стронцію, цинку, міді та деяких інших елементів.

**Реактиви та інструменти.** 5 % розчин  $\text{LaCl}_3$ , концентрована HCl, стандартні розчини елементів (табл. 7.2) (робочі розчини кальцію та магнію повинні містити 0,25%  $\text{LaCl}_3$  та 5% HCl), двічі дистильована вода.

ААС спектрометр з полум'яним атомізатором, піпетки, мірні колби,

**Хід аналізу.** *Підготовка проби.* Зразок води фільтрують через мембранний фільтр 0,45 мкм.

Отриманий фільтрат безпосередньо вводять в полум'я через розпилювач при визначенні всіх елементів, за винятком кальцію та магнію. При визначенні останніх пробу розбавляють таким чином, щоб одержати розчин, який містить 0,25%  $\text{LaCl}_3$  та 5% HCl.

Одночасно вимірюють поглинання стандартних розчинів елементів, і за отриманими даними будують градувальні графіки. Відповідні результати визначення елементів знаходять із градувального графіку, а при визначенні кальцію та магнію результат розраховують з врахуванням розведення за рівнянням:

$$C_x (\text{мг / л}) = \frac{C_x^{\text{графік}} (\text{мг / л}) \cdot V_k}{V_{\text{Аліквоти}}}$$

де  $C_x^{\text{графік}}$  – концентрація аналіту, знайдена за градувальним графіком,  
 $V_k$  та  $V_{\text{аліквоти}}$  – об'єм колби та об'єм проби використаний для розбавлення.

### **Контрольні питання**

1. Принцип методу ААС.
2. Принципова схема ААС-спектрометра.
4. Закон Бугера-Ламберта-Бера як основа методу ААС та відхилення від нього.
5. Основні джерела атомізації в методі ААС.
6. Полум'яний атомізатор. Особливості використання та характеристики.
7. Електротермічний атомізатор. Особливості використання та характеристики.
8. Метод холодного пару. Принцип та використання.
9. Застосування генерації гідридів в ААС аналізі.
10. Джерела випромінювання. Лампи з порожнистим катодом. Високочастотні безелектродні лампи.
11. Модуляція світла для зменшення впливу фонового емісійного випромінювання.
12. Корекція фону на основі ефекту Земана та дейтерієва корекція.
13. Вплив різних факторів на величину аналітичного сигналу в ААС.
14. Матричні ефекти в ААС. Причини появи та способи їх усунення.
15. Ефект пам'яті ЕТА. Способи його усунення.
16. Хімічні перешкоди у методі ААС.
17. Порівняльна характеристика методів атомної спектроскопії.
18. Вибір оптимальних умов аналізу. Температура, струм лампи, природа та співвідношення горючих газів.
19. Особливості програмування температури ЕТА.
20. Практичне використання методів ААС. Основні об'єкти аналізу та аналіти.
21. Принципи методу атомно-емісійної спектроскопії.
22. Оптична схема класичного атомно-емісійного спектрометра.
23. Типи атомізаторів у атомно-емісійній спектроскопії.
24. Основні характеристики та використання дугових джерел атомізації.
25. Високовольтна конденсована іскра в методі АЕС.
26. Самопоглинання ліній та його вплив на результати аналізу.
27. Рівняння Ломакіна-Шайбе у кількісному спектральному аналізі.
28. Вплив різних факторів на величину аналітичного сигналу в методі АЕС.
29. Якісний та кількісний спектральний аналіз.
30. Методи кількісного спектрального аналізу.
31. Короткий історичний огляд становлення та розвитку методів атомної спектроскопії.
32. Емісійні атомні спектри їх природа та характеристики.
33. Приймачі випромінювання в емісійній спектроскопії та їх характеристика.
34. Індуктивно - збуджена плазма (ІЗП) – сучасний атомізатор АЕС.
35. Спектрохімічні буфери. Вплив іонізації на аналітичний сигнал у АЕС.
36. Звільняючі добавки в АЕС. Різновиди перешкод у методі АЕС-ІЗП.
37. Рядки леткості елементів та кінетичні фактори в АЕС.
38. Обладнання АЕС: стилоскопи, спектрографи, спектрометри, квантометри.
39. Монохроматори та фотоприймачі у АЕС. Ешелє монохроматор в ОЕС-ІЗП.
40. Полум'яний атомний та молекулярний емісійний аналіз.
41. Принципова схема полум'яного фотометра.
42. Використання методів полум'яної фотометрії (визначення лужних та інших елементів).
43. Аналітичні та метрологічні характеристики методів спектрального аналізу.

## **Змістовий модуль №8**

### **VIII. ХРОМАТОГРАФІЯ**

**Хроматографія** - сукупність методів розділення речовин, які базуються на розподілі речовин між двома фазами одна з яких, є нерухомою, а інша - рухома фаза переміщується вздовж нерухомої, з характерним для такого процесу розподілу багатократним повторенням актів "сорбції-десорбції".

Відомо значне число різновидів та варіантів хроматографічних методів розділення, що базуються на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких переміщується відносно іншої.

На сьогодні, використовують декілька **класифікацій хроматографії**, в основі яких лежать **різні ознаки**:

#### **1. За агрегатним станом фаз розрізняють:**

##### **ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ**

- газ/тверда речовина (*газо-твердофазна*),
- газ/рідина (*газо-рідинна*)

##### **ФЛЮЇДНА ХРОМАТОГРАФІЯ**

- надкритичне середовище(флюїд)/тверда речовина

##### **РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ**

- рідина/тверда речовина - (*рідинно-твердофазна*)
- рідина/рідина - (*рідин-рідинна*)

#### **2. За механізмом розділення (природою елементарного акту) розрізняють:**

- адсорбційна молекулярна хроматографія (елементарний акт „адсорбція-десорбція“)
- розподільна хроматографія (акт - розчинення (абсорбція) і розподіл)
- іонообмінна хроматографія (акт - іонного обміну між фазами)
- ексклюзійна хроматографія акт виключення (сортування) за розмірами молекул (інші терміни - гель-фільтраційна, ситова)
- афінна хроматографія (акт біологічної специфічної взаємодії між аналітом та лігандом)
- осадова (акт хімічної взаємодії з утворенням та розчиненням важкорозчинних сполук)
- окисно-відновна хроматографія (акт - окислення - відновлення)
- адсорбційно-комплексоутворююча (акт – адсорбції – комплексоутворення )

#### **3. за способом переміщення фаз:**

- елюентна (проявникова) хроматографія (найбільш поширений в аналітичній практиці варіант хроматографії).
- фронтальна хроматографія.
- витіснювальна хроматографія

#### **4. за апаратурним оформленням розділяючої системи:**

- колонкова та капілярна, тонкошарова (ТШХ) та паперова (ПХ) /площинна/.

#### **5. за призначенням:**

аналітична, аналітична реакційна, препаративна, промислова, неаналітична.

За **ступенем дисперсності, товщині плівки утримуючої (нерухомої) фази** та **особливостями апаратурного** оформлення розрізняють **звичайну** та **високоєфективну** (*High Performance*) хроматографію. (Наприклад, високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) - *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*; високоєфективна тонкошарова хроматографія (ВЕТШХ) - *High Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC)*, тощо).

Успішне проведення хімічного аналізу хроматографічними методами залежить від здатності хроматографічної системи розділити та детектувати (розпізнати) розділені компоненти.

Здатність до розділення компонентів суміші, в основному, залежить від багатьох факторів хроматографічної системи - форми та природи нерухомої фази, природи та швидкості рухомої фази, тиску, температури, конструкційних особливостей обладнання, та ін. Для кількісного опису роздільної здатності використовують різні алгоритми та характеристики, перелік деяких із рівняннями, що використовуються для їх розрахунку приведено в таблиці 7.1.

Таблиця 8.1

#### Характеристики розділення у хроматографії

<b>Фактор розділення (відносне утримування) (<math>\alpha</math>)</b>	$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1}$
<b>Роздільна здатність (<math>R_s</math>)</b>	$R_s = \frac{2 \cdot (t_{R2} - t_{R1})}{(w_1 + w_2)}$ <p>де <math>w_1, w_2</math> - ширина при основі відповідних піків сполук 1 та 2, <math>t_1, t_2</math> - час утримування відповідних компонентів.</p>
<b>Коефіцієнт селективності нерухомої фази</b>	$k_c = \frac{2 \cdot (V'_{R2} - V'_{R1})}{(V'_{R2} + V'_{R1})}$

**Роздільна здатність ( $R_s$ )** є здатністю системи розділяти два сигнали. З точки зору хроматографії, це ступінь розділення двох піків. Залежність ступеня розділення компонентів від роздільної здатності наведено в табл. 7.2:

Таблиця 8.2

#### Зв'язок ступеня розділення та роздільної здатності хроматографічної системи

<b>Роздільна здатність (<math>R_s</math>)</b>	<b>Ступінь розділення, %</b>
0,5	0
0,75	50
1	98
1,25	99
1,5	99,7

Роздільна здатність також пов'язана з деякими іншими характеристиками хроматографічної системи, наприклад:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{2} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_2 - k_1}{k_2 + k_1 + 2} \quad \text{чи} \quad R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot (\alpha - 1) \cdot \frac{k}{k + 1}$$

Отже повнота **розділення компонентів визначається** трьома характеристиками системи:

1. фактором розділення,  $\alpha$
2. числом теоретичних тарілок (ефективністю),  $N$
3. коефіцієнтами ємності,  $k$

Причому, при  $\alpha \neq 1$  ( $\alpha > 1$ ), необхідна ступінь розділення може бути забезпечена збільшенням ефективності хроматографічної системи (числа  $N$ )!

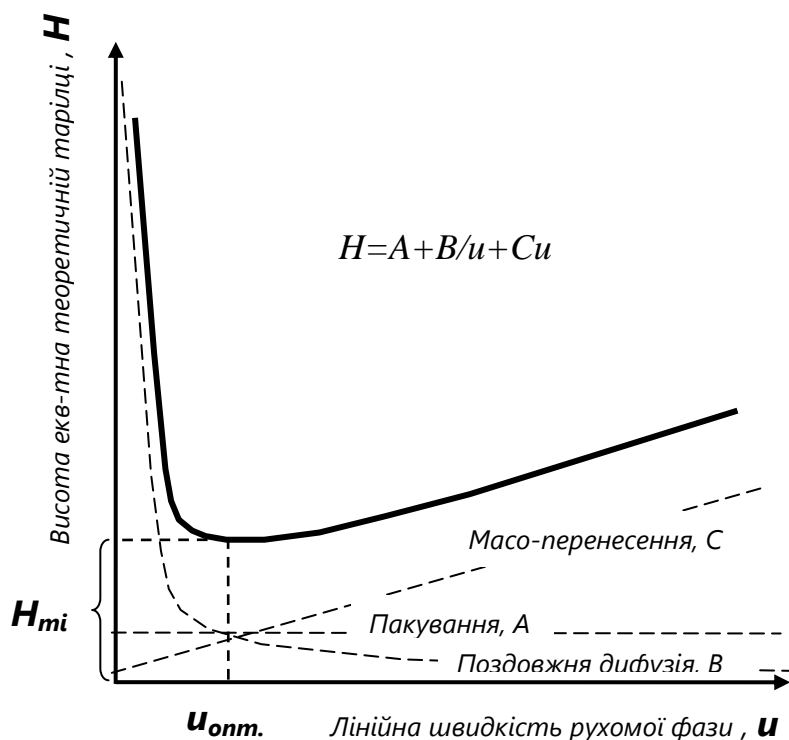
### Число теоретичних тарілок ( $N$ ) можна розрахувати з хроматограми!

Розрахунок ефективності хроматографічної системи (**число теоретичних тарілок**) на основі хроматограми проводять за наступними рівняннями:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{l}{a}\right)^2 \quad \text{чи} \quad N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{t_p}\right)^2 \quad \text{або ж} \quad N = 5,54 \left(\frac{t_R}{t_{0,5h}}\right)^2$$

де  $t_R$  - час утримування певного компоненту (стандарту),  $t_p$  - ширина піку в основі (на рівні базової лінії),  $t_{0,5h}$  - ширина піку на половині його висоти,  $l$  та  $a$  - відстані на діаграмній стрічці;

### Ефективність розділення залежить від лінійної швидкості РФ та інших факторів:



Найбільш відомим рівнянням, яке описує залежність ефективності хроматографічної системи від швидкості рухомої фаз є рівняння Ван-Демтера, яке використовується у газовій хроматографії (Рис.8.1).

**Рівняння Ван-Демтера**, (van Deemter 1956) (для наповнених колонок у ГХ)

$$H = A + B/u + Cu$$

**Рис. 8.1** Залежність Ван-Демтера у газовій хроматографії, та фактори що впливають на її вигляд.

З розшифруванням параметрів  $A$ ,  $B$ ,  $C$  вираз записується наступним чином:

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{u} + \frac{8k}{\pi^2(1+k)^2} \frac{d_s^2}{D_s} u$$

$d_p$  - діаметр зерна,  $u$  - середня лінійна швидкість РФ,  $\lambda$  - коефіцієнт неоднорідності пакування зерна (для ідеально пакованих колонок  $A = d_p$ ,  $\lambda = 0,5$ ),  $\gamma$  - коефіцієнт геометрії зерна,  $D_m$  - коефіцієнт дифузії аналіту у РФ,  $D_s$  - коефіцієнт дифузії аналіту у НФ,  $d_s$  - товщина плівки НФ,  $k$  - фактор утримування (коефіцієнт ємності),  $H$  - висота еквівалентна одній теоретичній тарілці.

Кількісними характеристиками компоненту на хроматограмі (величинами, які визначаються кількістю, масою чи об'ємом речовини) є **висота**, **площа** та **добуток висоти на час утримування** хроматографічного піку. Між цими величинами існує взаємозв'язок, який у випадку симетричних піків набуває вигляду:

$$S = \frac{2,21 \cdot h \cdot t_R}{\sqrt{N}}$$

де **S**- площа піка, **h**- висота піка, **t<sub>R</sub>**-час утримування, **N**-число теоретичних тарілок (**h × t<sub>R</sub>** - добуток висоти піка на час утримування).

## ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

Газова хроматографія є провідним методом аналізу газів та летких органічних речовин.

У газо-твердофазній хроматографії використовують дрібнопористі сорбенти з високо розвинутою поверхнею (100-700 м<sup>2</sup>/г)

У газо-рідинній - використовують крупно-пористі, з порівняно невисокою поверхнею (1-20 м<sup>2</sup>/г) сорбенти - носії на які нанесено тонкий шар нерухомої рідкої фази – розчинника чи рідкого полімеру, що характеризуються низькою леткістю.

Майже любий прилад для проведення газо-хроматографічного розділення та визначення компонентів, тобто лабораторний газовий хроматограф складається з наступних базових вузлів (Рис. 8.2):

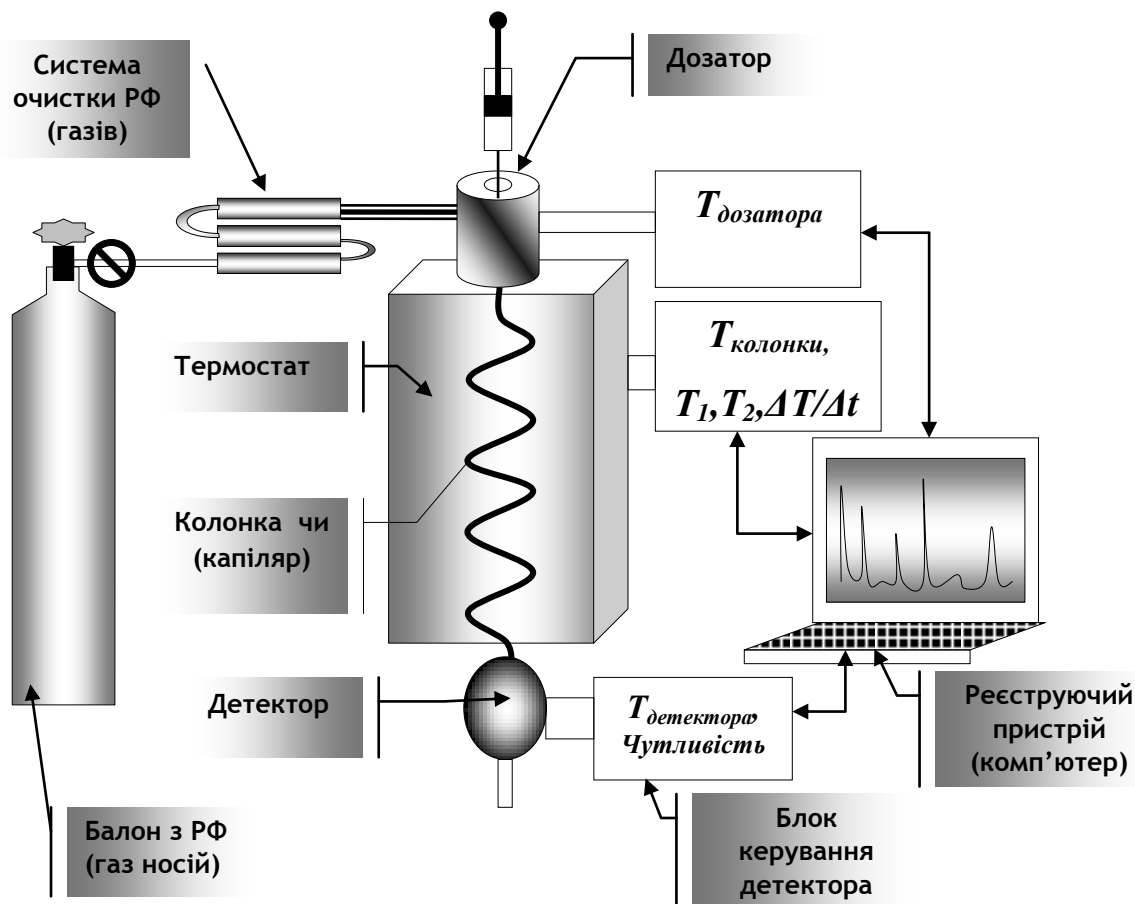


Рис.8.2. Схема газового хроматографа.

**Колонка і детектор є „серцем ” хроматографа, їх властивості та характеристики визначають коло об'єктів аналізу та аналітів.**

Таблиця 8.3

## Деякі характеристики детекторів газової хроматографії

Детектор	Сполуки, які аналізують	Гранична чутливість	МВ, г	Діапазон лінійності	Селективність
Полум'яно-іонізаційний	Органічні сполуки (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	1×10 <sup>-8</sup> мг/с	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	Несел.
Електроно-захоплюючий	Галоген-органічні, карбонільні, сульфід.	1×10 <sup>-10</sup> мг/с	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>1</sup> -10 <sup>2</sup>	Високо-селект
Полум'яно-фотометричний	S-органічні, P-вміщуючі сполуки	1×10 <sup>-9</sup> мг/с 2×10 <sup>-8</sup> %	10 <sup>-9</sup> 10 <sup>-11</sup>	5×10 <sup>2</sup> 10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>
Катарометр	Різні сполуки	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-5</sup> мг/мл	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>4</sup>	Несел.
Кулонометричний	Різні	2×10 <sup>-10</sup> мг/с	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>4</sup>	Несел.
Мікрокулонометричний	Cl, S, N-сполуки	10 <sup>-11</sup> мг/с	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>3</sup>	Селект.
Термоіонний	P, S,N-сполуки	1×10 <sup>-10</sup> мг/с	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>
Густиномір	Різні	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup> мг/мл	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>5</sup>	Несел.
Аргоновий іонізаційний	Різні	4×10 <sup>-8</sup> мг/с	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>5</sup>	Несел.
Мас-спектрометричний	Різні		10 <sup>-12</sup>	10 <sup>4</sup>	Універс.

Таблиця. 8.4

## Константи відносного утримування Мак-Рейнольдса деяких нерухомих фаз

Нерухома фаза	Бензол	- OH*	>C=O*	NO <sub>2</sub> -	Піридин	T <sub>min</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C
Сквалан	0	0	0	0	0	20	125
OV-1	16	55	44	65	42	100	375
OV-101	17	57	45	67	43	20	375
Dexsil 300	41	83	117	154	126	50	450
OV-17	119	158	162	243	202	20	375
Трикрезилфосфат	176	321	250	374	299	20	125
OF-1	144	233	355	463	305	0	250
OV-210	146	238	358	468	310	0	275
OV-225	228	369	338	492	386	20	300
ПЕГ -20М	322	536	368	572	510	60	225
DEGS	492	733	581	833	791	20	200
OV-275	629	872	763	1106	849	20	275

\* -OH – бутанол-1, >C=O –пентанон-2, NO<sub>2</sub>–нітропропан,

## Принципи вибору сорбенту та нерухомої фази в ГХ

### Нерухома фаза повинна:

1. **Володіти** необхідною для даного розділення **селективністю** (оцінюється полярністю за Рошнайдером або відносним утримуванням за Мак-Рейнольдсом, чи знаходиться із літературних даних).
2. **Забезпечувати** отримання **симетричних піків** (лінійність ізотерм сорбції сполук, відсутність залишкової активності носія, тощо).
3. Дозволяти проводити хроматографічний **процес, в умовах високої швидкості та роздільної здатності** (обмеження за температурою).
4. Бути **доступною і відносно дешевою**.
5. Розміри зерна та фізичні властивості носія чи адсорбенту повинні **забезпечувати** можливість приготування колонок з **максимальною ефективністю**.
6. Для **надійної ідентифікації** сполук слід проводити хроматографічне розділення на **двох фазах різної полярності** (неполярна-полярна).

Таблиця 8.5.

### Нерухомі фази для розділення полярних сполук та газів

Нерухома фаза, адсорбент*	Використання для розділення
* Полісорб-1, Порапак-Q, Хромосорб-101, графітована сажа	Водні розчини, полярні сполуки - спирти, кетони, ...
Поліхром-1, Полісорб-1 + 3-15 % диетиленгліколю, поліетиленгліколю, сквалану, та деяких інших рідин	Теж саме
*Хромосорб 103	аміни
*Цеоліти, Порапак Q, карбопак,	різні гази

### Правила вибору (оптимізації) режимів розділення у газовій хроматографії.

1. При розділенні мало чисельних сумішей компонентів, температури кипіння яких не значно відрізняються - використовують **ізотермічний режим** (при температурах в області кипіння аналітів).
2. Для розділення складних сумішей, та сумішей, компоненти якої значно відрізняються за температурою кипіння - використовують **режим програмування температури**.
3. Для розділення речовин з близькими температурами кипіння, але різною хімічною природою, **слід використовувати селективні нерухомі фази**, які характеризуються значною різницею значень констант Мак-Рейнольдса для відповідних класів сполук (Табл. 8.4).
4. Чим **менша ефективність колонки** (N) тим **більші проблеми** виникають при розділенні близьких за властивостями сполук. Низьку селективність нерухомої фази часто можна компенсувати використанням колонок вищої ефективності.
5. В ряді випадків, проблеми, пов'язані з **перекриванням (накладанням) піків**, вдається **усунути шляхом використання високо-селективних детекторів** (таких, які реєструють тільки сполуки, котрі цікавлять аналітика).
6. **Капілярні колонки**, як правило, характеризуються вищою ефективністю в порівнянні з аналітичними, проте їх використання можливе тільки за **умови використання високочутливих детекторів**.



## Якісний ГХ аналіз сумішей розчинників за індексами утримування

**Теоретичні основи.** Запропонована ще у 1958 р. система індексів утримування швидко завоювала всезагальне признание і зараз з успіхом використовується для вирішення таких складних завдань, як ідентифікація компонентів нафти, дослідження запаху харчових продуктів, тощо.

Основне рівняння для індексів утримування Ковача записується як:

$$I_{t, \circ C}^{n.f} = 100n \frac{\lg t'_{R(X)} - \lg t'_{R(N)}}{\lg t'_{R(N+n)} - \lg t'_{R(N)}} + 100N,$$

при  $t'_{R(N)} < t'_{R(X)} < t'_{R(N+n)}$

де  $t'_{R(N)}$ ,  $t'_{R(X)}$ ,  $t'_{R(N+n)}$  - виправлений час утримування відповідно:  $n$  - алкану з числом атомів вуглецю =  $N$ , визначуваної сполуки –  $X$ , та  $n$  - алкану з числом атомів вуглецю рівному  $N+n$ .

Для найбільш точного визначення індексу утримування визначуваної сполуки необхідно вибирати таку пару  $n$ -алканів час утримування яких лежить по обидва боки від часу утримування невідомого компонента, тобто щоб  $n=1$ .

Для будь-якої нерухомої фази, при даній температурі, метану присвоюється індекс  $I=100$ , етану=200,  $n$ -пропану=300,..., $n$ -декану=1000 і т.д.

Знаходження індексів утримування зручно проводити графічним шляхом (Рис.8.3)

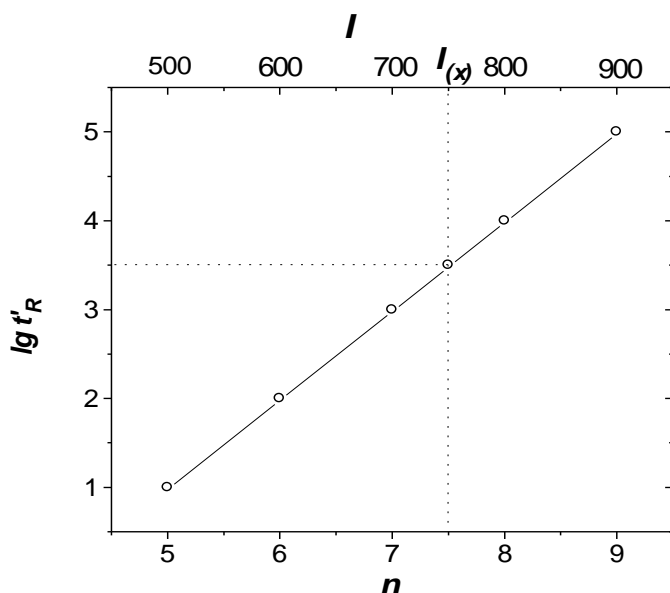
**Апаратура, умови.** Хроматограф ЛХМ-7,(8). Колонки за вибором викладача. Детектор - катарометр. Температура колонок 60-80 °С, випарника 180 °С. Температура детектора - 100 °С. Газ-носії - гелій. Струм детектора - 160 мА. Витрата газу-носія - 40 мл/хв. Мікрошприц -МШ-10. Доза - 4 мкл.

**Об'єкти аналізу.** Одна з сумішей: а)  $n$ -пентан,  $n$ -гексан,  $n$ -гептан,  $n$ -октан, б)  $n$ -гексан,  $n$ -гептан,  $n$ -октан в)  $n$ -гексан,  $n$ -гептан,  $n$ -октан,  $n$ -нонан,  $n$ -декан, г) бензол, толуол, циклогексан, та ін. Контрольна суміш.

**Хід роботи.** Закріплюють колонку в термостаті хроматографа. Відкривають вентиль балону з гелієм. Краном редуктора встановлюють тиск на вході у хроматограф в межах 3,5-4 кгс/см<sup>2</sup> та встановлюють необхідну витрату газу-носія (за мильно-плівковим лічильником).

Вмикають хроматограф в наступній послідовності: 1. Встановлюють температуру колонок, 2. Встановлюють температуру детектора, 3. Встановлюють температуру випарника, і в наступному, як описано нижче (чи згідно інструкції до хроматографа).

Після виходу хроматографа в робочий режим - відсутність дрейфу та флуктуацій нульової лінії на самописці, приступають до одержання хроматограм вихідних сумішей. Перемикачем "Множник" добиваються, щоб висота піків речовин складала 50-90 % від шкали самописця. Тричі послідовно вводять стандартну суміш (одну чи дві суміші), відмічаючи кожен раз момент вводу проби. Після чого вводять контрольну суміш.



Вимикають хроматограф. Перш за все струм та живлення детектора. Далі, як описано нижче. Виймають хроматограми і проводять відповідні розрахунки. Вимірюють відстані утримування на хроматограмах, і одержані дані заносять в таблиці 8.6-8.8.

**Рис. 8.3** Залежність логарифму часу утримування (відносні одиниці) *n*-алканів від їх індексів утримування, та графічне визначення індексу утримування аналіту.

Таблиця. 8.6

Експериментальні дані, для розрахунку мертвого часу колонки за параметрами утримування трьох *n*-алканів.

№ хроматограми	$Y_0$	$Y_1$	$Y_3$	$\delta = \frac{Y_3 \cdot Y_1}{Y_3 - Y_1}$	$X_M$	$X_M$ середнє
1						
2						
3						

Таблиця.8.7

Вимірювання індексів утримування компонентів штучної та контрольної сумішей.

№ хром-ми	№ піка	$R_i$	$R'_i$	$R'_i$ середнє	$\lg R'$	$I$	компонент суміші
1	1						
2	1						
...							
1	2						
...							
і.т.д.							

Розрахунок мертвого часу колонки проводять за рівняннями:

$$X_M = Y_0 - \frac{Y_3 Y_1}{Y_3 - Y_1} \quad \text{або} \quad X_M = Y_0 - \delta$$

В наступному будують залежність між  $\lg R'_i$  *n*-алканів та їх індексами утримування, аналогічно.

**Примітка.** Якщо в роботі одержані експериментальні дані на двох колонках з полярною та неполярною фазами при однаковій температурі то після розрахунку величин індексів утримування на кожній колонці знаходять різницю:  $I_{t,^\circ C}^{pol.phase} - I_{t,^\circ C}^{skwalan} = \Delta I$ . Співставленням знайдених та відомих значень  $\Delta I$  проводять групове віднесення невідомих компонентів.

## **Кількісний ГХ аналіз суміші води та спиртів методом внутрішнього стандарту**

**Теоретичні основи.** Розмиття піку води, з причини її високої полярності зазвичай приводить до накладання її піка на піки інших компонентів суміші, що утруднює проведення визначень. Якщо не потрібно визначати воду, то корисно використовувати полум'яно - іонізаційний детектор, який майже не чутливий до води. Найчастіше для аналізу водних сумішей та для визначення води використовують неполярні пористі органічні адсорбенти - Порапак Q, Хромосорб -101, 103, Полісорб-1, або ж у варіанті газо-рідинної хроматографії поліетиленгліколеві рідкі фази.

Особливістю хроматографічного розділення спиртів на полярних сорбентах є інверсія порядку елюювання метанолу, етанолу, ізо-пропанолу та ізо-бутанолу. На неполярних сорбентах це не спостерігається.

Серед кращих сорбентів для аналізу водно-спиртових сумішей можна відзначити: полісорб-1, полісорб-1+(2-3% поліетиленгліколів або 15 % дигліцерину), а також подібні комбінації інших неполярних полімерних носіїв з вказаними нерухомими фазами.

**Апаратура, умови розділення.** Хроматограф - ЛХМ-7М чи аналогічний, детектор - катарометр, струм детектора 160-180 мА, температура детектора -100 °С, колонка - 200(100) × 0,3 мм заповнена полісорбом-1, температура колонки 60-80 °С, газ-носії гелій, витрата газу 40-60 мл/хв. Мірні колби на 25 мл на шліфах - 4 шт., піпетки на 5 мл - 2 шт.

**Об'єкти аналізу.** №1. Суміш спиртів та води для якісного аналізу (вода – метанол – етанол - н-пропанол - пропанол-2 - н-бутанол) = (1:1:1:1:1) №2. Контрольний розчин суміші.

**Хід аналізу.** Закріплюють хроматографічну колонку в блоці термостата, і при ввімкнутій і відрегульованій подачі газу-носія перевіряють герметичність газової лінії.

Вмикають хроматограф, згідно інструкції (див нижче.). Після виведення хроматографа в робочий режим (відсутність дрейфу нульової лінії, тьмяне світіння контрольних лампочок на відповідних блоках), приступають до розділення суміші.

**А. Якісний аналіз суміші спиртів.** Вводять в хроматограф дозу – 2 - 4 мкл суміші №1. Одержують серію (2-3) відтворюваних хроматограм, коригуючи дозу та чутливість реєстрації сигналу (висота піків повинна складати 50-90% від величини шкали).

**Б. Кількісний аналіз водно-спиртової суміші.** Одержують серію (3-5) відтворюваних хроматограм контрольної суміші.

В склянку (пеніцилінову) відважують 0,25-0,3 г досліджуваного зразка ( $q_1$ ), і добавляють 0,25-0,3 г дистильованої води ( $q_2$ ) (внутрішній стандарт) і перемішують. Одержують 3-5 відтворюваних хроматограм зразка із стандартною добавкою.

Вимикають хроматограф згідно інструкції (див. нижче). Вирізують одержані хроматограми і проводять їх обробку.

**Обробка результатів.** Вимірюють на хроматограмах контрольної суміші та контрольної суміші з стандартною добавкою води - висоти відповідних піків. Знаходять середнє значення. Розраховують для першої серії (контрольної суміші)

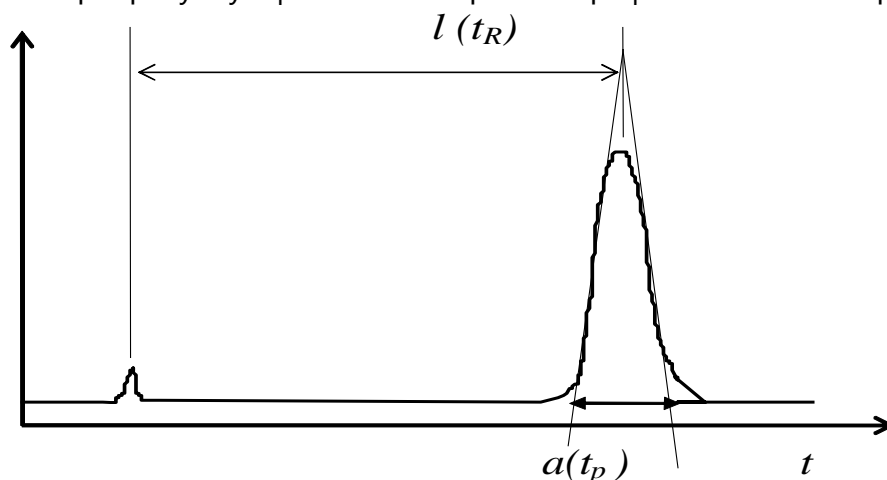
співвідношення  $h_{\text{спирту}}/h_{\text{води}}$ , а для контрольної суміші з добавкою співвідношення  $h_{\text{води}}/h_{\text{спирту}}$ . Вміст спирту в контрольній суміші (% мас.) знаходять за рівнянням:

$$C_{C_2H_5OH} = \frac{q_2}{q_1 \cdot \left( \frac{h_{cp1}}{h_{v1}} \cdot \frac{h_{v2}}{h_{cp2}} - 1 \right)} \cdot 100$$

де  $q_1$ -маса спирту, г,  $q_2$ -маса стандартної добавки води, г,  $h_{cp1}$ -висота піку спирту у контрольній суміші,  $h_{cp2}$ -висота піка спирту у контрольній суміші з добавкою води,  $h_{v1}$ -висота піка води у контрольній суміші,  $h_{v2}$ -висота піка води у контрольній суміші з добавкою.

Для розрахунку результатів аналізу можна використовувати і відповідні площі піків. Одержують істинні дані у викладача і розраховують абсолютну та відносну похибку результату аналізу.

Спосіб розрахунку ефективності хроматографічної колонки приведено на Рис. 8.4



**Рис.8.4** Пояснення до розрахунку ефективності колонки.

$$N = 16 (l/a)^2 = 16 (t_R/t_p)^2, \quad H(\text{мм}) = L / N,$$

де  $L$ -довжина колонки, мм;  $t_R$  - час утримання певного компоненту,  $t_p$  - час виходу компоненту.

### Хід роботи на хроматографі ЛХМ

**Режими роботи:** Детектор - катарометр, Температура: колонки 70°C, випарника 125°C, детектора-100 °C, газ-носіє - гелій (20 - 60 мл/хв.), швидкість діаграмної стрічки -20-1800 мм/год. Величина дози - 4 мкл.

Редуктором високого тиску на балоні із стиснутим газом (азот, гелій), встановити тиск на вході у хроматограф 0,36-0,5 МПа (3,6 - 5 кгс/см<sup>2</sup>). Встановити необхідну витрату газу носія з допомогою мильно-плівкового лічильника (10-60 см<sup>3</sup>/хв.).

Ввімкнути хроматограф, тумблери на блоці термостата (під кришкою), блоці програмування температури, блоці детектора (катарометра), згідно схеми.

Встановити ручкою "Температура колонок " необхідну температуру колонки. "Множник" на блоці детектора встановлюють в положення 100. Потенціометр "Струм детектора " повертають в крайнє ліве положення (проти часової стрілки). Вмикають тумблер "Питание детектора". Барабан регулювання температури детектора встановлюють на температуру, яка на 20-40°C вища з температуру колонки. На блоці термостата встановлюють температуру випарника на 50 °C вищу за температуру колонок. Вмикають тумблери "Вкл." на самописці. Регулятором "Струм детектора" встановлюють на мілівольтметрі струм залежно від температури детектора та природи газу-носія згідно таблиці 8.8.

Вичікують поки хроматограф не увійде в заданий режим роботи, про що свідчить бліде світло або періодичне загорання та погасання других в рядку контрольних лампочок на відповідних блоках, а також стабільність нульової лінії.

Перо самописця встановлюють в нульове положення ручками "Установка О" ("Грубо", "Точно").

Мікрошприцом (МШ-10) набирають досліджувану суміш, декілька разів висуваючи та вводячи поршень для того, щоб позбутись бульбашок повітря. Проколюють резинову прокладку дозатора, встромляючи іглу до кінця і швидко витискають певний об'єм розчину в колонку, після чого відразу витягують голку. Стадію вводу проби необхідно проводити якомога швидше, уникаючи при цьому пошкодження штока шприца (згинів). Відразу після дозування, рукою зштовхують перо самописця з місця (при включеному тумблері діаграма на самописці), або ж вмикають тумблер "Діаграма" на самописці, чим помічають лінію старту. Швидкість діаграмної стрічки повинна бути встановлена в положення 20 - 1800 мм/годину (залежно від часу виходу компонентів).

Перемикачем "Множник" добиваються того, щоб висота найбільш інтенсивного піку досягала 80-90 % від висоти діаграмної стрічки.

Одержавши повний комплект хроматограм вимикають хроматограф. Перш за все вимикають струм містка катарометра "Питание детектора". Відрізають діаграмну стрічку, і приступають до обробки результатів.

Таблиця. 8.8

Параметри роботи детектора теплопровідності (моделі ЛХМ).

Температура детектора, °C	Рекомендований струм містка катарометра при газі-носії, мА		
	Гелій	Азот	Аргон
Кімнатна	200	100-110	70-80
100	185-190	90-95	60-65
150	185-190	70-80	50-55
300	100-110	45-50	35-45

**Примітка.** Слід мати на увазі, що двократне підвищення струму детектора приводить до збільшення чутливості в 5-8 разів. В зв'язку з високим коефіцієнтом теплопровідності найкращим газом-носієм при використанні катарометра є гелій. Для інших хроматографів значення інші, дивись інструкцію до відповідного приладу.

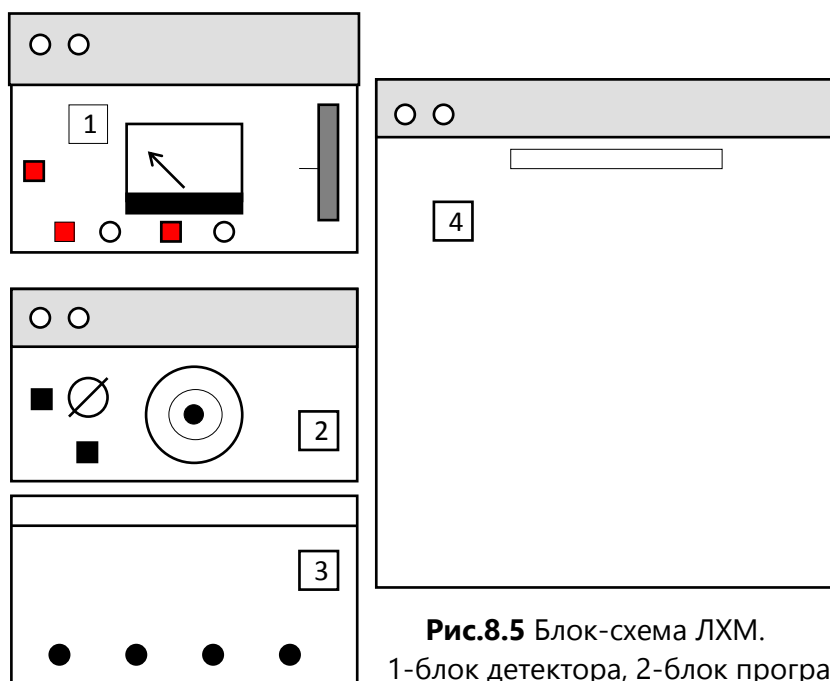


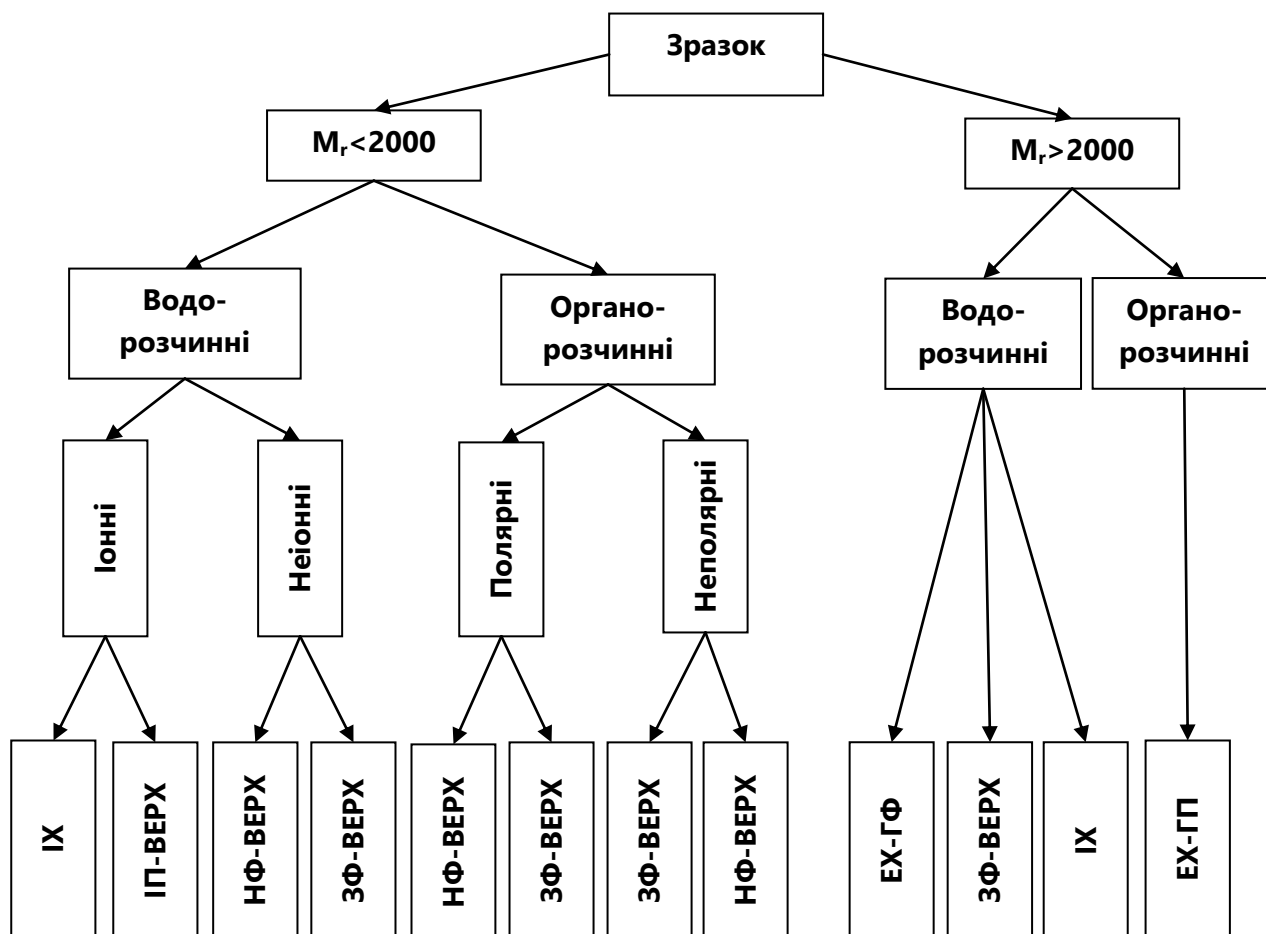
Рис.8.5 Блок-схема ЛХМ.

1-блок детектора, 2-блок програмування температури, 3- блок підготовки РФ, 4-термостат з колонками та детектором

## РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ

У рідинній хроматографії (РХ) як рухому фазу використовують різноманітні рідини (індивідуальні розчинники, суміші розчинників та розчини деяких речовин).

Схема вибору різновиду рідинної хроматографії залежно від природи компонентів, що розділяють наведена на Рис.8.6 .



*ІХ* –іонна хроматографія, *ВЕРХ*-високоєфективна рідинна хроматографія,  
*ЕХ*- ексклюзійна хроматографія , *НФ*- номально-фазова, *ЗФ*- зворотно-фазова,  
*ГФ*- гель-фільтраційна, *ГП*-гель-проникаюча, *ІП* –іон-парна хроматографія

**Рис.8.6.** Схема вибору сучасних різновидів рідинної хроматографії залежно від молярної маси, розчинності та полярності сполук, які розділяють.

Вибір сорбентів та рухомих фаз проводять залежно від природи компонентів, які розділяють. Причому, користуються наступними **емпіричними правилами**:

1. Подібне розчиняється в подібному - при врахуванні природи компонентів, які розділяють.
2. Правило протилежності властивостей нерухомої та рухомої фаз "полярна-неполярна", "гідрофільна-гідрофобна", тощо.

### Елюотропний ряд розчинників для рідинної адсорбційної хроматографії

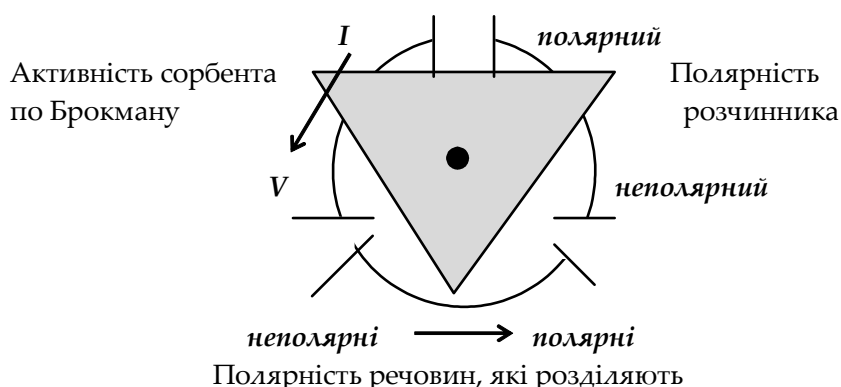
Вода - Метанол - Етанол - н-Пропанол - Ацетон - Дихлоретан - Етилацетат -  
 Діетиловий ефір - Діоксан - Хлороформ - Хлористий метилен - Бензол - Толуол -  
 $CCl_4$  - Циклогексан - Петролейний ефір.

Для неполярних сорбентів приведений елюотропний ряд відповідає зростанню елюційної здатності, а для полярних сорбентів - її зменшенню.

Таблиця 8.9

### Рухомі фази вискоєфективної рідинної хроматографії

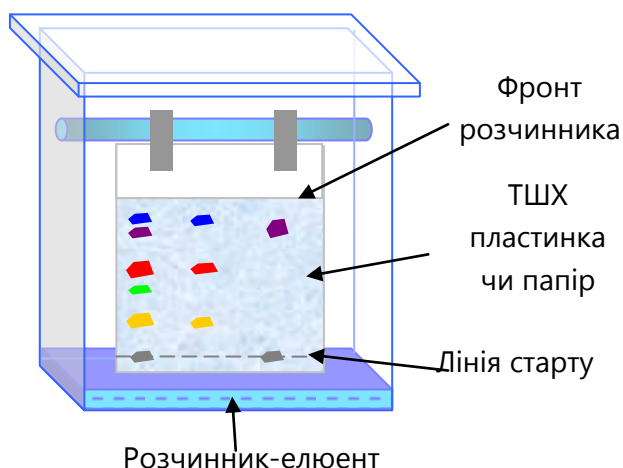
Розчинник	Полярність	В'язкість	Границя УФ - пропускання, нм
н-гексан	0,00	0,3	210
ізо-пропіловий етер	0,28	0,37	220
хлороформ	0,40	0,57	245
тетрагідрофуран	0,45	0,46	220
аміловий спирт	0,61	4,1	210
ацетонітрил	0,65	0,37	210
метанол	0,95	0,60	210
вода	>10	1,00	180



Вибір рухомої та нерухомої фаз залежно від природи речовин, які розділяють методом ТШХ, приведено на рис.8.7

**Рис.8.7.** Схема підбору умов хроматографічного розділення методом ТШХ (згідно Шталю).

Метод ТШХ базується на різній швидкості переміщення компонентів у плоскому шарі сорбенту в ході просочування останнього рухомою фазою у певному напрямку.



За напрямком подачі РФ розрізняють: **висхідну, низхідну, горизонтальну** та **радіальну** площинну хроматографію. Устаткування для проведення розділень методами площинної хроматографії випускає ряд фірм (наприклад див. [www.camag.com](http://www.camag.com)) наведено на рис. 8.8.

**Рис.8.8.** Загальний вигляд хроматографічної камери.

**На розділення в ТШХ впливають** декілька факторів: склад та властивості елюента, природа, дисперсність та пористість сорбента, температура, вологість, розміри і товщина шару сорбента, розміри камери.

Візуалізацію безбарвних компонентів проводять з використанням спеціальних реагентів (Таблиця 8.10).

**Поширені універсальні забарвлюючі реагенти у методі ТШХ.**

№	Забарвлюючий реактив	Визначувані речовини
1	Йод (пари)*	Різні речовини
2	AgNO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> OH (флуоресцеїн)	Галогенвміщуючі речовини
3	AgNO <sub>3</sub> + бромфеноловий синій	Фосфорорганічні сполуки
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , а потім SnCl <sub>2</sub>	Фосфорорганічні пестициди
5	Розчин K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> в 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Здатні до окислення речовини

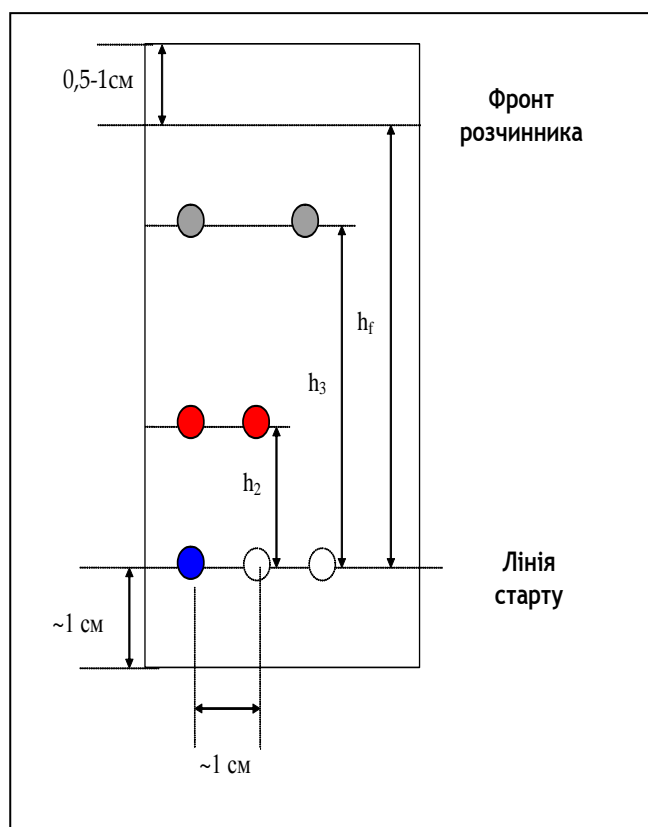
\* за наявності крохмалю

*Лабораторна робота 8.3***Розділення основних барвників методом ТШХ**

**Теоретичні основи.** Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) широко використовується для якісного аналізу синтезованих речовин, для перевірки чистоти комерційних препаратів, при визначенні отрутохімікатів в харчових продуктах та об'єктах навколишнього середовища, для аналізу біологічних об'єктів, тощо. Для проведення хроматографічного розділення використовуються металічні, скляні пластинки з нанесеним і закріпленим на них тонким шаром сорбенту (оксид алюмінію, силікагель, тощо). Готові пластинки продаються рядом фірм. Частіше розділення речовин проводять методом висхідного елюювання. Після проведення розділення невидимі плями компонентів на пластинці „проявляють” відповідними хромогенними реагентами. Обробку хроматограми проводять у відповідності до Рис.

1. Вимірюють лінійкою вказані відстані ( $h_f, h_1, h_2, \dots$ ).

2. Розраховують фактори утримування кожного компоненту за рівнянням:  $R_f^x = \frac{h_x}{h_f}$



3. З одержаної хроматограми можна також оцінити ефективність розділення за рівнянням:  $N = 16(h_x/m_x)^2$ ,

$H = m_x^2 / 16h_x$  де  $m_x$  - діаметр плями, мм.

4. Кількісний аналіз проводять шляхом вимірювання площі плям і її порівняння з площею плями стандарту

**Обладнання, реактиви.**

Хроматографічна пластинка "Silufol UV-254" чи "Sorbfil UV-254" хроматографічна камера, капіляри, лінійка, олівець, 0,1% розчини барвників (брильянтового зеленого, бутилродаміну С, фуксину основного, кристалічного фіалкового), рухома фаза - вода : бутанол : оцтова кислота = 50 : 20 : 10.

**Рис. 8.9** Гіпотетична ТШХ хроматограма трикомпонентної суміші речовин та 2-х стандартів на пластинці з тонким шаром сорбенту.



**Хід аналізу.** На хроматографічну пластинку на відстані 1 см від низу помічають лінію старту (по краям пластинки роблять мітки). На лінію старту, уникаючи порушення шару сорбенту, наносять капіляром по 1 мкл розчинів суміші барвників та свідків на відстані 0,5-1 см один від одного. Край пластинки, на який нанесені розчини опускають в хроматографічну камеру з рухомою фазою, рівень якої складає не більш як 0,5 см від дна камери. Пластинку поміщають в нахиленому вигляді. Камеру герметично закривають. Після того, як фронт розчинника підніметься по пластинці на висоту, що не доходить на 0,5-1 см до верхнього краю, пластинку витягують і відразу помічають лінію фронту розчинника. Висушують пластинку на повітрі чи в потоці гарячого повітря від фену чи повітродувки.

**Обробка хроматограм.** Обробку хроматограм проводять за схемою приведеною на Рис. 8.9.

**\*Примітка.** Освітлюючи хроматограму ультрафіолетовим випромінюванням з  $\lambda=254$  нм фіксують наявність незабарвлених компонентів суміші (темні плями на світлому (флюорисцентному) фоні).

## ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

*Лабораторна робота 8.4*

### **Визначення борної кислоти в присутності сульфату нікелю**

**Теоретичні основи.** Розчини борної кислоти та сульфату нікелю використовуються для виготовлення електролітів для нікелювання. Такі електроліти містять в 1 літрі біля 250 г сульфату нікелю, 50-160 г сульфату амонію чи натрію і 10-30 г борної кислоти. Визначення борної кислоти звичайними методами потребує попереднього відокремлення нікелю (у вигляді карбонату чи оксиду) та видалення амонійних солей. Останніх операцій можна уникнути шляхом пропусканням розчину через шар катіоніту у водневій формі. Молекули та аніони борної кислоти проходять через шар катіоніту не затримуючись, після чого у позбавленому інтерферентів розчині визначають борну кислоту за методом нейтралізації у присутності багатоатомного спирту.

**Обладнання та реактиви.** Хроматографічна колонка (типу бюретки з краном), конічна колба на 250 мл, хімічний стакан на 250 мл, півмікробюретка на 5 мл, піпетка на 25 мл, хлоридна кислота 10%-ний та 3 н розчин, гідроксид натрію - 0,01 н розчин, гліцерин чи манніт або ж етиленгліколь, розчин сульфату нікелю, що містить 10 мг/мл  $Ni^{2+}$  та борної кислоти 10 мг/мл, катіоніт КУ-1 або КУ-2.

**Підготовка катіоніту.** Товарні іоніти зазвичай містять домішки, тому їх необхідно попередньо очистити і перевести у  $H^+$ -форму. Крім цього, заповнювати колонку необхідно набухлим іонітом. Товарний іоніт просіюють послідовно через сита з діаметром отворів 0,25 та 0,5 мм. Фракцію іоніту 0,25-0,5 мм поміщають в стакан і заливають п'ятикратною (за об'ємом) кількістю насиченого розчину NaCl і залишають для набухання на 24 години. Після набухання розчин зливають декантацією, а катіоніт переносять в ділільну лійку, у якій його промивають не менше 5 разів 5%-ним розчином HCl. Об'єм промивного розчину повинен бути в 30 разів більшим за об'єм катіоніту. Кожного разу катіоніт збовтують з розчином і залишають в контакті з ним на 1-2 години при періодичному перемішуванні. Після п'ятого промивання розчином

HCl приступають до промивання катіоніту дистильованою водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. Відмитий від кислоти, набухлий, в Н-формі катіоніт відфільтровують на лійці Бюхнера і сушать на фільтрувальному папері. Підготовлений катіоніт зберігають у банці з притертою пробкою.

**Регенерація катіоніту.** Після тривалого використання катіоніту, проходить його насичення іонами нікелю, в результаті чого він втрачає властивість поглинати іони нікелю та виділяти іони водню. Після поглинання нікелю іонообмінник може бути регенерований, тобто знову переведений в Н-форму. Для цього через шар катіоніту пропускають 3 н соляну кислоту, а потім гарячу дистильовану воду до припинення позитивної реакції промивних вод на нікель (з диметилглюксимом в аміачному середовищі).

**Хід роботи.** Заповнюють колонку попередньо підготовленою суспензією (набухлого) іоніту. Бульбашки повітря з колонки витісняють перемішуючи скляною трубкою. Зливають воду через кран до рівня, що на 0,2-0,5 см вище від рівня іоніту. Досліджуваний розчин розбавляють 10-15 мл дистильованої води пропускають через шар іоніту із швидкістю 1 мл/хв. Розчин що витікає, збирають в мірну колбу на 100 мл. Після зменшення рівня рідини в колонці до рівня іоніту, доливають порціями по 10-15 мл дистильовану воду для промивання колонки до тих пір, поки мірна колба не заповниться майже до мітки. В кінці операції перевіряють повноту промивання за кислотністю розчину, що витікає (наявність кислоти) з метиловим червоним. Закривають кран на колонці. Доводять рівень рідини в колбі до мітки і перемішують.

Відбирають аліквотну частину розчину ( 25 мл ) в конічну колбу для титрування. Одержаний розчин, що містить сірчану та борну кислоти титрують 0,01 н розчином гідрооксиду натрію в присутності метилового червоного до зміни забарвлення. Записують об'єм гідроксиду натрію. В колбу вводять 3 мл насиченого розчину багатоатомного спирту, попередньо нейтралізованого за фенолфталеїном, вводять 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують розчин до появи стійкого рожевого забарвлення, що не зникає при повторному введенні багатоатомного спирту. Записують об'єм лугу, який пішов на титрування борної кислоти.

**Розрахунки.** Вміст нікелю у вихідному розчині в **мг** розраховують використовуючи дані першого титрування (з метиловим червоним) за рівнянням:

$$Q = N \cdot V \cdot E_0 \cdot \frac{V_k}{V_{al}},$$

де N та V відповідно нормальність та об'єм розчину NaOH,  $E_0$  - міліграм еквівалент нікелю ( $E_0 = 58,71/2 \cdot 1000$ )

Вміст борної кислоти у вихідному розчині (мг) розраховують використовуючи дані другого титрування (в присутності фенолфталеїну) за рівнянням:

$$Q = N \cdot V \cdot E_0 \cdot \frac{V_k}{V_{al}}$$

де N та V відповідно нормальність та об'єм розчину NaOH.  $E_0$  – мг-екв.  $H_3BO_3$  ( $E_0 = 61,83/1000$ ).

## **Контрольні питання**

1. Основні особливості хроматографічного процесу. Дефініції хроматографії.
2. Класифікація хроматографічних методів за різними ознаками (за агрегатним станом фаз, за механізмом елементарного акту, за способом одержання хроматограм, за призначенням, за апаратурою).
3. Коротка історія становлення та розвитку хроматографічних методів аналізу.
4. Значення та роль хроматографії в розвитку науки, техніки та цивілізації.
5. Блок-схема сучасного хроматографа.
6. Основні поняття хроматографії (фази, сорбенти, елюенти, хроматограма, розподіл, адсорбція, тощо).
7. Принципи якісного та кількісного хроматографічного аналізу. Хроматограма та її характеристики.
8. Види ізотерм адсорбції та їх вплив на форму хроматографічного піка.
9. Розподільна хроматографія. Константа розподілу, коефіцієнт розподілу.
10. Переваги розподільної хроматографії перед молекулярною адсорбційною.
11. Зв'язок між теорією теоретичних тарілок та кінетичною теорією. Рівняння висоти еквівалентної одній теоретичній тарілці.
12. Оцінка ефективності хроматографічного розділення з хроматограми.
13. Критерії розділення та селективності в хроматографії.
14. Основні кількісні характеристики хроматограми.
15. Методи кількісного хроматографічного аналізу.
16. Детектування. Типи детекторів, їх загальна класифікація.
17. Основні аналітичні та метрологічні характеристики детекторів.
18. Сучасний стан розвитку хроматографічних методів аналізу.
19. Газо-адсорбційна та газо-розподільна хроматографії. Принципи методів, загальне та особливості.
20. Рухомі та нерухомі фази газової хроматографії. Вимоги до них та різновиди.
21. Хімічна модифікація сорбентів.
22. Рівняння Ван-Демтера. Вплив різних факторів на ефективність колонки.
23. Вибір умов проведення хроматографічного процесу (адсорбенту, носія, нерухомої рідкої фази, температури розділення, швидкості газу носія, тощо).
24. Апаратура газової хроматографії. (блок схема газового хроматографа, основні вузли).
25. Детектори газової хроматографії. Види, класифікація, основні характеристики.
26. Принцип роботи та конструкції детекторів: (катарометра, полум'яно - іонізаційного, термоіонного, електронно-захоплюючого, аргонного іонізаційного, фото іонізаційного, полум'яно - фотометричного).
27. Якісний хроматографічний аналіз. Індокси утримування Ковача.
28. Способи регулювання розділення у газовій хроматографії.
29. ГХ в режимі програмування температури, особливості.
30. Особливості капілярної газової хроматографії.
31. Хромато-мас-спектрометрія.
32. Надкритична флюїдна хроматографія, особливості методу.
33. Реакційна, піролітична ГХ.
34. Області використання газової хроматографії.
35. Аналітичні та метрологічні характеристики методів газової хроматографії.
36. Газо-хроматографічний аналіз нафтопродуктів та газів.
37. Визначення отрутохімікатів методами ГХ та рідинної хроматографії.

38. Газо-хроматографічний аналіз води, водних розчинів, полярних органічних сполук. (адсорбенти, носії, нерухомі рідкі фази, тощо).
39. Найбільш поширені нерухомі фази у газовій хроматографії та їх використання.
40. Розрахуйте висоту еквівалентну теоретичній тарілці хроматографічної колонки довжиною 2 м, якщо час утримування стандартного компонента складає 3 хв. 26 с, а ширина піку в основі рівна 6 с.
41. Розрахуйте ефективність хроматографічної колонки, якщо час утримування стандартного компонента складає 1 хв. 26 с, а ширина піку в основі рівна 8 с.
42. Розрахуйте фактори утримування компонентів №1 та №2, якщо при ТШХ розділенні компонентів одержано значення  $h_1=26$  мм,  $h_2=18$  мм а  $h_f=36$  мм та знайдіть ступінь їх розділення.
43. Ефективність хроматографічного розділення із хроматограми розраховується за рівнянням:

$$1. \quad k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \qquad 2. \quad S = \frac{2,21 \cdot h \cdot t_R}{\sqrt{n}} \qquad 3. \quad C_i(\%) = \frac{f_i \cdot P_i}{\sum f_i \cdot P_i} \cdot 100$$

$$4. \quad N = 16 \cdot \left( \frac{t_R}{t_P} \right)^2 \qquad 5. \quad H = A + \frac{B}{v} + Cv \qquad 6. \quad K = 0,212 \cdot k_C \cdot \sqrt{N}$$

47. Рівняння Ван-Демтера записують як:

$$1. \quad k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \qquad 2. \quad S = \frac{2,21 \cdot h \cdot t_R}{\sqrt{n}} \qquad 3. \quad C_i(\%) = \frac{f_i \cdot P_i}{\sum f_i \cdot P_i} \cdot 100$$

$$4. \quad N = 16 \cdot \left( \frac{t_R}{t_P} \right)^2 \qquad 5. \quad H = A + \frac{B}{v} + Cv \qquad 6. \quad K = 0,212 \cdot k_C \cdot \sqrt{N}$$

48. Полярність нерухомих фаз у газовій хроматографії оцінюють за індексами:
  1. Нернста; 2. Фарадея; 3. Мак-Рейнольдса; 4. Рошнайдера; 5. Ван-Демтера;
  6. Ільковича; 7. Бугера-Ламберта-Бера; 8. Ковача; 9. Лукача
49. Чому дорівнює значення  $R_f$  в ТШХ якщо значення  $h_A=12$  мм, а  $h_f=36$  мм.
50. Основи рідинної колонкової хроматографії.
51. Колонкова рідинна хроматографія низького тиску. Особливості, недоліки, використання.
52. Апаратура вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ).
53. Нерухомі та рухомі фази. Види, правила вибору.
54. Нормально-фазовий та зворотно-фазовий варіанти РХ.
55. Детектори рідинної хроматографії. Принципи роботи, конструкція, основні характеристики: (спектрофотометричний, флюорисцентний, рефрактометричний, фотодіодно - матричний).
56. Рухомі та нерухомі фази методу ВЕРХ.
57. Способи регулювання розділення в рідинній хроматографії.
58. Ізократичний режим та режим градієнтного елюювання.
59. Основні аналітичні та метрологічні характеристики методу ВЕРХ.
60. Області використання ВЕРХ.
61. Основні поставники обладнання для ВЕРХ, марки сучасних приладів.
62. Переваги та "вузькі місця" методу ВЕРХ.
63. Основи ексклюзійної (гель-проникаючої, ситової) хроматографії. Нерухомі фази.
64. Області застосування ексклюзійної хроматографії.
65. Апаратура, сорбенти, рухомі фази методів площинної хроматографії (паперова, ТШХ).
66. Техніка одержання ТШХ хроматограм.

67. Якісний аналіз у площинній хроматографії. Фактори утримування.
68. Методи кількісного хроматографічного аналізу в ТШХ.
69. Універсальні та селективні проявники в площинній хроматографії.
70. Вибір фаз у методах ТШХ та ПХ.
71. Аналітичні та метрологічні характеристики методів площинної хроматографії.
72. Області застосування ТШХ та ПХ.
73. Особливості високоефективної ТШХ (ВЕТШХ).
74. Переваги та недоліки методів площинної хроматографії перед іншими хроматографічними методами.
80. Теоретичні основи методу іонообмінної хроматографії, основні поняття.
81. Іоніти. Класифікація, види, будова та властивості.
82. Синтетичні іоніти.
83. Ємність іонітів. (повна, динамічна). Константа іонного обміну в статичних та динамічних умовах.
84. Селективність іонітів, сорбційні ряди іонів.
85. Особливості іонної хроматографії. Вибір умов проведення хроматографічного процесу.
86. Апаратура методу іонної хроматографії.
87. Основні властивості іонітів (набухання, ємність, діаметр зерна, ступінь дисоціації іоногенних груп).
88. Використання іонного обміну в хімії.
89. Кондуктометричний детектор, конструкція, характеристики.
90. Аналітичні та метрологічні характеристики іонної хроматографії.
91. Загальні уявлення про адсорбційно-комплексоутворюючу та афінну хроматографії.

## ІХ. КІНЕТИЧНІ ТА АВТОМАТИЗОВАНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

**Кінетичні методи аналізу базуються на використанні залежності швидкості хімічної реакції від концентрації аналіту.**

Аналітичним сигналом у кінетичних методах виступає швидкість реакції чи пропорційна до неї величина.

Аналітичне застосування кінетичних методів поширюється на відносно повільні реакції, які знаходять дуже обмежене використання у рівноважних (термодинамічних) методах аналізу.

Хімічну реакція, яка використовується в аналізі кінетичним методом називають **індикаторною реакцією**.

Речовину, за зміною концентрації якої контролюють швидкість реакції називають **індикаторною речовиною**.

У ролі індикаторної речовини використовують один із вихідних компонентів чи продуктів реакції.

**Фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції:**

1. Значення температури та її змін.
2. Присутність та концентрація каталізаторів та інгібіторів.
3. Природа розчинника.
4. Кислотність середовища.
5. Іонна сила розчину.
6. Геометричні параметри реакційного посуду та стан його стінок.

Швидкість реакції зазвичай змінюється при збільшенні ступеня перетворення вихідних речовин - за винятком реакцій псевдо-нульового порядку, для яких швидкість стала.

**Вплив температури** на швидкість хімічної реакції описується рівнянням Арреніуса, яке в інтегральній формі має вигляд:

$$K^v = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

а в логарифмічній формі:  $\lg K^v = \lg A - \frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T}$

де  $E$  – енергія активації;  $A$  – перед експонентний множник;  $T$  – абсолютна температура, К.

Враховуючи значення універсальної газової сталої можна записати:

$$\lg K^v = \lg A - \frac{E}{19,14} \cdot \frac{1}{T},$$

Важливою особливістю кінетики хімічних реакцій є вплив на їх швидкість деяких сторонніх речовин, які можуть або зменшувати (гальмувати), або значно прискорювати швидкість реакції. Перші речовини називають **інгібіторами**, а другі – **каталізаторами**.

Вплив інгібітора чи каталізатора враховують записом їх концентрацій у кінетичному рівнянні:

**вплив каталізатора:**  $v = K^v \cdot [A]^n \cdot [B]^m \cdot [Kat]^x$

**вплив інгібітора :**  $v = K^v \cdot [A]^n \cdot [B]^m \cdot 1/[I]^x$

**вплив розчинника:**  $v = K^v \cdot [A]^n \cdot [B]^m \cdot [S]^s$

**вплив кислотності,** аналогічно:  $v = K^v \cdot [A]^n \cdot [B]^m \cdot [H^+]^x$  , і т.д.

У випадку складних хімічних реакцій, наприклад: спряжених, автокаталітичних, паралельних, ланцюгових та інших, сумарне кінетичне рівняння матиме значно складніший вигляд, і його вивід передбачає розв'язання системи, що складається із низки рівнянь.

Отже, кінетичне рівняння може включати ряд різноманітних параметрів системи, одночасний вплив яких важко врахувати. У зв'язку з цим в аналітичній практиці використовують спеціальні умови проведення реакції, за яких мала б місце зміна тільки одного із компонентів реакції при зафіксованих значеннях інших. Тобто створюють такі умови за яких кінетичне рівняння можна було б скоротити до простішої залежності, наприклад, до виду:

$$v = k [A]^n$$

де  $n = 0; 1$  *рідше*  $2$ .

У приведеному рівнянні коефіцієнт  $k$  (умовна константа) включає відповідні значення концентрацій всіх інших компонентів у відповідних степенях.

Існує декілька класифікацій кінетичних методів, найбільш поширеною із яких є поділ на основі характеру реакції:

1. **Каталітичні (каталіметрія)** (не ферментні, ферментні, електрохімічні)

2. **Кінетичні**

У наступних різновидах: прямі методи та титрування, каталітичні: гомогенні - гетерогенні, активування - інгібування, кінетичні: визначення одного компонента та декількох, тощо.

Швидкість каталітичних реакцій залежить від концентрації каталізатора, та концентрації інших учасників згідно рівняння:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_{kat}^n$$

де  $v$  - швидкість реакції типу:  $aA + bB = pP + qQ$ ,  $k$ -константа швидкості реакції;  $C_A^a$  та  $C_B^b$  - концентрації вихідних речовин,  $C_{kat}^n$  - концентрація каталізатора.

Реакції, швидкість яких залежить від концентрації каталізатора використовують для визначення останнього (зазвичай  $n=1$ ).

Залежно від характеру реакції (з індуктивним періодом та без нього), використовують різні методи встановлення концентрації аналіту:

А. *Методи обробки кінетичних кривих.*

Б. *Методи вимірювання індукційного періоду.*

У свою чергу, методи обробки кінетичних кривих поділяють на :

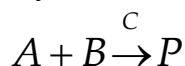
### **Диференційні методи**

1. Метод початкових швидкостей.
2. Метод фіксованого часу.
3. Метод фіксованої концентрації.

### **Інтегральні методи:**

1. Метод тангенсів
2. Метод фіксованого часу.
3. Метод фіксованої концентрації.

Рівняння для каталітичної реакції виду:



де  $A, B$  – вихідні речовини,  $P$  – продукт реакції,  $C$  – каталізатор.

можна записати у вигляді:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C] + k_1[A]$$

або ж при контролі продукту:

$$v = -\frac{d[P]}{dt} = k([A_0] - [P])[C_0] + k_1([A_0] - [P])$$

де  $[A_0]$  – початкова концентрація речовини  $A$ ,  $[P]$  – концентрація продукту  $P$ ,  $[C_0]$  – початкова концентрація каталізатору,  $k$  – константа швидкості каталітичної реакції,  $k_1$  – константа швидкості некаталітичної реакції.

**Так як концентрація каталізатора (істинного) у ході реакції не змінюється**, то можна записати наступний вираз швидкості каталітичної реакції.

$$v_0 = -\frac{d[P]}{dt} = \operatorname{tg} \alpha \cong \frac{\Delta[P]}{\Delta t} k'[C]_0 + k'_1$$

Використання цього рівняння лежить в основі методів встановлення концентрації каталізатора.

**Метод початкових швидкостей - метод тангенсів.** Використовують при умові, коли реакція є псевдо-нульового порядку, тобто, при наявності надлишку вихідних речовин, та малої ступені перетворення - з використанням початкової ділянки кінетичної кривої. Початкова швидкість реакції лінійно пов'язана із концентрацією каталізатора, незважаючи на те, що початкова ділянка кінетичної кривої може бути і не лінійною.

**Метод фіксованого часу.** Для умов, коли реакція відповідає псевдо-нульовому порядку за аналітом (каталізатором), проводять вимірювання концентрації продукту (чи відповідного йому аналітичного сигналу), у певний фіксований момент часу після змішування реагуючих компонентів. Причому момент вимірювання концентрації продукту повинен знаходитися на початковій ділянці ходу реакції - коли ступінь перетворення вихідних речовин ще не значна.

**Метод фіксованої концентрації**, який ще називають методом змінного часу передбачає встановлення часу досягнення певного, строго фіксованого, значення аналітичного сигналу, що залежить від вмісту аналіту. Причому, аналітичним сигналом слугує значення  $1/\Delta t$  – яке прямо пропорційно пов'язане із концентрацією аналіту.

Серед кінетичних каталітичних методів аналізу переважаючу частку займають методи, які ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, причому, серед них домінуючу роль відіграють реакції окислення.

Важливе місце як окисник займає гідроген пероксид (пероксид водню)  $H_2O_2$  та різноманітні пероксо-сполуки (пероксокислоти та їх солі:  $S_2O_8^{2-}$ , кислота Каро ( $H_2SO_5$ )), а також  $O_2$ . Серед інших окисників, які знайшли використання у хімічному аналізі слід відмітити наступні:  $Ce(IV)$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $Br_2$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $N_3^-$ .

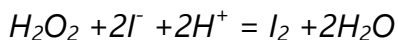
З числа відновників частіше застосовують:  $I_2$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , аскорбінову кислоту,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Sn^{2+}$ .



**Кінетично-фотометричне визначення молібдату**

(Каталіметрія)

**Принцип методу.** Реакція окислення йодид-іону гідроген пероксидом до вільного йоду у кислому розчині за відсутності каталізаторів протікає дуже повільно:



В присутності деяких речовин ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Ta(V)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ), що проявляють каталітичну дію на цей процес, швидкість індикаторної реакції різко зростає, що й використовують при визначенні мікрокількостей згаданих речовин.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин описується рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{Mo}} (C_{\text{I}} - x)$$

де  $x$  - концентрація йоду, що утворився в процесі реакції,

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  – концентрація гідроген пероксиду,

$C_{\text{Mo}}$  – концентрація молібдату,

$C_{\text{I}}$  – початкова концентрація йодид-іонів,

$k$  – умовна константа швидкості реакції.

Для вимірювання швидкості реакції ( $dx/dt$ ) можна обмежитись її початковим періодом, використовуючи високочутливу фотометричну реакцію йоду з крохмалем. За цих умов значення  $(C_{\text{I}} - x)$  буде змінюватись тільки в незначній мірі, і можна прийняти що воно буде рівне  $C_{\text{I}}$ , а отже, вираз швидкості реакції можна записати у спрощеному вигляді:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{Mo}} C_{\text{I}}$$

Тобто в початковий період реакції концентрація йоду лінійно зростає з часом, причому тангенс кута нахилу такої прямої - пропорційний швидкості реакції, а отже, концентрації молібдату (0,02-0,1 мкг/мл Мо). Розчини забарвленої сполуки йоду із крохмалем при низьких концентраціях підпорядковуються основному закону світлопоглинання  $A = \varepsilon Cl$ . А отже, оптична густина розчину виміряна при  $\lambda \sim 530-540$  нм буде прямо пропорційно залежати від концентрації йоду – що дозволяє будувати кінетичні залежності в координатах  $A = f(t)$ . Для аналізу можна використовувати й індукційний період реакції, при цьому будувати залежності в координатах: концентрація молібдату – величина обернено пропорційна до індукційного періоду.

Визначенню молібдату не заважають лужні метали, кальцій, магній, цинк, нікель, кобальт, марганець, хлорид, нітрат, сульфат та деякі інші. Заважають іони феруму (III), які маскують трилоном Б. Визначення можна проводити за різних умов:

А. (0,08 М НСІ, 0,0006 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,0006 М КІ); Б. (0,08 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,001 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,002 М КІ) (Заважають  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Визначення можна проводити і в оцтовокислому середовищі.

**Реактиви та інструменти.** Фотоелектроколориметр КФК-2МП із зеленим світлофільтром (540 нм). Мірні колби на 50 мл – 4 шт. Піпетки на 5 та 1 мл .

*Стандартний розчин амоній парамолібдату*  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O})$ ,  $M_r=1235,86$ ) – розчиняють 0,92 г препарату у 1000 мл води і послідовно розбавляють розчин у 500 разів (наприклад  $10 \rightarrow 500$ , а потім  $10 \rightarrow 100$ ) отримуючи робочий розчин з концентрацією молібдену  $1 \times 10^{-6}$  г/мл=1мкг/мл.

*Пероксид водню*, ~0,01 М розчин. Готують відповідним розбавленням 3%-ного „фарм.“ препарату (майже ~100 кратним розбавленням).

*Калій йодид* – 0,01 М розчин. (Наважку 0,83 г перекристалізованого із етилового спирту KI розчиняють у 500 мл дистильованої води).

*Сульфатна кислота*, 0,5 М розчин. Готують із фіксаналу, розбавленням у 100 мл води.

*Крохмаль*, 0,2%-ний розчин, виготовлений у день використання (без важких металів).

**Хід роботи\*** У мірну колбу на 50 мл вносять стандартний розчин молібдату чи контрольний розчин(1-5 мл), додають 10 мл 0,01 розчину KI, 8 мл 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 мл розчину крохмалю і доводять дистильованою водою до 35-40 мл. (**Порядок введення реагентів не змінювати!**). Розчин перемішують, вносять 5 мл розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і одночасно вмикають секундомір. Після чого об'єм доводять до мітки, перемішують, відразу частину переносять у кювету з  $l=5$  см, яку поміщають у фотометр і проводять вимірювання оптичної густини через кожну хвилину протягом 10 хвилин. Отримані дані заносять у таблицю:

Таблиця 9.1

Результати вимірювань оптичної густини реакційних сумішей із різною концентрацією молібдату.

T, сек	60	120	180	240	....	...	...	...	600
$A_{(C1)}$									
$A_{(C2)}$									
$A_{(C3)}$									
$A_{(Cx)}$									

де  $A_{(C1)}$  – оптична густина для 1 мл стандартного розчину молібдату,  
 $A_{(C2)}$  – оптична густина для 3 мл,  
 $A_{(C3)}$  – оптична густина для 5 мл,  
 $A_{(Cx)}$  – оптична густина для 5 мл контрольного розчину,

**\* Всі операції та вимірювання слід проводити при однаковій сталій температурі (у межах 18-23 °C)!**

**Обробка результатів.** Використовуючи отримані дані будують залежності  $A=f(t)$ , знаходять тангенси кутів нахилу отриманих прямих (Excel, Origin, тощо).

Будують градувальний графік у координатах тангенс кута нахилу від концентрації молібдату. Всі три точки повинні лягти на пряму. Вміст молібдату у контрольному зразку знаходять за градувальним графіком.

Виходячи з отриманих даних оцінити межу виявлення, і вказати якими факторами вона визначається.

### **Контрольні питання**

1. Особливості кінетичних методів, їх місце серед інших методів аналізу.
2. Класифікація кінетичних методів аналізу.
3. Основні положення. Індикаторна реакція та індикаторна речовина. Вимоги до них.
4. Швидкість та константа швидкості індикаторної реакції.
5. Парціальний та загальний порядок реакції. Молекулярність реакції.
6. Аналітичний сигнал та методи його вимірювання.
7. Диференційне рівняння швидкості реакції першого чи псевдопершого порядку.
8. Інтегральні рівняння швидкості реакції нульового або псевдонульового порядку, першого та псевдопершого порядку.
9. Вимірювання аналітичного відгуку швидких і повільних реакцій у закритих (статичний спосіб) та відкритих (безперервного струменю) системах.
10. Параметри, що впливають на швидкість реакції.
11. Каталіметрія. Поняття каталізатору та субстрату реакції.
12. Критерій вибору індикаторної реакції у каталіметрії.
13. Диференційні методи визначення каталізатора.
14. Інтегральні методи визначення каталізатора.
15. Застосування активування в аналітичній хімії. Визначення інгібіторів.
16. Параметри, що визначають межу виявлення інгібіторів та діапазон лінійності градуального графіка.
17. Метрологічні характеристики кінетичних методів аналізу.
18. Приклади та основні області застосування кінетичних методів аналізу.
19. Принципова схема протічно-інжекційного методу аналізу (ПІА).
20. Переваги ПІА над класичними фізико-хімічними методами аналізу.
21. Перистальтичні насоси – принцип роботи.
22. Детектори ПІА.
23. Форма аналітичного сигналу у методах інжекційного аналізу. Дисперсія.
24. Послідовний інжекційний аналіз (SIA) та його відмінності від ПІА.
25. Аналітичне застосування методів інжекційного аналізу.

## Змістовий модуль № 10

### Х. ЯДЕРНІ ТА ІЗОТОПНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

#### РАДІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В основі радіометричного методу аналізу лежить вимірювання радіоактивного випромінювання, яке виникає внаслідок перетворення одних ядер в інші. При акті розпаду ядра, вивільняється енергія у вигляді певного випромінювання ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -випромінювання). Іонізуюче випромінювання володіє значною енергією, яка достатня для відриву і внутрішніх електронів атомів та їх приєднання їх до інших атомів з утворенням пар позитивних і негативних іонів. При переході від  $\alpha$ - до  $\beta$ - та  $\gamma$ -випромінювання, проникна здатність випромінювання зростає, а густина іонізації та локальне пошкодження живих тканин зменшується.

До іншого типу радіоактивного розпаду відноситься спонтанне захоплення ядром електрону з  $K$ -оболонки, яке викликає характеристичне для даного елементу рентгенівське  $K$ -випромінювання.

Швидкість радіоактивного розпаду пропорційна числу ядер нукліду ( $N$ ):

$$\frac{dN}{dt} = \lambda N ,$$

де  $\lambda$  – постійна розкладу.

$$\text{Звідси } N = N_0 \times e^{-\lambda t} \text{ або } A = A_0 \times e^{-\lambda t},$$

де  $A$  – активність в момент часу  $t$ ,  $A_0$  – активність при  $t = 0$ .

Для характеристики швидкості радіоактивного розпаду радіонукліду використовують величину періоду напіврозпаду  $T_{1/2}$ , яка є сталою для даного ізотопу.  $T_{1/2}$  – час за який розпадається половина всіх радіонуклідів даного типу в радіоактивному джерелі:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}.$$

Одиницею виміру активності ізотопів в системі  $SI$  є Бекерель ( $Bk$ ). Один Бекерель відповідає одному розпаду в секунду.

Позасистемною одиницею радіоактивності є Кюрі ( $Ku$ ).  $1 Ku$  – це така кількість радіоактивного ізотопу, в якій кожен секунду розпадається  $3,7 \times 10^{10}$  атомів, або  $2,2 \times 10^{12}$  актів за хвилину. Тобто  $1 Ku = 3,7 \times 10^{10} Bk$ . Реальна вага речовини, що відповідає  $1 Ku$ , сильно відрізняється для довгоживучих і короткоживучих ізотопів.

Іонізуюче випромінювання надзвичайно шкідливе для живих організмів і пошкодження буде тим більше, чим більше енергії воно передає тканинам. Кількість енергії яка передана організму називається дозою.

Кількість енергії випромінювання, яка поглинута одиницею ваги опроміненого тіла називають поглинутою дозою. Вона вимірюється в системі СІ у Греях ( $Gp$ ):  $1 Gp = 1 Дж/кг$ . Позасистемною одиницею поглинутої дози є рад.

Доза випромінювання, яка одержана за одиницю часу називається інтенсивністю дози. Одиницею еквівалентної (характеризує іонізуючу здатність випромінювання) дози в системі СІ є Зіверт ( $Зв$ ), а ефективної (характеризує чутливість окремих органів людини) – Бер:  $1 Зв = 1 Дж/кг = 100 Бер$ .

Для виявлення іонізуючого випромінювання використовують різноманітні детектори. Найбільшого поширення набули наступні:

- детектори, які базуються на використанні ефекту Черенкова;
- сцинтиляційні детектори;
- напівпровідникові детектори;
- газові іонізаційні детектори;
- радіографічні детектори.

На практиці використовуються різні радіометричні методи аналізу, а саме: активаційний аналіз, метод ізотопного розбавлення, радіометричне титрування, методи, що базуються на прямому вимірюванні природної радіоактивності, спектроскопія Месбауера.

Для попередження негативного впливу іонізуючого випромінювання на об'єкти навколишнього середовища, в тому числі і людини, в Україні прийняті Норми радіаційної безпеки України НРБУ-97, які затверджені Постановою головного санітарного лікаря України від 01.12.97 р. № 62. Норми радіаційної безпеки України включають систему принципів, критеріїв, нормативів та правил, виконання яких є обов'язковою нормою в політиці держави щодо забезпечення протирадіаційного захисту людини та радіаційної безпеки.

В Україні діють "Допустимі рівні вмісту радіонуклідів  $^{137}Cs$  і  $^{90}Sr$  у продуктах харчування та питній воді " (ДР-97), які затверджені Наказом Міністерства охорони здоров'я України від 19.08.1997р. №255.

Згідно ДР-97, значення допустимих рівнів вмісту радіонуклідів  $^{137}Cs$  і  $^{90}Sr$  у продуктах харчування та питній воді (Бк/кг, Бк/дм<sup>3</sup>) наступні ( $^{137}Cs/^{90}Sr$ ): хліб, хлібопродукти – 20/5; картопля – 60/20; овочі – 40/20; фрукти – 70/10; м'ясо і м'ясопродукти – 200/20; риба і рибні продукти – 150/35; молоко і молочні – 100/20; яйця(шт.) – 6/2; вода – 2/2; молоко згущене і концентроване – 300/60; молоко сухе – 500/100; свіжі дикоростучі ягоди і гриби – 500/50; сушені дикоростучі ягоди і гриби – 2500/250; лікарські рослини – 600/200; спеціальні продукти дитячого харчування – 40/5; інші продукти – 600/200.

### Радіометричне визначення калію в солях за природною радіоактивністю

**Принцип методу.** Визначення калію проводять за його природною радіоактивністю. Природна суміш ізотопів калію містить:  $^{39}\text{K}$ -93,08%;  $^{41}\text{K}$ -6,91%,  $^{40}\text{K}$ -0,0119%. Ізотоп калію з масовим числом 40 є радіоактивним ізотопом ( $t_{1/2}=1,2 \times 10^{10}$  років). Цей ізотоп випромінює  $\beta$ -промені, максимальна енергія яких складає 1,33 МеВ. Крім  $\beta$ -розпаду, 12% розпадів проходять за механізмом К-захоплення.

Так як вміст  $^{40}\text{K}$  у природних зразках низький, а період напіврозпаду великий, активність калій-вміщуючих зразків може бути надійно виміряна тільки при використанні великих наважок і коли лічильник володіє великим кутом охоплення зразка. Вимірювання проводять з лічильником Гейгера-Мюллера, так як швидкість підрахунку імпульсів у нього на 20% більша (за рахунок  $\gamma$ -випромінювання, яке виникає внаслідок К-захоплення) в порівнянні із сцинтиляційним лічильником, який фіксує тільки  $\beta$ -випромінювання. Найбільш зручним і простим методом визначення вмісту калію є метод градувального графіка.

Метод застосовується для визначення вмісту калію у калійних добривах, солях, сировині та напівпродуктах (концентратах).

**Реактиви та інструменти.** Лічильна установка з лічильником Гейгера-Мюллера з кюветою. Лійка. Ступка. Суміші KCl та NaCl з 0, 10, 20, 30, 40, 53 % - ним вмістом калію. Контрольний зразок з невідомим вмістом калію.

**Хід роботи.** Вмикають лічильну установку в мережу електричного струму. В кювету лічильника засипають до мітки чистий NaCl. Вимірюють фонову активність ( $A_{\phi}$ ), проводячи три паралельні вимірювання числа імпульсів за фіксований час, наприклад 3 хвилини. Висипають сіль з кювети. Поміщають в кювету по черзі суміші з різним вмістом калію (10, 20, 30, 40, 53 % (чистий KCl)) і вимірюють їх активність ( $A_x$ ) аналогічно до вимірювання фону.

За одержаними даними  $(A_x - A_{\phi}) = f(C_K)$  будують градувальний графік.

Вимірюють активність суміші з невідомим вмістом калію і за градувальним графіком знаходять вміст калію в зразку, що підлягає аналізу.

### Визначення питомої активності бета-випромінюючих нуклідів у продуктах харчування

**Принцип методу.** Метод базується на прямому вимірюванні  $\beta$ -активності продуктів харчування за допомогою радіометра бета-випромінювання "Бета". Радіометричне дослідження харчових продуктів проводиться з метою виявлення радіоактивного забруднення харчових продуктів і попередження можливості реалізації населенню забруднених продуктів харчування.

Природна  $\beta$ -активність продуктів харчування зумовлена, переважно, наявністю в продуктах хімічного елементу калію, який містить 0,0119% бета-активного ізотопу

калій-40. Знаючи загальний вміст калію у продуктах харчування, можна визначити природну радіоактивність (бета активність природного калію –  $7,39 \times 10^{-7} \text{ Ки/кг}$ ).

В той же час, одним із потенційних забруднювачів харчових продуктів є стронцій-90, який також бета-активний. Тому перевищення бета-активності продуктів харчування над природною може свідчити про радіоактивне забруднення продуктів.

Радіометр "Бета" забезпечує вимірювання питомої активності  $\beta$ - випромінюючих нуклідів у рідких та сипучих пробах в діапазоні від  $5 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-6} \text{ Ки/кг}$  ( $\text{Ки/дм}^3$ ). Номінальна чутливість радіометра за зразковими пробами питомої активності  $^{90}\text{Sr}$  складає  $4,3 \times 10^7 \text{ кг(дм}^3\text{)/с} \times \text{Ки}$  з похибкою  $\pm 10\%$ . Основна похибка вимірювання радіометра при вимірюванні  $\beta$ - активності твердих зразкових джерел  $^{90}\text{Sr}$  за нормальних зовнішніх умов і часу вимірювання 1000 с не повинна перевищувати  $\pm 25\%$  при довірчій імовірності  $P=0,95$ .

Як датчик імпульсів у радіометрі використовується газорозрядний лічильник (СБТ-10).

### **Підготовка до аналізу**

#### **1.1. Підготовка проби.**

Всі зразки продуктів харчування перед їх перенесенням у кювети подрібнюють та гомогенізують. Кювету заповнюють пробой до мітки і знаходять масу проби, як різницю між масами кювети з пробой та пустою кюветою. Зважування проводять з точністю до  $\pm 0,1 \text{ г}$ .

#### **1.2. Підготовка радіометра "Бета" до роботи.**

Підключіть до блоку індикації блок живлення і ввімкніть його в джерело струму  $\approx 220\text{В}$ . Блок детектування вставте у верхній паз свинцевої хатинки і підключіть його до блоку індикації. Включіть блок індикації і встановіть необхідний режим роботи.

### **Хід роботи**

На місце проби встановіть кювету з дистильованою водою і проведіть  $n$  вимірювань швидкості рахунку фону  $N_{\phi i}$  натискаючи кнопку "Пуск". Розрахуйте середнє значення швидкості підрахунку фону за формулою:

$$N_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^n N_{\phi i}}{n}, \text{ де:}$$

$N_{\phi}$  – середнє значення швидкості рахунку фонових імпульсів,  $\text{с}^{-1}$ ;

$N_{\phi i}$  – швидкість рахунку фонових імпульсів, яка виміряна при  $i$ -ому вимірюванні,  $\text{с}^{-1}$ ;

$n$  – число вимірювань,  $n = 3, 4, 5$ .

Протягом дня проводять вимірювання фону через кожні 1,5-2 години (одержані значення не повинні відрізнятися більше ніж на 50%).

В свинцеву хатинку поміщають пробу (в кюветі) і проводять  $n$  вимірювань швидкості рахунку у вибраному режимі роботи. Розраховують середнє значення швидкості рахунку проби:

$$N = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n}, \text{ де:}$$

$N$  – середнє значення швидкості рахунку від проби,  $\text{с}^{-1}$ ;

$N_i$  – швидкість рахунку від проби, яка виміряна при  $i$ -ому вимірюванні,  $\text{с}^{-1}$ ;

$n$  – число вимірювань,  $n = 3, 4, 5$ .

Знаходять різницю між середньою кількістю імпульсів проби і фону ( $X$ ) за формулою:

$$X = N - N_{\phi}.$$

Після чого знаходять кількість імпульсів в пробі за одну секунду ( $B$ ) за формулою:

$$B = X / t, \text{ де } t - \text{час детектування, с.}$$

Знайдена величина  $B$  відповідає кількості розпадів у пробі за одну секунду. Звідси знаходимо питому активність проби (ПА) за формулою:

$$\text{ПА (Бк/кг)} = \frac{B \times 1000}{m}, \text{ де } m - \text{наважка проби, г.}$$

Якщо необхідно розрахувати питому активність проби в  $Ku/kg$ , то розрахунки проводять враховуючи, що  $1 Ku = 3,7 \times 10^{10} Bk$ .

Одержане значення питомої бета-активності проби порівнюють із значеннями природної бета-активності продуктів харчування (табл. 10.1). Якщо одержане значення питомої бета-активності перевищує значення, які наведені в табл. 10.1, можна вважати, що проба забруднена бета-активними радіонуклідами ( $^{90}Sr$ , тощо).

Можна припустити, що різниця між одержаним значенням питомої бета-активності ( $Bk/kg$ ) і табличним значенням виражає забрудненість продуктів харчування стронцієм-90, яке можна порівняти з даними ДР-97.

Розглянемо приклад розрахунку забрудненості харчових продуктів: При часі детектування 100 с середня кількість фонових імпульсів складає 110,4. При вимірюванні проби (м'ясо свини вагою 100,0 г) кількість імпульсів складає 1190,7. Знайдемо питому бета-активність проби.

$$X = 1190,7 - 110,4 = 1080,3.$$

$$B = 1080,3 / 100 = 10,803.$$

$$\text{ПА} = (10,803 \times 1000) / 100 = 108,03 \text{ Бк/кг.}$$

Максимальна природна бета-активність для свинини складає 44,4 Бк/кг. Тобто, проба забруднена бета-активними радіонуклідами. Різниця між одержаним значенням ПА та табличним значенням складає:

$$108,03 - 44,4 = 63,63 \text{ Бк/кг.}$$

Якщо припустити, що одержана різниця відповідає рівню забрудненості проби  $Sr-90$ , то при порівнянні одержаного значення із значенням ДР-97 (20 Бк/кг для  $^{90}Sr$ ) робимо висновок: **Продукт непридатний для споживання !**



Таблиця 10.1.

## Природна бета-активність основних харчових продуктів

Найменування продукту	Загальний вміст калію, мг/кг	$\beta$ -активність, Ки/кг	$\beta$ -активність, Бк/кг
Борошно пшеничне в/г	860	$0,6 \times 10^{-9}$	22,2
Хліб пшеничний 1 гатунок	960	$0,7 \times 10^{-9}$	25,9
Крупа гречана	1300	$0,9 \times 10^{-9}$	33,3
Крупа ячнева	2410	$1,8 \times 10^{-9}$	66,6
Крупа вівсяна	3440	$2,5 \times 10^{-9}$	92,5
Рис	700	$0,5 \times 10^{-9}$	18,5
Квасоля	11440	$8,3 \times 10^{-9}$	307,1
М'ясо яловиче	3380	$2,5 \times 10^{-9}$	92,5
М'ясо свинне	1690	$1,2 \times 10^{-9}$	44,4
Риба морська	2620	$1,9 \times 10^{-9}$	70,3
Молоко коров'яче	1430	$1,0 \times 10^{-9}$	37,0
Картопля	4490	$3,3 \times 10^{-9}$	122,1
Морква	2870	$2,1 \times 10^{-9}$	77,7
Огірки, томати	3370	$2,5 \times 10^{-9}$	92,5
Шоколад чорний	5630	$4,2 \times 10^{-9}$	155,4

**СУЧАСНІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ РЕЧОВИН**

## Практична робота 10.2

**Ідентифікація речовин за їх ПМР спектрами**

1. Знайти сигнал внутрішнього стандарту, відносно якого побудувати  $\delta$ -шкалу.
2. Оцінити загальний вигляд спектру (чіткість, положення сигналів, наявність піків низької інтенсивності (можливі домішки), тощо).
3. Знайти сигнали розчинника (розчинників).
4. Відмітити положення піків та їх характер (мультиплетність).
5. Відшукати найбільш чіткі сигнали та характерні сигнали груп (метильні, етильні, пропільні, тощо) у відповідних областях спектру.
6. Відшукати можливі сигнали ароматичних протонів, та протонів біля атомів із кратними зв'язками.
7. Відшукати (можливі) протони зв'язані із гетеро атомами.
8. Провести співвідношення інтегралів протонів.

- Знайти константи спин-спінової взаємодії, на основі яких зробити висновки про можливі положення протонів.
- При необхідності зареєструвати спектри  $^{13}\text{C}$ , чи отримати двовірні спектри на основі яких уточнити зроблені висновки, чи отримати нову інформацію про віднесення сигналів та структуру молекули.

### **Контрольні питання**

- Типи радіоактивного розпаду ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -розпад, К-захват, спонтанний поділ, нейтронний і позитронний розпад).
- Закон радіоактивного розпаду. Період напіврозпаду.
- Одиниці радіоактивності.
- Методи реєстрації радіоактивного випромінювання (лічильники-детектори):
  - газові та іонізаційні;
  - сцинтиляційні;
  - напівпровідникові.
- Радіометричні методи аналізу:
  - метод мічених атомів;
  - активаційний аналіз (нейтронно-активаційний аналіз);
  - метод ізотопного розбавлення;
  - радіометричне титрування;
  - метод природної радіоактивності;
  - $\gamma$ -резонансна спектроскопія.
- Правила роботи з радіоактивними речовинами.
- Згідно критеріїв якості вод, до вод I - II категорії (дуже чиста) відносять воду, питома активність якої за радіонуклідом  $^{90}_{38}\text{Sr}$  складає менш як  $6,2 \times 10^{-13}$  Ки/дм<sup>3</sup>, а дуже забруднена вода (VIII – категорія) характеризується відповідним показником більшим за  $4 \times 10^{-10}$  Ки/дм<sup>3</sup>. Розрахуйте молярну концентрацію радіонукліду  $^{90}_{38}\text{Sr}$  для приведених значень активності.
- Криві радіометричного титрування. Загальний вигляд.
- Різновиди методів активаційного аналізу.
- Принципова схема  $\gamma$  - спектрометра високої роздільної здатності.
- Джерела нейтронів в нейтронно-активаційному аналізі.
- Активність 10 мл радіоактивного зразка води, забрудненої радіонуклідом  $^{90}_{38}\text{Sr}$  склала  $9,07 \times 10^6$  розпадів в секунду. Розрахуйте молярну концентрацію  $^{90}_{38}\text{Sr}$  у воді, якщо відомо, що період напіврозпаду  $^{90}_{38}\text{Sr}$  складає 28,1 років.

### **ЯМР-спектроскопія**

- Що дає використання більш потужного магніту у ЯМР-спектроскопії?
- Які ядра характеризуються магнітними властивостями?
- Від яких факторів залежить чутливість ЯМР?
- Мультиплетність сигналів ПМР. Правила.
- Принципи методу. ЯМР-активні ядра.
- Принципова схема ЯМР-спектрометра.
- Характеристики аналітичного сигналу у ЯМР-спектроскопії.
- Особливості одержання інформації у ПМР-спектроскопії.
- Імпульсні методи ЯМР у ідентифікації органічних сполук. Двовірні спектри.
- Мультиплетність сигналів та константи спин-спінової взаємодії, яку вони несуть інформацію.
- Правила розшифрування (віднесення сигналів) спектрів.

### **Мас-спектрометрія**

12. Сформулюйте основні принципи мас-спектрометричного аналізу.
13. Які джерела іонізації використовують у методі мас-спектрометрії?
14. Як впливає спосіб іонізації на вид мас-спектру речовини?
15. Які джерела іонів використовують в неорганічному аналізі?
16. Які способи іонізації придатні для одержання молекулярних піків полярних та високомолекулярних сполук?
17. Принципова схема мас-спектрометра
18. Области використання мас-спектрометрії.
19. Основні характеристики аналітичної мас-спектрометрії.
20. Аналітична інформація, яка міститься у мас-спектрах.
21. Основні принципи хромато-мас-спектрометрії.
22. Обробка даних у мас-спектрометрії.
23. Хромато-мас-спектрометрія в контролі та ідентифікації органічних сполук.

### **Питання до екзамену**

1. Завдання, проблеми, особливості аналітичної хімії, роль та місце ІМА.
2. Різновиди хімічного аналізу (класифікації).
3. Класифікація інструментальних методів аналізу.
4. Особливості, переваги та недоліки ІМА в порівнянні з класичними хімічними методами аналізу.
5. Области використання інструментальних методів хімічного аналізу.
6. Вимоги до методів аналізу та їх метрологічні характеристики.
7. Правильність результатів та способи її оцінювання. Види похибок.
8. Чутливість ІМА – дефініція та способи оцінки.
9. Межа виявлення методів та методик аналізу та способи її зменшення.
10. Відтворюваність та повторюваність результатів аналізу та їх вплив на інші метрологічні характеристики методик.
11. Селективність методів, способи підвищення селективності методик та їх оцінка.
12. Область придатності методу, діапазон лінійності та діапазон визначуваного вмісту.
13. Робастність, документальність, експресність.
14. Валідація методик – дефініція, обсяги, використання.
15. Сучасний стан та перспективи розвитку ІМА.
16. Роль та місце ІМА у вирішенні технологічних, наукових екологічних проблем, експертизи, розвитку інших наук, людської цивілізації.
17. Етапи проведення аналізу – загальна схема.
18. Особливості відбору проб різного агрегатного стану.
19. Основні операції пробопідготовки. Важливіші методи розділення та концентрування.
20. Інструментальні способи інтенсифікації пробопідготовки.
21. Способи вимірювання сигналу та методи кількісного аналізу.
22. Алгоритм статистичної обробки результатів аналізу.
23. t-тестова статистика в оцінці правильності результатів аналізу (порівняння з істинним значенням та порівняння результатів різних методик)
24. Стандартні зразки, хімічні стандарти - вимоги та використання. Способи вираження концентрації.
25. Екстракція – основні принципи та використання для пробопідготовки.
26. Джерела похибок процесу аналізу. Закон поширення похибок.
27. Класифікація електрохімічних методів аналізу.
28. Теоретичні основи та суть методів потенціометричного аналізу.
29. Прямая потенціометрія (іонометрія) та потенціометричне титрування їх порівняльна характеристика.

30. Класифікація електродів. Електроннообмінні - 1-го роду, 2-го роду, 3-го роду, окисно-відновні.
31. Іонообмінні - іон-селективні мембранні електроди: тверді, рідкі, гомогенні, гетерогенні, скляні, кристалічні, з іонообмінником, з нейтральним переносником.
32. Рівняння Нікольського в описі поведінки іон-селективних електродів.
33. Схема вимірювання електродних потенціалів. Апаратура іонометрії.
34. Індикаторні електроди та електроди порівняння. Хлорид-срібний та каломельний електроди.
35. Стандартний водневий електрод - конструкція, використання.
36. Пластифіковані мембранні електроди для визначення іонів нітрату, калію.
37. Твердотільні електроди на основі сульфідів та галогенідів срібла.
38. Конструкція та використання класичного флуорид-селективного електроду.
39. Способи проведення кількісного потенціометричного аналізу.
40. Потенціометричне титрування – реакції, індикаторні електроди та способи обробки кривих.
41. Області практичного використання потенціометрії. Хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики
42. Потенціометричний метод визначення рН розчинів.
43. Іонометричне визначення нітрат-іонів.
44. Закономірності електролізу розчинів та розплавів. Ряд напруг. Закони електролізу Фарадея.
45. Принципова схема електролізної установки для електрогравіметричних визначень.
46. Основи методу електрогравіметрії та його використання.
47. Основи кулонометричного аналізу.
48. Різновиди методів кулонометрії. Пряма кулонометрія та кулонометричне титрування.
49. Проблеми селективності електровиділення речовин. Напруга розкладу. Перенапруга виділення.
50. Вихід за струмом та його значення в кулонометрії.
51. Принципові схеми кулонометричних установок.
52. Способи встановлення кількості електричного струму в кулонометрії.
53. Залежність сили струму від часу в потенціостатичній та амперостатичній кулонометрії.
54. Хімічні кулонометри: гравіметричні, титриметричні, газові - їх конструкція та принцип роботи.
55. Способи встановлення моменту завершення електрохімічної реакції у кулонометрії.
56. Типи реакцій, що використовують у кулонометричному титруванні.
57. Області використання та метрологічні характеристики кулонометрії.
58. Точність методу кулонометрії та фактори якими вона визначається.
59. Чутливість та межа виявлення кулонометрії. Обґрунтування мінімальної кількості речовини.
60. Переваги кулонометричного титрування над класичним титруванням.
61. Використання кулонометрії для визначення органічних речовин.
62. Полярографія. Принцип методу, історичні відомості розвитку методу.
63. Класифікація методів ВА за формою прикладеної напруги та за способом реєстрації полярограм.
64. Полярографічний спектр, полярографічна хвиля та їх характеристика. Якісний та кількісний полярографічний аналіз.
65. Дифузійний, міграційний і конденсаторний струми - їх роль у ВА та способи усунення шкідливих струмів.
66. Полярографічні максимуми та хвилі кисню - їх причини, використання і способи усунення.
67. Принципова схема полярографа.
68. Ртутний крапельний електрод. Переваги РКЕ на іншими електродами.
69. Методи кількісного полярографічного аналізу. Рівняння Ільковича.
70. Особливості та різновиди інверсійної вольтамперометрії.
71. Амперометричне титрування та його криві.
72. Амперометричні хімічні сенсори.
73. Полярографічне визначення кадмію та цинку в суміші.
74. Електропровідність розчинів. Вплив факторів на електропровідність розчинів.
75. Криві кондуктометричного титрування.
76. Особливості височастотного титрування, його можливості та переваги.
77. Проблеми селективності кондуктометрії. Використання кондуктометрії в аналізі.

78. Кондуктометричні хімічні сенсори – конструкції, різновиди, використання та характеристики.
79. Кулонометричне визначення хлорид-іонів у водах.
80. Визначення якості дистильованої води кондуктометричним методом.
81. Електрофоретичні методи розділення – основні принципи та класичні схеми.
82. Високоєфективний капілярний електрофорез – основи методу та принципова схема.
83. Використання та характеристики електрофоретичних методів розділення.
84. Класифікація методів спектроскопії. Основні принципи спектроскопічних методів аналізу.
85. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Молярний коефіцієнт поглинання - фізичний зміст.
86. Відхилення від основного закону світлопоглинання та їх причини.
87. Способи зображення спектру світлопоглинання речовин.
88. Принципові оптичні схеми фотоелектроколориметра та спектрофотометра.
89. Правила вибору світлофільтра та довжини хвилі у спектрофотометрії.
90. Методи кількісного аналізу у фотометрії: (градувального графіку, добавок, стандартів, молярного коефіцієнта поглинання.)
91. Класифікація сполук, які використовують у фотометричному аналізі.
92. Спектрофотометричне титрування. Криві спектрофотометричного титрування.
93. Фотометричне визначення феруму із сульфосаліциловою кислотою.
94. Люмінесцентні методи аналізу - принципи, характерні признаки та механізми випромінювання.
95. Класифікація люмінесценції за типом джерела збудження та за механізмом виникнення.
96. Флюоресценція та фосфоресценція - особливості процесів. Енергетичний та квантовий виходи люмінесценції співвідношення між ними.
97. Закони та правила люмінесценції (Стокса-Ломеля, Левшина, ефект Шпольського).
98. Гашення люмінесценції - різновиди та аналітичне використання. (Концентраційне гашення флюоресценції. Вплив домішок на інтенсивність люмінесценції).
99. Принципова схема флюориметра та спектрофлюориметра.
100. Використання та метрологічні характеристики флюориметричних методів аналізу.
101. Загальна характеристика методу рентген-флюорисцентного аналізу (спектроскопії) (РФС).
102. Області використання та основні характеристики РФС.
103. Основні принципи атомно-емісійного спектрального аналізу. Короткий історичний огляд.
104. Емісійні атомні спектри їх природа та характеристики.
105. Оптична схема атомно-емісійного спектрального аналізу.
106. Джерела збудження (атомізації) в атомно-емісійній спектроскопії.
107. Особливості обладнання АЕС: стилоскопи, спектрографи, спектрометри, квантометри.
108. Основні принципи та експлуатаційні характеристики методу АЕС-ІЗП (ОЕС-ІЗП).
109. Способи проведення якісного та кількісного спектрального аналізу.
110. Вплив різних факторів на величину аналітичного сигналу в методі АЕС.
111. Використання та метрологічні характеристики методів спектрального аналізу.
112. Полум'яний атомно- та молекулярно- емісійний аналіз. Полум'яна фотометрія.
113. Методи полум'яно-фотометричного визначення лужних елементів та неметалів.
114. Загальна характеристика атомно-абсорбційної спектроскопії.
115. Принципова схема ААС. Джерела монохроматичного випромінювання в ААС
116. Полум'яні та електротермічні атомізатори в ААС - аналітичні можливості та характеристики.
117. Ефект пам'яті та матричні перешкоди в ААС.
118. Використання ААС та АЕС для хімічного аналізу. Основні характеристики методів.
119. Полум'яно-фотометричне визначення натрію та калію.
120. ААС визначення домішок важких металів.
121. Хроматографічного розділення - особливості та відмінності від інших методів розділення.
122. Важливіші поняття хроматографії: нерухома фаза (сорбент, адсорбент, абсорбент, носій), рухома фаза, елюент, хроматограма, якісна та кількісні характеристики хроматограми.
123. Класифікації хроматографії за: агрегатним станом фаз, механізмом елементарного акту, способом відносного переміщення фаз, апаратним оформленням процесу та призначенням.

124. Розмивання зон, ефективність колонки, число теоретичних тарілок, висота еквівалентна одній теоретичній тарілці (BETT).
125. Газо-адсорбційна (твердофазна) та газо-розподільна (рідинна) хроматографія.
126. Адсорбенти, носії, нерухомі рідкі та рухомі фази у газовій хроматографії.
127. Рівняння Ван-Демтера.
128. Апаратура газової хроматографії. Основні вузли обладнання.
129. Детектори ГХ – основні різновиди та їх застосування.
130. Приклади використання газової хроматографії.
131. Рідинна хроматографія. Основні різновиди.
132. Нерухомі, рухомі фази адсорбційної і розподільної хроматографії та їх вибір.
133. Апаратура вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ).
134. Використання та основні метрологічні характеристики ВЕРХ.
135. Тонкошарова хроматографія. Апаратне оформлення процесу.
136. Способи одержання ТШХ хроматограм (висхідна, низхідна, радіальна, двомірна).
137. Якісний та кількісний аналіз у методі ТШХ.
138. Візуалізуючі реагенти в ТШХ. Фактор утримування  $R_f$ .
139. Метрологічні характеристики методу ТШХ та області використання.
140. Розділення суміші барвників методом ТШХ.
141. Основні різновиди радіометричних методів аналізу.
142. Закон радіоактивного розпаду. Види радіоактивного розпаду.
143. Методи реєстрації радіоактивного випромінювання.
144.  $\gamma$ -спектрометрія при визначенні радіонуклідів.
145. Активаційний аналіз. Різновиди та основні принципи.
146. Основні вузли мас-спектрометра.
147. Мас-спектри - інформація що міститься в мас-спектрах речовин.
148. Джерела іонів у мас-спектрометрії та їх вплив на загальний вигляд спектра.
149. Основні різновиди аналізаторів мас-спектрометрії.
150. Основні принципи та області застосування хромато-мас-спектрометрії.
151. Загальна характеристика ЯМР-спектрометрії.
152. Інформація що міститься в ЯМР-спектрах.
153. Ідентифікація органічних речовин за даними  $^1\text{H}$  ЯМР спектрометрії.
154. Кінетичні методи аналізу – основні принципи.
155. Індикаторна реакція та індикаторна речовина. Вимоги до них.
156. Швидкість та константа швидкості індикаторної реакції.
157. Фактори що впливають на швидкість реакції.
158. Каталіметрія. Поняття про каталізатор та субстрат реакції.
159. Диференційні та інтегральні методи визначення каталізатора.
160. Приклади та основні області застосування кінетичних методів аналізу.
161. Принципова схема протічно-інжекційного методу аналізу (ПІА).
162. Переваги ПІА над класичними фізико-хімічними методами аналізу.
163. Форма аналітичного сигналу в методах інжекційного аналізу. Дисперсія.
164. Послідовний інжекційний аналіз (SIA) та його відмінності від ПІА.
165. Аналітичне застосування методів інжекційного аналізу.
166. Термогравіметрія - основні принципи та використання методу. Криві ТГ.
167. Диференційний термічний аналіз в характеристиці матеріалів. Криві ДТА.
168. Особливості калориметричного титрування.

## Література

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. в двух томах./под ред. Р.Кельнер, Ж.-М. Мерме, М.Отто, Г.М.Видмер/пер с англ. под ред. Ю.А.Золотова.: Мир, АСТ.-Москва.-2004.(Т1.-608 с.; Т2.-729 с.)
2. Ю.А.Золотов, В.И. Вершинин. История и методология аналитической химии. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. - М.:Издательский центр «Академия».-2007.-464 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Учебник для вузов/Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др./под ред Ю.А.Золотова 2-е изд перераб. и доп.-М.Высшая школа.-2002. (Кн.1.Общие вопросы.Методы разделения.-351 с. Кн.2.Методы химического анализа.-494 с., *Практическое руководство*.-2003.-463 с., *Задачи и вопросы*.-2002.-413 с.)
4. М. Отто Современные методы аналитической химии (в 2-х томах)Том I. Москва: Техносфера, 2003. - 416с.
5. М. Отто Современные методы аналитической химии (в 2-х томах)Том II. Москва: Техносфера, 2004.- 288с.
6. Данцер К. , Тан Э., Мольт Д. Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем./ Под ред. Ю.А.Клячко.- М.:Химия,1981.-280 с.
7. Руководство по аналитической химии. (Analyticum). Пер. с нем. /Под ред Ю.А.Клячко.- М.Мир,1975.-464 с.
8. Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. /Пер. с англ. М.: Мир, 1989.-608 с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Книга 1-2.- М.: Химия, 1990.-846 с.
10. Янсон Э.Ю., Путнинь Я.К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1989.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.- 447 с.
12. К.Дёрффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем.-М.Мир, 1994.-268 с.
13. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа.- М.:Химия, 2001.-263 с.
14. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов.- Харьков: «Институт монокристаллов»,2005.-352 с.
15. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. –М., 1968.
16. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа –М.:Химия, 1970.-472 с.
17. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. – М., 1977.
18. Алесковский Б.А. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. М.:Химия,1964.-560 с.
19. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. 4-е изд. М.Л.:Химия,1964.-560 с.
20. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Учебник для химико-технологических специальностей вузов.-М.:Высшая школа, 1989.
21. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд.- Л.:Химия,1986.-432 с.

## Додаткова (англомовна) література

22. Francis Rouessac, Annick Rouessac Chemical analysis : modern instrumentation and methods and techniques /translated by Steve Brooks and Francis and Annick Rouessac. - 2nd ed. -2007 by John Wiley & Sons Ltd,-586 p.
23. D.Harvey Modern analytical chemistry.- McGraw-Hill, 2000.- 814 p.
24. Skoog D.A., West M.D., Holler F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 6th ed. Philadelphia etc: Saunders College Publishing, 1994.- 612 p.

25. F.W. Fifield, D. Kealey. Principles and Practice of Analytical Chemistry /Fifth Edition Blackwell Science Ltd.-2000.-564 p.
26. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry /Ed. F. Settle.-Prentice Hall PTR.-1997.-995 p.
27. Harris D.C. Quantitative chemical analysis. 7-ed.-Freeman&company.New-York. .-2007.-807 p.
28. Handbook of Analytical Techniques/edited by Helmut Giinzler and Alex Williams.-WILEY-VCH.-2001.-1183 p.
29. D. Kealey, P. J. Haines Analytical Chemistry /The INSTANT NOTES series.-Taylor & Francis e-Library.- 2005.-343 p.
30. G. Currell. Analytical Instrumentation performance characteristics and quality/series Analytical Techniques in the Sciences (AnTS).- JOHN WILEY & SONS,-2000.-308 p.
31. Bruno, Thomas J. Handbook of basic tables for chemical analysis/ 2nd ed.-CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C. 2003.-621p.
32. Practical Guide to Chemometrics / Edited by Paul Gemperline // LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group Boca Raton London New York.-2006.-520 p.
33. Statistics and chemometrics for analytical chemistry / James N. Miller and Jane C. Miller. — 5th ed. Pearson Education Limited.- 2005.-285 p.
34. Robert de Levie. How to use excel® in analytical chemistry and in general scientific data analysis.- Cambridge university press.-2004.-488 p.
35. K. Danzer Analytical Chemistry Theoretical and Metrological Fundamentals Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.-316 p.
36. Comprehensive Analytical Chemistry. Volume 47 / Eds S. Ahuja and N. Jespersen .- Elsevier. 2006.-865 p.
37. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. - 5th ed. 1. Quantitative analysis /rev. Jeffery, G. H. et al.- Longman Scientific & Technical.-1989.-900 p.
38. James W. Robinson, Eileen M. Skelly Frame, George M. Frame II Undergraduate instrumental analysis 6th Ed.- Marcel Dekker, New-York, 2005.-1083 p.
39. G. Inzelt et al. (eds.), Handbook of Reference Electrodes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.-345 p.



## ДОДАТКИ

### Д.1 Основні одиниці міжнародної системи одиниць (СІ)

Міжнародна система одиниць складається із трьох класів одиниць фізичних величин, а саме: основні одиниці, похідні одиниці та допоміжні одиниці. Позначення та найменування відповідних одиниць приведено в таблицях № Д.1-3.

Величина	Сим-вол	Одиниця	Сим-вол	Визначення
Довжина	<b>L</b>	метр	м	Один метр складає довжину шляху, який проходить світло у вакуумі за 1/299792458 частину секунди.
Маса	<b>m</b>	кілограм	кг	Один кілограм дорівнює масі міжнародного еталону – кілограм.
Час	<b>t</b>	секунда	с	Одна секунда рівна сумарній тривалості 9192631770 періодів випромінювання, які відповідають переходу між двома надтонкими рівнями основного стану атома цезію-133.
Сила електричного струму	<b>I</b>	ампер	А	Один ампер – такий постійний струм, який, проходячи по двох, точно паралельних провідниках нескінченної довжини та нехтовно малого кругового перерізу, розташованих на відстані одного метра у вакуумі, спричиняє між цими провідниками силу взаємодії, що дорівнює $2 \times 10^{-7}$ ньютонів на один метр довжини.
Абсолютна температура	<b>T</b>	кельвін	К	Один кельвін – це 1/273,16 частина від абсолютної температури потрійної точки води.
Сила світла	<b>I<sub>v</sub></b>	кандела	кд	Кандела – інтенсивність світіння у даному напрямку від джерела, яке випромінює монохроматичне випромінювання з частотою $540 \times 10^{12}$ герц і такого джерела, інтенсивність якого в цьому напрямку становить 1/683 вата на один стереорадіан.
Кількість речовини	<b>n</b>	моль	М	Один моль – кількість речовини, яка містить таку саму кількість найпростіших часток, яка міститься у 0,012 кілограма вуглецю-12.

### Д.2 Одиниці, що використовуються на рівні з системою одиниць СІ

Величина	Одиниця		Значення одиниць в СІ
Час	хвилина	хв	1 хв = 60 с
	година	год	1 год = 60 хв = 3600 с
	доба	доба	1 доба = 24 год
Кут на площині	градус	°	1° = (π/180) рад
Об'єм	літр	л	1 л = 1 дм <sup>3</sup> = 10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup>
Маса	тонна	т	1 т = 10 <sup>3</sup> кг
Частота обертання	оборотів за хвилину	об/хв	1 об/хв = (1/60) с <sup>-1</sup>

### Д.3 Похідні одиниці СІ

Величина (параметр)	Символ	Одиниця	Символ	Виразження в основних одиницях СІ
Хвильове число	$\nu$	Одиниця на метр	$1/м$	$м^{-1}$
Довжина хвилі	$\lambda$	нанометр	$нм$	$10^{-9} м$
Площа	$A, S$	квадратний метр	$м^2$	$м^2$
Об'єм	$V$	Кубічний метр	$м^3$	$м^3$
Частота	$\nu$	герц	$Гц$	$с^{-1}$
Густина	$\rho$	кілограм на кубічний метр	$кг/м^2$	$кг \cdot м^{-3}$
Швидкість	$v$	метр за секунду	$м/с$	$м \cdot с^{-1}$
Сила	$F$	ньютон	$Н$	$м \cdot кг \cdot с^{-2}$
Тиск	$p$	паскаль	$Па$	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-2}$
Динамічна в'язкість	$\eta$	паскаль секунда	$Па \cdot с$	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-1}$
Кінематична в'язкість	$\nu$	квадратний метр на секунду	$м^2/с$	$м^2 \cdot с^{-1}$
Енергія	$W$	джоуль	$Дж$	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Потік електромагнітного випромінювання	$P$	ват	$Вт$	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3}$
Поглинута доза іонізуючого випромінювання	$D$	грей	$Гр$	$м^2 \cdot с^{-2}$
Електричний потенціал, електрорушійна сила	$U$	вольт	$V$	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot A^{-1}$
Електричний опір	$R$	ом	$Ом$	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot A^{-2}$
Кількість електрики	$Q$	кулон	$Кл$	$A \cdot с$
Радіоактивність речовини	$A$	бекерель	$Бк$	$с^{-1}$
Молярна концентрація	$c$	моль на кубічний метр	$моль/м^3$	$моль \cdot м^{-3}$
Масова концентрація	$\rho$	кілограм на кубічний метр	$кг/м^3$	$кг \cdot м^{-3}$
Кількість теплоти	$Q$	Джоуль	$Дж$	

### Д.4 Основні префікси СІ

фактор	префікс	символ	
		англ	укр
$10^1$	дека	da	да
$10^2$	гекто	h	г
$10^3$	кіло	k	к
$10^6$	мега	M	М
$10^9$	гіга	G	Г
$10^{12}$	тера	T	Т
$10^{15}$	пета	P	П
$10^{18}$	екса	E	Е
$10^{21}$	зета	Z	З
$10^{24}$	йота	Y	Й

фактор	префікс	символ	
		англ	укр
$10^{-1}$	деци	d	дц
$10^{-2}$	сант	c	с
$10^{-3}$	мілі	m	м
$10^{-6}$	мікро	$\mu$	мк
$10^{-9}$	нано	n	н
$10^{-12}$	піко	p	п
$10^{-15}$	фемто	f	ф
$10^{-18}$	атто	a	а
$10^{-21}$	зепто	z	ц
$10^{-24}$	йокто	y	й

## Д.5 Фундаментальні константи

Найменування константи	Значення
Швидкість світла у вакуумі	$2,9979 \cdot 10^8$ м/с
Електронвольт (елементарний заряд)	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж
Стала Планка	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Стала Больцмана	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Стала Фарадея	$9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль
Число Авогадро	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Універсальна газова стала	$8,3144$ Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Заряд електрону	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
<b>e</b> (основа натурального логарифму)	2,7183
<i>lg e</i>	0,4343
<i>ln 10</i>	2,3026
Молярний об'єм ідеального газу (н.у.) * $V_0$	22,4138 л
Нормальна атмосфера	101325 Па
Атомна одиниця маси	$1,6605402(10) \times 10^{-27}$ кг
Електрична стала	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м <sup>-1</sup>
Магнітна стала	$4\pi \cdot 10^{-7}$ Г·м <sup>-1</sup>

$$* V_0 = \frac{RT_0}{p_0}$$

## Д.6 Грецька абетка

<b>A α</b>	<b>B β</b>	<b>Γ γ</b>	<b>Δ δ</b>	<b>E ε</b>	<b>Z ζ</b>	<b>H η</b>	<b>Θ θ</b>
альфа	бета	гама	дельта	епсілон	зета	ета	тета
<b>I ι</b>	<b>K κ</b>	<b>Λ λ</b>	<b>M μ</b>	<b>N ν</b>	<b>Ξ ξ</b>	<b>O ο</b>	<b>Π π</b>
йота	каппа	лямбда	мю	ню	ксі	омікрон	пі
<b>P ρ</b>	<b>Σ σ</b>	<b>T τ</b>	<b>Υ υ</b>	<b>Φ φ</b>	<b>X χ</b>	<b>Ψ ψ</b>	<b>Ω ω</b>
ро	сігма	тау	іпсілон	фі	хі	псі	омега
















### Д.7 Критичні значення Q –тесту

$N/\alpha$	0,1	0,05	0,04	002	0,01
3	0,941	0,970	0,976	0,988	0,994
4	0,765	0,829	0,846	0,889	0,926
5	0,642	0,710	0,729	0,780	0,821
6	0,560	0,625	0,644	0,698	0,740
7	0,507	0,568	0,586	0,637	0,680
8	0,468	0,526	0,543	0,590	0,634
9	0,437	0,493	0,510	0,555	0,598
10	0,412	0,466	0,483	0,527	0,568

### Д.8 Значення t-розподілу (критерій Стюдента)

f	Імовірність $P \{  t  <  t(P, f)  \}$			
	0.90	0.95	0.99	0.999
1	6.314	12.71	63.65	636.6
2	2.920	4.303	9.925	31.60
3	2.353	3.182	5.841	12.94
4	2.132	2.776	4.604	8.610
5	2.016	2.571	4.032	6.859
6	1.943	2.447	3.707	5.969
7	1.895	2.365	3.499	5.405
8	1.860	2.306	3.355	5.041
9	1.833	2.262	3.250	4.781
10	1.812	2.228	3.169	4.587
11	1.796	2.201	3.106	4.437
12	1.782	2.179	3.055	4.318
13	1.771	2.160	3.012	4.221
14	1.761	2.145	2.977	4.140
15	1.753	2.131	2.947	4.073
16	1.746	2.120	2.921	4.015
17	1.740	2.110	2.898	3.965
18	1.734	2.101	2.878	3.922
19	1.729	2.093	2.861	3.883
20	1.725	2.086	2.845	3.850
25	1.708	2.060	2.787	3.725
30	1.697	2.042	2.750	3.646
40	1.684	2.021	2.704	3.551
60	1.671	2.000	2.660	3.460
120	1.658	1.980	2.617	3.373
$\infty$	1.645	1.960	2.576	3.291

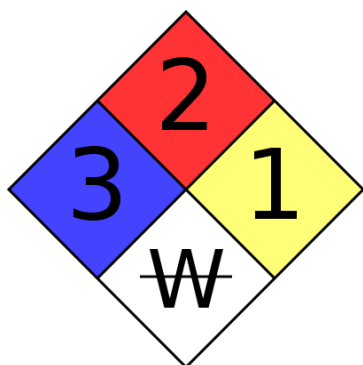
## Д 9. Символи небезпечності матеріалів

Символ згідно 1272/2008/ЕС (червона рамка)	Символ згідно 67/548/ЕЕС (жовтий фон)	Приклад, пояснення
 Вибухонебезпечно	 Вибухова речовина	Речовини здатні до детонації (вибуху)
 Займиста речовина (гази, аерозолі, рідини, тверді)	 Легкозаймиста речовина	 Надзвичайно легкозаймисті (F +), легкозаймисті (F)
 Окисник	 Окисник	Речовини що проявляють окисні властивості
 Газ під тиском		Стиснуті гази
 Корозійноактивні	 Корозійна речовина	Пошкодження (опіки) шкіри, небезпека серйозного пошкодження очей, корозія металів.
 Токсичні	 Токсична речовина	 дуже токсичні (T+) або токсичні (T)
 Увага, шкідливо для здоров'я.	 Xi - подразнююча речовина Xn –шкідливий для здоров'я	Подразник, сенсibilізатор, токсичність при проковтуванні, наркотичний ефект, распіраторне подрознення органів дихання,

 Небезпека, шкідливо для здоров'я		Серйозні довготривалі небезпеки для здоров'я, такі як: канцерогенні, мутагенні, репродуктивна токсичність, респіраторна сенсibiliзація, токсична дія на окремі органи.
 Екологічно небезпечні	 Речовина небезпечна для довкілля	Токсичні для водних організмів.

**Д.10.Попереджувальні знаки небезпеки (увага, обережно)**  
(у робочій зоні та на приладах) чорна рамка – жовтий фон:

 Загальна увага	 Іонізуюче (радіоактивне) випромінювання	 Біологічна небезпека	 Оптичне випромінювання
 Лазерне випромінювання	 Магнітне поле	 Висока напруга	 Низька температура
 Нагріта поверхня	 Вогненебезпечно	 Токсично	 Хімічні опіки



**Д.11 Маркування хімічних речовин NFPA**

згідно Національної асоціації протипожежного захисту США (National Fire Protection Association (NFPA)).

Оцінка проводиться за шкалою 0-4, причому чим більшою є цифра у відповідному секторі тим більш небезпечною є речовина.

Синій сектор (лівий) – небезпека для здоров'я ,

Червоний сектор (верхній) –пожежна небезпека,

Жовтий сектор (правий) – реакційна здатність,

Білий (нижній) – інші небезпеки (контакт з водою,тощо)

пусте поле означає, що вода дозволена як засіб для гасіння пожежі; W

означає, що не можна використовувати воду для гасіння пожежі; OX - окисник; COR – їдка речовина, BIO – біологічна небезпека; POI - отруйна дія, та ін..

## Д12. Класифікації шкідливих речовин





### У Європейському союзі

Згідно з 1272/2008/EC (REGULATION (EC) No 1272/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008, on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006) оцінка небезпеки речовин проводиться із врахуванням 28 показників із 4 груп: (фізична небезпека, небезпека для здоров'я, небезпека для довкілля та небезпека руйнування озонового шару). Як приклад, в таблицях Д12.1-Д12.3 наведено класифікації на основі деяких показників.

#### Д12.1. Фізична небезпека




Таблиця Д12.1

#### Класифікація газів

Пікто-грама	Група	Критерій класифікації
	Стиснутий газ	Газ, будучи завантаженим під тиском, є повністю газоподібним при $-50^{\circ}\text{C}$ ; включаючи всі гази з критичною температурою меншою чи рівною $-50^{\circ}\text{C}$ .
	Скrapлений газ (зріджений)	Газ, будучи завантаженим під тиском, є частково рідким при температурах вище $-50^{\circ}\text{C}$ . Розрізняють: (I) скrapлений газ високого тиску: газ з критичною температурою від $-50^{\circ}\text{C}$ до $+65^{\circ}\text{C}$ ; і (II) скrapлений газ низького тиску: газ з критичною температурою вище $+65^{\circ}\text{C}$ .
	Охолоджений скrapлений газ	Газ, будучи завантаженим, є частково рідким при низькій температурі.
	Розчинений газ	Газ, будучи завантаженим під тиском розчиняється у рідкому розчиннику.

Таблиця Д12.2





#### Д12.2 Класифікація займистих (горючих) рідин

Піктограма	Категорія	Критерій
	1	Температура спалаху менша за $23^{\circ}\text{C}$
	2	Температура спалаху менша за $23^{\circ}\text{C}$ і початкова температура кипіння більша за $35^{\circ}\text{C}$
	3	Температура спалаху більша (рівна) $\geq 23^{\circ}\text{C}$ і менша рівна за $\leq 60^{\circ}\text{C}^*$
відсутня	(4)**	Температура спалаху більша за $60^{\circ}\text{C}$ але менша за $93^{\circ}\text{C}$

\* Газойль, дизельне паливо та легке пічне паливо з температурою спалаху між  $\geq 55^{\circ}\text{C}$  і  $\leq 75^{\circ}\text{C}$  можна розглядати як речовини Категорії 3.

\*\* категорія №4 у вказаному документі відсутня, але міститься в інших стандартах.

## Оцінка гострої токсичності (ОГТ)

Шлях експозиції	Категорія 1	Категорія 2	Категорія 3	Категорія 4
Оральна (при потраплянні в шлунок), мг/кг маси тіла	$\leq 5$	$5 < \text{ОГТ} \leq 50$	$50 < \text{ОГТ} \leq 300$	$300 < \text{ОГТ} \leq 2000$
При нанесенні на шкіру, мг/кг маси тіла	$\text{ОГТ} \leq 50$	$50 < \text{ОГТ} \leq 200$	$200 < \text{ОГТ} \leq 1000$	$1000 < \text{ОГТ} \leq 2000$
Концентрація газу у повітрі, ppm V*	$\text{ОГТ} \leq 100$	$100 < \text{ОГТ} \leq 500$	$500 < \text{ОГТ} \leq 2500$	$2500 < \text{ОГТ} \leq 20000$
Концентрація парів, мг/л	$\text{ОГТ} \leq 0,5$	$0,5 < \text{ОГТ} \leq 2,0$	$2,0 < \text{ОГТ} \leq 10,0$	$10,0 < \text{ОГТ} \leq 20,0$
Концентрація пилу/туману, мг/л	$\text{ОГТ} \leq 0,05$	$0,05 < \text{ОГТ} \leq 0,5$	$0,5 < \text{ОГТ} \leq 1,0$	$1,0 < \text{ОГТ} \leq 5,0$
GHS піктограма				

\*ppm V- частин домішки на мільйон частин основи за об'ємом, 1 ppm = 10<sup>-4</sup>% (за об'ємом).  
Оцінка гострої токсичності (ОГТ) при класифікації речовини або компонента в суміші проводиться за допомогою: LD50 / LC50 - де це можливо, тощо.

Маркування, крім піктограм містить сигнальні слова:

(**Danger** - **Небезпека**, **Warning** – **Увага!** (застереження)) та фрази ризику:

**H-номер** - ознаку небезпеки,

**P-номер** - запобіжні та профілактичні заходи.

За попередніми стандартами, які поки що діють (майже до 2017 р. - згідно планів) використовують дещо інші позначення:

**R-номер** – ознака ризику,

**S-номер** - запобіжні заходи.

**В Україні та країнах СНД**

На сьогодні в Україні діє дещо інша класифікація шкідливих речовин. Так, згідно ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ за ступенем дії на організм шкідливі речовини поділяють на чотири класи небезпеки:

- 1-й – особливо небезпечні,
- 2-й – високо небезпечні,
- 3-й – помірно небезпечні,
- 4-й – мало небезпечні.

Клас небезпечності шкідливих речовин встановлюють залежно від норм та показників, вказаних в таблиці Д12.4.



Віднесення шкідливої речовини до відповідного класу небезпеки проводять за показником, значення якого відповідає найбільш високому класу небезпеки.  
(ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.)

Таблиця Д12.4

**Д12.4 Класи небезпечності речовин за ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ**

Найменування показника	Норма для класу небезпечності			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Гранично допустима концентрація (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони, мг/м <sup>3</sup>	Менше 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Більше 10,0
Середня смертельна доза при потраплянні у шлунок, мг/кг (LD50)	Менше 15	15-150	151-5000	Більше 5000
Середня смертельна доза при нанесенні на шкіру, мг/кг (LD50)	Менше 100	100-500	501-2500	Більше 2500
Середня смертельна концентрація у повітрі, мг/м <sup>3</sup> (LC50)	Менше 500	500-5000	5001-50000	Більше 50000
Коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО)	Більше 300	300-30	29-3	Менше 3
Зона гострої дії	Менше 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Більше 54,0
Зона хронічної дії	Більше 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менше 2,5

Деталі класифікацій приведено у відповідних міжнародних та національних стандартах, а процес гармонізації (узгодження стандартів) поки що не завершений.

## Зміст

ВСТУП.....	3
Перелік умовних скорочень.....	3
Структура організації навчального процесу.....	5
Зміст самостійної та індивідуальної роботи.....	5
Програма лабораторних занять.....	6
Програма практичного курсу.....	7
Схема кредитно-модульної оцінки знань студентів.....	7
Схема оцінки знань студентів.....	8
Програма навчальної дисципліни.....	9
Правила техніки безпеки та першої допомоги.....	14
I. РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	16
1.1 Побудова градувального графіка.....	16
1.2 Метод стандартних добавок.....	18
1.2 Перевірка правильності методики аналізом стандартних зразків чи модельних сумішей (за Z та t-критеріями).....	20
1.3 Оцінка правильності альтернативного методу шляхом порівняння із даними стандартного методу.....	21
Контрольні питання.....	22
II. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ, ХІМІЧНІ СЕНСОРИ.....	24
Визначення кислотності розчинів зі скляним рН – електродом.....	26
Іонометричне визначення нітрат-іонів у ґрунтах та солях.....	29
Іонометричне визначення флуоридів у зубній пасті.....	30
Визначення феруму (II) методом потенціометричного титрування.....	31
Контрольні питання.....	33
III. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ.....	35
Якісний полярографічний аналіз суміші іонів.....	38
Диференційно-вольтамперометричне визначення іонів металів.....	39
Полярографічне визначення домішок нітробензену в аніліні.....	40
Контрольні питання.....	40
IV. КУЛОНОМЕТРІЯ, КОНДУКТОМЕТРІЯ ТА ЕЛЕКТРОФОРЕЗ.....	42
Визначення хлоридів методом кулонометричного титрування.....	44
Високочастотне титрування сильної кислоти лугом.....	47
Контрольні питання.....	51
V. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ТА ФОТОМЕТРІЯ.....	55
Фотометричне визначення феруму (III) із сульфосаліциловою кислотою.....	58
Спектрофотометричне визначення марганцю та хрому в суміші.....	59
Фотометричне визначення міді у формі аміачного комплексу.....	60
Контрольні питання.....	60
VI. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.....	62
Флюориметричне визначення флуоресцеїну.....	65
Контрольні питання.....	67

VII. МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ .....	69
Полум'яно-фотометричне визначення калію та натрію.....	72
Атомно-абсорбційне визначення мікроелементів у мінеральних добривах.....	80
ААС аналіз вод .....	81
Контрольні питання.....	82
VIII. ХРОМАТОГРАФІЯ .....	83
ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ .....	86
Якісний ГХ аналіз сумішей розчинників за індексами утримування.....	89
Кількісний ГХ аналіз суміші води та спиртів методом внутрішнього стандарту .....	91
РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ .....	94
Розділення основних барвників методом ТШХ .....	96
ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ.....	97
Визначення борної кислоти в присутності сульфату нікелю .....	97
Контрольні питання.....	99
IX. КІНЕТИЧНІ ТА АВТОМАТИЗОВАНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ .....	102
Кінетично-фотометричне визначення молібдату.....	105
Контрольні питання.....	107
X. ЯДЕРНІ ТА ІЗОТОПНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ .....	108
Радіометричне визначення калію в солях за природною радіоактивністю .....	110
Визначення питомої активності бета-випромінюючих нуклідів у продуктах харчування.....	110
Контрольні питання.....	114
ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ.....	115
ЛІТЕРАТУРА .....	119
ДОДАТКИ .....	121
Д.1 Основні одиниці міжнародної системи одиниць (СІ).....	121
Д.2 Одиниці, що використовуються на рівні з системою одиниць СІ.....	121
Д.3 Похідні одиниці СІ .....	122
Д.4 Основні префікси СІ.....	122
Д.5 Фундаментальні константи .....	123
Д.6 Грецька абетка .....	123
Д.7 Критичні значення Q –тесту .....	124
Д.8 Значення t-розподілу (критерій Стюдента) .....	124
Д.9. Символи небезпечності матеріалів .....	125
Д.10.Попереджувальні знаки небезпеки (увага, обережно).....	126
Д.11 Маркування хімічних речовин NFPA.....	126
Д12. Класифікації шкідливих речовин.....	127
Д12.1. Фізична небезпека.....	127
Д12.2 Класифікація займистих (горючих) рідин.....	127
Д12.3. Небезпека здоров'ю .....	128
Д12.4 Класи небезпечності речовин за ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ.....	129