

Лекція 7.

Тема. Огляд методів і засобів вимірювання у моніторингу хімічних параметрів об'єктів довкілля

План.

1. Вибір методу вимірювання хімічних параметрів. Особливості визначення ФХМА
2. Коротка характеристика і застосування основних методів вимірювання хімічних параметрів об'єктів довкілля.
3. Експрес-методи в моніторингу хімічних параметрів.
4. Автоматизовані методи моніторингу довкілля
5. Автоматичний контроль об'єктів довкілля.

Сукупність сучасних методів контролю, що застосовуються в моніторингу навколишнього середовища, можна розділити на дві групи:

1. Контактні – серед них розрізняють за способом проведення вимірювання:

- експресні – з використанням мобільних засобів пробовідбору і аналізу забруднень безпосередньо на місці вимірювання;
- лабораторні – засновані на дослідженні відібраних проб в умовах аналітичної (екоаналітичної) лабораторії.

2. Дистанційні – дозволяють контролювати забруднення на значних відстанях від місця вимірювання.

Необхідно відзначити, що, незважаючи на очевидні, на перший погляд переваги дистанційних та експресних методів, переважна більшість завдань контролю забруднення природного середовища вирішується за допомогою аналітичних методів, заснованих на відборі проб і дослідження їх в лабораторних умовах.

Як відомо, аналіз хімічного складу речовини базується на різних принципах детектування атомно-молекулярних, іонних і ін. структурних елементів, способах ідентифікації та інтерпретації аналітичної інформації з видачею даних про компонентно-концентраційний склад з відповідним метрологічним забезпеченням результатів вимірювань.

У цій органічно пов'язаній сукупності методів, способів і засобів дослідження речовини центральне місце займає принцип (метод) детектування, що визначає в кінцевому рахунку потенційні можливості і ефективність всього аналітичного процесу.

Разом з тим, надзвичайно важливими є і такі невід'ємні стадії аналізу складу речовини, як пробовідбір, пробопідготовка, калібрування і

стандартизація, покликані забезпечити представництво проб контрольованого об'єкта, ідентичність умов і єдність вимірювань.

1. Вибір методу вимірювання хімічних параметрів. Особливості визначення ФХМА

При моніторингу стану довкілля зазвичай переслідують мету визначити рівень вмісту небезпечних речовин, встановити хімічний склад середовища, оцінити ефективність природоохоронних заходів чи виявити джерело забруднень.

Навколишнє середовище найбільше забруднюють відходи виробництв, у яких зустрічаються токсичні важкі метали (Hg, As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mn), вміст більшості з них є на рівні 10^{-7} - 10^{-10} %. Значна частка забруднення припадає на леткі та нелеткі органічні речовини, полімерні матеріали. Оскільки для близько 1500 речовин встановлені ГДК, то аналітичний контроль такої величезної кількості речовин здійснювати дуже важко. Тому зараз контроль здійснюють вибірково, з врахуванням специфіки забруднення біосфери, а також можливостей аналітичних лабораторій.

Моніторинг хімічних параметрів об'єктів навколишнього середовища проводять зазвичай контактними методами, які представлені як класичними методами хімічного аналізу, так і сучасними методами інструментального аналізу. Класифікація контактних методів контролю наведена на рис. 1.

Безумовно велика роль відводиться хімічним (титриметричним і гравіметричним) методам аналізу, які часто називають класичними і більш докладно розглядаються в курсі «Аналітична хімія». Їх використовують під час визначення **макроелементів** в об'єктах довкілля. Для визначення **мікрокількостей** речовин в об'єктах довкілля – мікроелементів – найбільш вживаними методами є фізико-хімічні та фізичні методи.

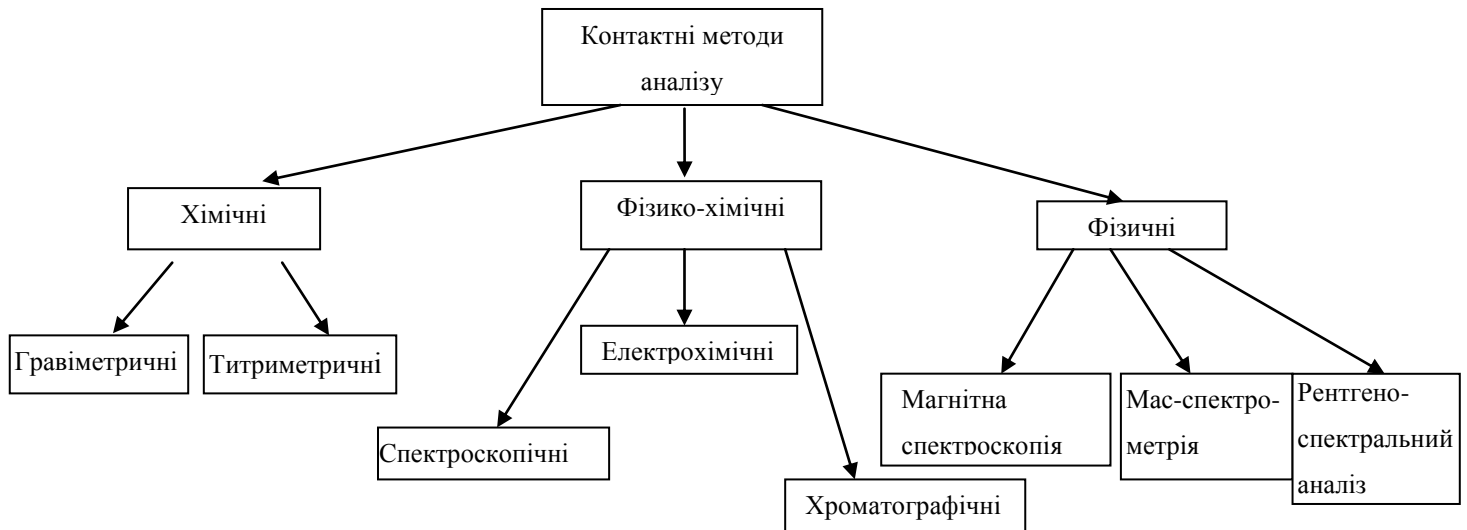


Рис. 1. Структура контактних методів моніторингу НС

Під час вибору оптимального методу аналізу враховують:

- селективність визначення;
- чутливість визначення;
- точність визначення;
- можливість його застосування в широкому інтервалі концентрацій елементів;
- експресність визначення;
- об'єм або масу проби;
- специфіку підготовки проби до аналізу;
- агрегатний стан речовини;
- можливість виконання аналізу в автоматичному режимі;
- вартість аналізу.

Селективність обраного методу впливає на тривалість та точність аналізу. Низька селективність може привести до значних помилок, а іноді навіть до недостовірних результатів аналізу. Цей факт особливо потрібно враховувати під час аналізу об'єктів з невідомим складом матриці або коли матриця містить багато хімічних речовин. Чим більш селективним є обраний метод, тим менше часу витрачається на аналіз, тому що нема потреби у виключенні компонентів, які заважають аналізу, або у відокремленні від них визначуваного інгредієнта. Уникнення допоміжних операцій впливає також на точність аналізу.

Різні фізико-хімічні та фізичні методи характеризуються різною селективністю. Особливо **високоселективними** є методи індуктивно-зв'язаної плазми, атомної абсорбції, полуменевої фотометрії, досить селективні потенціометричні, менш селективні фотометричні методи аналізу.

Наприклад, атомно-абсорбційне визначення важких металів є значно селективніше, ніж фотометричне, в деяких випадках більш точне, а якщо попе-

редньо проводили їх екстракційне концентрування, то екстракт можна вносити безпосередньо в полум'я.

Чутливість повинна бути достатньою для визначення концентрацій токсичних речовин, які є меншими за значення ГДК. Велика чутливість потрібна у випадку дуже малої наважки речовини та малого об'єму розчину або дуже малого вмісту визначуваного інгредієнта. У випадку великої кількості інгредієнта надмірна чутливість не потрібна, а навіть і помилкова.

Точність хімічних методів аналізу, для яких відносна похибка є в межах 0,01-0,5%, вища, ніж фізико-хімічних, похибка для яких становить 1-10%, та фізичних методів з похибкою в межах 2-20%.

Фізичні методи є високочутливими, селективними і експресними та достатньо точними. Вони зручні для автоматизації, але вимагають використання дорогої апаратури та спеціальної підготовки обслуговуючого персоналу.

Особливо велика роль ФХМА в екологічному моніторингу. Найбільше використовуються спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні методи аналізу об'єктів довкілля. Ці сучасні методи аналізу дозволяють досягати необхідних низьких меж виявлення, високої чутливості (до $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л), та вибіркової визначень.

В аналітичному контролі об'єктів довкілля найчастіше використовують такі методи: **УФ- і видиму спектроскопію, ІЧ-спектроскопію, полум'я-емісійну спектрометрію, метод індукційно-зв'язаної плазми, атомну абсорбцію**, люмінесцентні методи (фото- та хемілюмінесценція), **газорідинну хроматографію, рідинну хроматографію**, іонообмінну хроматографію, **потенціометрію, вольтамперометрію**, кулонометрію, кінетичні методи, **радіометричний аналіз**.

Особливості визначення ФХМА. Питома вага фізико-хімічних методів аналізу невпинно зростає. Цьому сприяє також створення переносної оптичної та електрохімічної апаратури з автоматичним електроживленням, яку можна використовувати безпосередньо на місці відбору проби. Це стосується аналізу природних вод, хімічний склад яких може змінюватися в процесі транспортування та зберігання внаслідок протікання різноманітних біологічних та фізико-хімічних процесів. Наприклад, визначити концентрацію розчиненого кисню та компонентів карбонатної системи, а також рН та окисного потенціалу (E_h) води обов'язково треба на місці відбору проби, з урахуванням її температури, тому що ці показники досить лабільні і їх практично неможливо стабілізувати консервуванням проби.

Для правильного визначення вмісту забруднювачів важливо правильно провести відбір проби, забезпечивши сталість хімічного складу зразка, отримати зручну для аналізу форму речовини – розчин або сухий залишок.

Перед виконанням аналізу фізико-хімічним методом у розчиненій пробі в більшості випадків руйнують комплекси важких металів з гумусовими речовинами та інші комплекси дією концентрованої HNO_3 у присутності H_2O_2 . Так не лише розкладаються комплекси, а й руйнуються природні органічні речовини. Часто перед початком визначення усувають вплив макроелементів, маскуючи їх відповідними комплексоутворювачами. У випадку застосування неселективних реакцій заважаючі іони також маскують. Якщо вміст мікроелементів надто малий і це не дозволяє проводити пряме визначення, то застосовують різноманітні методи концентрування: екстракція, сорбція, осадження і співосадження, електроліз та електрофорез, відгонка летких речовин, фізичні методи концентрування – центрифугування, фільтрація, виморожування, випаровування, гель-хроматографія.

Після концентрування аналізовані речовини переводять у водні розчини і приступають безпосередньо до аналізу. **Різні форми**, у вигляді яких можуть існувати компоненти, що визначаються, по-різному можуть відобразитись на результатах аналізу. Такий вплив має місце при спектрофотометричних, люмінесцентних, електрохімічних та кінетичних методах аналізу.

Під час вибору методу аналізу потрібно також враховувати вартість проведення аналізу. Необхідно відмітити, що вартість комплексного аналізу питної води в економічно розвинутих країнах становить близько 1100 доларів США.

Зважаючи на важливість цієї проблеми, багато фірм насичують ринок приладами простими і складними, спеціально пристосованими для вирішення завдань моніторингу різних об'єктів.

2. Коротка характеристика і застосування основних методів вимірювання хімічних параметрів об'єктів довкілля

Акцентуємо увагу на найбільш ефективних і найпоширеніших методах аналізу. Теоретичні основи цих методів аналізу описані у відповідній літературі з аналітичної хімії та фізичних методів дослідження. Ми згадаємо фізико-хімічну суть методу і застосування у моніторингу хімічних параметрів.

2.1. Застосування спектроскопічних методів аналізу.

Спектроскопічні методи ґрунтуються на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням.

Спектроскопію можна класифікувати:

1. За характером взаємодії випромінювання з речовиною спектроскопію ділять на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і відбивання (спектроскопія відбивання). Сюди відносять також методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання.

2. За досліджуваними об'єктами спектроскопію найчастіше поділяють на атомну і молекулярну.

3. За способом реєстрації спектру методи ділять на візуальні, фотографічні та фотоелектричні. Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока, та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. У фотографічних методах для реєстрації аналітичного сигналу використовують фотохімічні реакції (фотографію).

Ці методи набули найбільшого поширення як в якості засобів лабораторного аналізу, так і в системах дистанційного зондування і експрес-контролю забруднення.

Дистанційні методи, які ґрунтуються, наприклад, на використанні лазерного випромінювання, застосовуються для контролю складу і концентрації газоподібних забруднень, масової концентрації і функцій розподілу аерозольних (пилових) частинок в атмосфері, забруднень водної поверхні, снігового покриву. Апаратура контролю може бути встановлена на борту аерокосмічних систем (супутників, літаків, вертольотів), в салоні автомобіля. Перспективи лазерно-спектроскопічних методів дистанційного зондування важко переоцінити, враховуючи, що вже в даний час ці методи використовуються в системах глобального і регіонального екологічного моніторингу. Досить багато прикладів їх застосування в якості постів (станцій) контролю в великих містах і промислових центрах для дослідження динаміки забруднень, викидів потужних стаціонарних джерел, автотранспорту. Однак, використання лазерних методів в системах екологічного моніторингу поки обмежене відсутністю серійної апаратури, доступної для рутинних аналізів.

До групи експресних методів можна віднести газоаналітичні методи для контролю основних газових компонентів атмосфери, неорганічних газових забруднень (CO , CO_2 , SO_2 , NO , NO_2), озону, парів ртуті і ін., що базуються на реєстрації спектрів випромінювання, поглинання або флюоресценції (хемолюмінісценції) в широкому оптичному діапазоні. Приладами-газоаналізаторами комплектуються стаціонарні та пересувні пости контролю, а також мобільні лабораторії.

Однак, як уже зазначалося, переважна більшість завдань контролю забруднень, відібраних на різні сорбенти, фільтри і поглиначі, вирішується в

умовах стаціонарних лабораторій аналітичного та екологічного профілю, причому основний тягар проблем визначення елементного складу забруднень забезпечується застосуванням спектроскопічних методів в спектральному діапазоні від 200 до 800 нм.

2.1.1. Молекулярно-абсорбційні методи аналізу ґрунтуються на поглинанні електромагнітного випромінювання оптичного діапазону (видимого, УФ- і ІФ-випромінювання, $10\text{-}25\cdot 10^3$ нм) молекулами і складними йонами досліджуваної речовини.

В залежності від енергії поглинутих фотонів розрізняють молекулярну абсорбційну спектроскопію у:

- видимій області – фотоколориметрія,
- ультрафіолетовій і видимій областях – спектрофотометрія (традиційна назва),
- інфрачервоній області – ІЧ-спектроскопія.

Часто ці об'єднують в групу, яку називають **фотометричними методами аналізу**.

В основі фотометричних методів аналізу – об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера – основний закон світлопоглинання.

Найменша концентрація, яку можна визначити, становить $C = 1\cdot 10^{-6}$ моль/л. Чим вужча смуга поглинання речовини в електронному спектрі, тим більш селективне визначення, а чим більша інтенсивність поглинання, тим чутливіший метод. Точність фотометричних методів залежить від особливостей реакції, приладів та ін., відносна похибка становить приблизно 1-2%.

Фотометричні методи аналізу дозволяють визначати вміст майже всіх елементів у повітрі, воді та ґрунті. Найчастіше їх застосовують для визначення неорганічних речовин у довкіллі: важких металів, нітратів, фосфатів, амонійного азоту і т.д. Серед органічних речовин цим методом визначають ПАР, леткі феноли, формальдегід, кетони, органічні аміни, сульфуровмісні сполуки, пестициди.

На жаль, іноді чутливість та селективність цих методів недостатня. Тому часто перед визначенням інгредієнта проводять концентрування проби і відділення визначуваного елемента від йонів, які заважають.

Поступово фотометричний метод витісняється більш точними абсорбційними методами аналізу, такими як атомна абсорбція, атомно-емісійний аналіз з використанням аргонної плазми і ін.

2.1.2. Фотолюмінесцентний метод аналізу заснований на збудженні електронних спектрів випускання молекул визначуваних речовини при

зовнішньому УФ-опроміненні та вимірюванні інтенсивності їх фотолюмінесценції. У порівнянні з методом абсорбційної спектроскопії люмінесцентний метод характеризується більш широким динамічним діапазоном концентрацій, що досягає трьох порядків (10^{-7} - 10^{-4} М).

Люмінесценція – один з найбільш чутливих методів аналізу – застосовується для визначення слідових кількостей елементів. На відміну від спектрофотометрії, де вимірюють різницю двох сигналів (I_0 і I), в люмінесценції вимірюють сам сигнал, і межа виявлення залежить від інтенсивності джерела та чутливості детектора. Селективність люмінесцентного аналізу можна підвищити, варіюючи експериментальні умови (довжину хвилі збудження та реєстрації сигналу, хімічні параметри, наприклад рН розчину, температуру і т.д.).

Люмінесценцію широко застосовують для визначення органічних речовин (наприклад, вітаміни, ліки, наркотики). В неорганічному аналізі люмінесцентний аналіз використовують в основному для визначення рідкоземельних елементів, а також малих кількостей домішок в напівпровідникових матеріалах.

2.1.3. Застосування методів атомної спектроскопії: атомно-абсорбційної спектроскопії, полуменевої спектрофотометрії та індуктивно-зв'язаної плазми

На сьогоднішній день для визначення металів та низки неметалів у різноманітних об'єктах довкілля часто використовують методи атомно-абсорбційної, полуменево-емісійної спектрофотометрії та індуктивно-зв'язаної плазми. Атомна абсорбція і, особливо, індуктивно-зв'язана плазма є найселективнішими методами для визначення важких металів.

Відмінність методів **емісійної та атомно-абсорбційної спектроскопії** у тому, що в першому методі атоми металів у джерелі високої енергії легко збуджуються, а після повернення електрона на основний рівень випромінюють квант енергії певної частоти. У другому методі незбуджені атоми поглинають характеристичне випромінювання, одержане з джерела монохроматичного випромінювання, найчастіше з катодної лампи, в результаті чого інтенсивність падаючого випромінювання послаблюється. Поглинута енергія в основному витрачається на тепловий рух частинок.

У методах **емісійної спектрофотометрії** джерелом атомізації речовини є полум'я горіння газів завдяки простоті його отримання, доступності і низькій вартості. До переваг полум'я над іншими джерелами атомізації можна віднести добру відтворюваність результатів аналізу.

Чутливість методу коливається в межах 0,01-10 мкг/мл для різних елементів. Методи полуменевої фотометрії при дуже малому вмісті інгредієнта іноді комбінують з методами концентрування. Точність методу (0,5-5%) близька до точності інших фізико-хімічних методів.

Емісійний полум'яно-фотометричний аналіз широко застосовують при агрохімічних і ґрунтових дослідженнях, у хімічній промисловості, біології, медицині. У агрохімічній службі метод використовують головним чином для визначення вмісту лужних (калію, натрію), а також лужноземельних металів (магнію, кальцію, стронцію, барію), рідше деяких інших (марганцю, міді). Хоча лужно-земельні метали краще визначати атомно-абсорбційно (в цьому методі вища чутливість і селективність).

Атомно-абсорбційний метод утвердився як один з найбільш ефективних сучасних аналітичних методів, що відрізняється високою вибірковістю, чутливістю і швидкістю виконання. Ним можна визначати більшість важких металів при вмісті 10^{-4} - 10^{-5} г/л, причому немає потреби у відокремленні йонів, бо можливо провести визначення декількох елементів з одного розчину за єдиною методикою.

Використовують полуменеві атомно-абсорбційні методи і атомно-абсорбційні з електротермічними атомізаторами. У порівнянні з полуменевими атомізаторам, електротермічні атомізатори мають низку переваг: низькі межі виявлення (до $10^{-12}\%$), малий об'єм розчину (1-10 мкл); нема потреби працювати з вибухонебезпечними газами. Однак недоліками є здатність електротермічних аналізаторів "засмічуватись" – проблематичним є визначення малих концентрацій після великих.

Чутливість методу коливається в межах 0,01-10 мкг/мл для різних елементів. При неполуменовій атомізації чутливість зростає на 2-3 порядки.

Атомно-абсорбційна спектроскопія знаходить застосування в аналізі природних вод, а також промислових стічних вод на вміст слідів металів, при вивченні забруднення ґрунтів важкими металами.

Можливість використання атомно-абсорбційної спектроскопії для визначення більшості елементів періодичної системи, висока селективність і чутливість, точність і швидкість вимірювань, а також доступність автоматизації визначень сприяли широкому застосуванню цього методу не тільки в металургійній, гірничій та хімічній промисловості (де традиційно застосовується інструментальний аналіз), а й в мало освоєних аналітиками областях, в сільському господарстві, екологічних дослідженнях, харчовій промисловості, біохімії та медицині.

За період з моменту впровадження методу (середина минулого століття) до 1970 року людство отримало більше 250 мільйонів доларів прибутку від

використання атомно-абсорбційного аналізу – за рахунок прискорення аналітичних визначень, зменшення витрат праці і витрати реактивів при підготовці проб.

Методи індуктивно-зв'язаної плазми мають дуже хороші аналітичні характеристики:

- визначення всіх елементів, навіть зв'язаних у термостійкі сполуки;
- можливість експресно якісно та кількісно одночасно визначати більше як 20-30 хімічних елементів;
- межі виявлення низькі і становлять 10^{-1} - 10^{-4} мг/л дл атомно-емісійного аналізу;
- висока відтворюваність та точність, похибка визначення 1%;
- вдосконалення конструкції введення проб у сучасних приладах забезпечує аналіз проб в будь-якому агрегатному стані: твердому, рідкому та газоподібному;
- можливість автоматизації процесу.

Плазма, яка є джерелом одержання спектру – потік нагрітого до високої температури інертного газу (He, Ar) в електричній дузі високої потужності або високочастотній індукційній котушці, в якому дуже висока концентрація електронів (до 10^{15} см³).

Головний недолік методів індуктивно-зв'язаної плазми – великі вартість обладнання та затрати чистого аргону (один балон на день).

2.1.4. Воістину унікальними можливостями дослідження складу речовини володіють методи **мас-спектрометрії**. У цих методах іони досліджуваної речовини (стабільних і радіоактивних ізотопів елементів) поділяються за масою в електричному та магнітному полі і далі реєструються відповідною детектуючою системою. За допомогою мас-спектрометричних методів вивчається ізотопний, елементарний, молекулярний склад речовин.

Останнім часом поряд з іскровим розрядом в якості джерела іонізації використовується лазер, індуктивно-зв'язаний розряд, бомбардування пучком іонів і ін. Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою на 2-3 порядки чутливіша, що дозволяє одночасно визначати слідові кількості елементів на фоні мікроелементів.

Особливе місце в системі моніторингу забруднень природного середовища речовинами органічного походження, зокрема, суперекотоксикантами (бенз(а) пірен, діоксини, фурану), займає метод хромато-мас-спетрометрії. В даний час завдяки удосконалення способів відбору і пробопідготовки, а також використанню мас-спектрометрів з високою роздільною здатністю межі

виявлення, наприклад діоксинів в об'єктах природного середовища складають 10^{-13} - 10^{-15} г.

В даний час ці методи міцно увійшли в практику аналітичних і екоаналітичних лабораторій, відтіснивши цілий ряд відомих методів, при цьому успішно справляючись з вирішенням завдань рутинного і дослідницького характеру.

2.2. Застосування електрохімічних методів.

Група електрохімічних методів ґрунтується на вимірюванні електричних властивостей досліджуваної системи (електричної провідності, потенціалу, сили струму) і включає методи кондуктометрії, потенціометрії, вольтамперометрії, кулонометрії, електрогравіметрії. Ці методи вирізняє простота, доступність, експресність та можливість автоматизації процесів вимірювань.

Електрохімічні методи в останні роки пережили своєрідне «відродження» і сьогодні знаходять практично повсюдне застосування для контролю великої групи органічних і неорганічних речовин в різних природних об'єктах.

Багато з цих методів вдається автоматизувати, що також дуже зручно. У зв'язку з цим слід згадати про досягнення в області створення малогабаритної, переносної апаратури, датчиком в яких служать сенсори – тверді електроліти.

В аналізі вод і витяжок зручно використовувати потенціометричні методи із застосуванням іонселективних електродів. Методами вольтамперометрії можна визначати низку речовин з одного розчину, а інверсійною вольтамперометрією додатково досягати концентрування.

2.2.1. Застосування кондуктометричного методу аналізу.

Метод кондуктометрії ґрунтується на здатності розчинів електролітів проводити електричний струм. В аналізі використовують як метод прямої кондуктометрії, так і кондуктометричне титрування. Вони характеризуються високою експресністю, придатні для автоматичного контролю. Недоліком є низька селективність, оскільки за електропровідністю можна оцінити наявність та загальний вміст електролітів. Пряма кондуктометрія має похибку 1-2%, при термостатуванні комірки її можна знизити до 0,2%. Похибка титрування більша і становить 2-3%.

Метод кондуктометрії застосовують для контролю вмісту електролітів у технологічній воді та воді в очисних установках, в стічній воді, у поверхневій воді; оцінюють якість дистильованої і очищеної води, молока, напоїв, харчових продуктів.

Кондуктометричним методом при аналізі повітря в газоаналізаторах визначають галогеніди, оксиди, сульфуровмісні сполуки, однак чутливість невисока – 20-50 мг/л.

2.2.2. Застосування кулонометричного методу аналізу.

Кулонометричний метод ґрунтується на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу і вимірюють кількість витраченої на електрохімічне перетворення електрики.

Кулонометричним методом можна визначати невелику кількість речовини з високою точністю (похибка 0,1-0,05%). Це високо селективний метод. Вибірковість його зумовлена вибором величини потенціалу електрода і підтримуванням його постійного значення.

Визначають леткі і нестійкі речовини (хлор, бром, йони Cr^{2+} , Cu^+), низку токсичних елементів (As, Sb, Bi, Cd, Cu), важкі метали, галогеніди, сульфідиди, йодидиди, органічні сполуки – феноли, анілін, аскорбінову кислоту.

Кулонометричний метод іноді застосовують у газоаналізаторах такі газоаналізатори дуже ефективні, дозволяють визначати SO_2 , Cl_2 , HCl , O_3 , HCN . Однак у них часто треба змінювати електроліт.

2.2.3. Застосування вольтамперометричних методів (полярографії).

Вольтамперометричними називають методи аналізу, засновані на реєстрації та вивченні залежності струму, що протікає через електролітичну комірку, від зовнішньої накладеної напруги. В методах використовуються поляризаційні криві, одержані з допомогою малого електроду, що легко поляризується і занурений в аналізований розчин.

Вольтамперометричним методом можна визначати практично всі катіони металів, багато аніонів, неорганічні і органічні речовини, здатні до електрохімічного окиснення або відновлення. Полярографічним методом можна визначити у природних об'єктах 36 елементів, причому як один, так і декілька з розчину, що є перевагою процесу. Оптимальний інтервал концентрацій для кількісного визначення – 10^{-2} - 10^{-4} , що є недоліком методу. Чутливість методу нижча, ніж у фотометрії, відносна похибка складає 2-5%. Перед визначенням мікроелементів часто застосовують концентрування розчину.

Визначають методом важкі метали, органічні речовини: альдегіди, нітрати нітрозосполуки, пероксидиди, аніони.

Для визначення дуже малих кількостей речовин у розчині (до 10^{-9} М) використовують різновид вольтамперометрії – інверсійну вольтамперометрію – ґрунтується на електролітичному виділенні речовини з розчину, а потім, при

зміні потенціалу на протилежний, на розчиненні речовини з поверхні електрода і переходу знову в розчин. У процесі визначення відбувається концентрування речовини.

2.2.4. Застосування потенціометричних методів.

Потенціометричні методи ґрунтуються на вимірюванні ЕРС. Визначення з іонселективними електродами в прямій потенціометрії – це селективний метод, що дозволяє слідкувати за одним йоном, наприклад, у стічній чи природній воді. До найбільш поширених іонів, що визначаються за допомогою ІСЕ, відносяться іони натрію, кальцію, калію, фторид-, хлорид-, нітрит- і сульфід-іони. ІСЕ дозволяють також визначати концентрації розчинених газів, наприклад аміаку, оксидів азоту та діоксиду вуглецю.

Перевага методу – визначення можна проводити у забарвленій, каламутній воді із завислими частинками в присутності білкових речовин. До недоліків іонселективних електродів належить їхня низька точність і чутливість, а також вплив рН розчину на визначення.

Іонометрія відрізняється від інших фізико-хімічних методів насамперед простотою методик, а необхідні вимірювальні прилади відносяться до числа найбільш дешевих. ІСЕ виготовляють серійно, вони прості в експлуатації, не потрібно спеціальних умов для їх зберігання. Підготовка до визначення і власневизначення займають порівняно мало часу. Іонометричні вимірювання завдяки наявним портативним варіантам ІСЕ і спеціальним іономірам можна проводити не тільки в лабораторії, а й безпосередньо в цеху, на заводській майданчику.

Коло визначуваних іонів може бути значно розширене, якщо використовувати непрямі методи: наприклад, алюміній, марганець, нікель і сульфат можна визначати титриметрично. Потенціометричне титрування дає можливість легко автоматизувати процес титрування і на цій основі розроблено низку автоматичних титраторів. Вони зручні під час проведення численних серійних аналізів.

2.3. Застосування хроматографічних методів

Хроматографічні методи ґрунтуються на вибіркового поглинанні окремих компонентів аналізованої суміші різними сорбентами в динамічних умовах. Відомо, що в даний час за допомогою хроматографії виконується близько 60% всіх аналізів. Сюди входять методи газової і газорідної хроматографії, рідинної розподільної, тонкошарової, йонообмінної і інших видів хроматографії.

Ці методи широко використовуються в лабораторіях екологічного контролю, як самостійно (газорідина, високоефективна рідина, іонна), так і в поєднанні з іншими методами, зокрема, з мас-спектрометрією.

Найширше застосування одержали газова хроматографія і ВЕРХ. Для аналізу органічних речовин дістала газова хроматографія (газоадсорбційна і газорідинно-розподільна). За її допомогою виконується біля 50 % всіх хроматографічних аналізів. Застосовують різні детектори – пристрої, з допомогою яких визначають концентрацію компонента в елюаті –, усього більше як 50 типів.

Області використання газової та рідинної хроматографії суттєво відрізняються. У цілому, ГХ використовують для розділення і аналізу летких органічних речовин, а РХ – для нелетких рідин та твердих речовин. Методами РХ визначають жири, вуглеводи, амінокислоти, сахари, вітаміни, органічні кислоти.

Інтенсивно розвивається комп'ютерна хроматографія, в якій вибір умов розділення речовин здійснюється з використанням сучасних засобів обчислювальної техніки і тим самим досягається більш високий рівень контролю з можливістю автоматизації вимірювань.

Звісно ж необхідно коротко згадати про можливості і ряду **інших високоефективних методів**. Зокрема, досить представницька група фізичних методів дослідження складу речовини, що стрімко розвивається протягом останніх двох десятиліть, заснована на реєстрації вторинних ефектів при взаємодії різного роду випромінювань з поверхнею твердого тіла. Вони особливо ефективні для контролю проби забруднень локалізованих у вигляді тонкого шару, причому багатомірна інформація, що одержується при цьому, унікальна і недосяжна традиційними методами аналітичної хімії.

З числа цих методів для контролю елементарного складу найбільш інформативною є вторинно-іонна мас-спектрометрія, локальний рентгеноспектральний мікроаналіз, електронна оже-спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, що забезпечують виявлення практично всіх елементів Періодичної системи з високою чутливістю.

3. Експрес-методи в моніторингу хімічних параметрів

Експресне виконання аналізу вимагає розв'язання цілої низки аналітичних завдань із застосуванням складних та дорогих приладів. Розробка портативних пристроїв і простих методик, результати аналізу яких співвимірні з результатами, виконаними в аналітичній лабораторії, дають можливість швидко

виконувати аналіз на місці відбору проби. Такими можливостями володіють сучасні тест-системи.

Створено багато тест-систем різного типу і різного призначення. **Загальний принцип усіх хімічних тест-методів** — використання селективних і чутливих аналітичних реакцій у формах, що забезпечують одержання ефекту, який можна спостерігати візуально або легко вимірити за параметрами забарвленої зони (довжина поширення зони, площа, інтенсивність забарвлення). Тест-методами зручно оцінювати приблизний вміст інгредієнта з метою правильної тактики подальшого виконання аналізу, особливо вони придатні в контролі за межами лабораторії (on-site). Часто аналіз в лабораторії не дає позитивного результату, якщо під час транспортування чи зберігання змінюється форма існування інгредієнта.

Тест-засоби – компактні та легкі, переважно дешеві пристрої для аналізу, набори окремих пристроїв. Тест-засоби мають вигляд індикаторних паперів, індикаторних порошків у трубках, порошків, спресованих в таблетки, розфасованих розчинів. Для отримання ефекту хімічної реакції має значення як природа реагенту, так і природа носія.

Виконання **тест-аналізу** не вимагає довготривалої підготовки проби, спеціального лабораторного обладнання, складної обробки результатів аналізу. Часто застосовують автономні засоби одноразового використання.

Реакції в тест-аналізі повинні бути селективними, настільки чутливими, щоб ними можна було виявити інгредієнт з вмістом, меншим за ГДК. Крім того, при застосуванні кольорових реакцій забарвлення повинно бути контрастним і утворюватися швидко, а самі реагенти при зберіганні не повинні змінювати свого складу.

За природою процесів тест-методи поділяються на фізичні (рідко вживані), хімічні, біохімічні (перевірка дії ферментів), біологічні (з використанням мікроорганізмів).

У методі хімічного тестування застосовують такі основні типи реакцій: кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення, різноманітні реакції між органічними речовинами. Для аналізу біологічних об'єктів застосовують реакції за участю ферментів.

Галузі, в яких використовують тест-методи контролю:

- контроль об'єктів довкілля та визначення загальних показників і окремих інгредієнтів у водах, ґрунтових витяжках, повітрі, причому в польових умовах; швидкий аналіз ґрунтів на величину рН, на вміст нітрогену, фосфору, калію;
- експрес-аналіз в польових умовах геологами;
- експрес-контроль технологічних процесів;
- виявлення метану в шахтах, витоків природного газу з газопроводу;

- контроль за якістю харчових продуктів та напоїв з метою виявлення токсичних речовин, контроль продуктів на ринках;
- оперативний аналіз води, в тому числі питної, безпосередньо споживачем;
- аналіз у медицині біологічних об'єктів, дослідження у домашніх умовах крові, сечі, поту. Тест-засоби аналізу можна використовувати для дозування, наприклад, інсуліну для хворих діабетом.
- аналіз повітря на виробництві та на вулицях міста;
- перевірка повітря, яке видихає водій, на вміст алкоголю;
- контроль за витоком газів у промисловості, виявлення та визначення CO та вуглеводнів у автомобільних відхідних газах;
- аналіз речовин у криміналістиці, у військовій галузі, у митному та пограничному контролі (виявлення наркотиків, алкоголю в повітрі, яке видихає людина, виявлення вибухових та отруйних речовин).

Уперше тест-методи були застосовані ще в Римській імперії. Папірус насичували екстрактом дубильних речовин з горішків. Коли його занурювали в оцет, то поява чорного забарвлення вказувала на наявність в оцті солі феруму, а зеленого – солі купруму. Вчений Р.Бойль у 17 сторіччі використовував екстракти різних квітів для виявлення кислот та лугів у розчині, а вчений Льюїс у 1767 р. одержав лакмус. Це були перші індикатори. Використовували також проби на виявлення вмісту золота у сплавах.

Під час виконання аналізу проби, які показали позитивний результат на визначуваний інгредієнт, відділяють від тих проб, вміст інгредієнта в яких не перевищений. Зразки, у яких виявлено перевищення вмісту даного інгредієнта, передають у лабораторію для подальшого більш прецизійного встановлення його вмісту на універсальному лабораторному обладнанні за допомогою різних вимірювальних приладів (в основному хроматографів, спектрофотометрів, спектрометрів, спектрографів і т.д.). Як виняток, точне кількісне визначення можна провести автоматичними газоаналізаторам.

Перевага тест-методів у тому, що аналіз виконується з реальним об'єктом в реальних умовах. У випадку, якщо відбувся викид небезпечного газу, то без додаткової затрати часу на транспортування в лабораторію і виконання аналізу, можна оцінити величину забруднення і вжити термінових заходів.

Багато тест-методів не є універсальними, а лише призначені для застосування під час контролю конкретного об'єкту.

Відтворюваність результатів для кольорових реакцій може мати похибку 10-50%, отже, визначення є напівкількісним.

Однак експрес-аналіз на місці може бути виконаний **не лише індикаторними засобами**, а й з використанням спеціально сконструйованих

портативних аналітичних апаратів. Вони повинні бути стійкими до пилу, до вібрації, мати автономне живлення. Це пересувні апарати, якими можна з високою точністю виконати аналіз. Часто такими апаратами є хроматографи.

На жаль, портативні переносні варіанти зазначених приладів, з якими можна було б також ефективно працювати «в полі», як і в лабораторії, зустрічаються поки що досить рідко. При цьому окремі зразки таких приладів зазвичай поступаються своїм великогабаритним лабораторним «побратимам» як за чутливістю, так і за іншими найважливішими характеристиками.

5. Автоматизовані методи моніторингу довкілля.

Із розвитком методів аналізу, особливо в області моніторингу довкілля і медицини, в розпорядженні хіміків-аналітиків з'являються все нові технічні засоби і можливості. Аналітику часто приходится аналізувати велику кількість проб і обробляти великі об'єми даних. Зараз доступні засоби, які дозволяють автоматично виконати більшість або навіть всі стадії аналізу, значно збільшуючи продуктивність лабораторії.

В автоматизованих методах контролю застосовують різні фізико-хімічні методи.

Для обробки даних доцільно використовувати комп'ютери; комп'ютери можуть також бути безпосередньо зв'язати з аналітичними приладами.

Проведення хімічного аналізу полягає у виконанні серії операцій, більшість з яких, а іноді й усі можна автоматизувати. Автоматично можна вводити аліквоти розчину та реагент в аналізатор, відбирати проби повітря чи води. Можна також в автоматичному режимі проводити визначення, фіксуючи аналітичний сигнал.

Існують два види автоматизованого обладнання.

Автоматичні пристрої виконують **окремі** операції аналізу, найчастіше виміри. Так, автоматичний титратор виконає зупинку титрування в кінцевій точці титрування (за допомогою механічних або електричних пристроїв) на основ сигналу датчика про зміну властивостей розчину.

Автоматизовані пристрої контролюють і регулюють **весь** хід процесу без втручання людини. Вони здійснюють це за допомогою механічних і електронних пристроїв, які керуються за рахунок сигналів зворотних зв'язків, що надходять від датчиків. Автоматизований титратор може, наприклад, підтримувати задане значення рН розчину, подаючи в нього кислоту або луг в тих випадках, коли зміна рН реєструється електродом.

Автоматизовані пристрої широко використовуються в системах виробничого контролю, а автоматичні пристрої (різного ступеня складності) – головним чином в аналітичних лабораторіях для виконання аналізів. При цьому

останні можуть виконувати всі стадії аналізу, починаючи від відбору проби і закінчуючи вимірюванням сигналу, обробкою і відображенням результатів.

Під час проведення аналізу в неперервному автоматичному режимі важливою характеристикою методу є інтервал визначуваних концентрацій речовин. Широкий інтервал визначуваних концентрацій особливо бажаний під час неперервного аналітичного контролю стічних вод та повітря виробничих приміщень.

Автоматизований контроль має низку **переваг**:

- можна контролювати перебіг реакції в часі та покращити характеристики реакції, якщо процес оборотний

- можна вимірювати нестабільний параметр, наприклад, проводити визначення фотометричними методами тоді, коли забарвлення продукту недостатньо стабільне. Автоматичні пристрої з контрольованою послідовністю реакції дають відтворювані результати для тих реакцій, які не протікають до кінця, за умови такої самої підготовки стандартних зразків.

- у випадку токсичних та нестійких речовин зразки можна аналізувати автоматично у замкнених системах.

- більша пропускна здатність аналізаторів дозволяє прискорити аналіз та аналізувати більшу кількість зразків.

Недоліками автоматизованого аналізу є те, що:

- автоматизовані методи можна застосувати до зразків, подібних за складом;

- можна застосувати автоматизований контроль до тих зразків, зміна складу яких не вимагає зміни методики визначення.

Аналізатор для автоматичного контролю складається з декількох блоків: пристрою для відбору проб, насоса-дозатора, змішувача, пристрою для вимірювання сигналу, пристрою для реєстрації.

Виконують автоматизований аналіз **дискретним** або **неперервним** методом.

Неперервним методом зразки подають насосом, перетворюючи у неперервний потік, а необхідні реагенти додають за принципом змішування потоків. Проби та реагенти змішують у попередньо визначених пропорціях. Часто одночасно з потоками проби та реагентів пропускають потік газу чи повітря для кращого перемішування. Однак, пухирці повітря слід відділити від проби перед детектуванням. Тому краще пробу та реагенти пропускати через дуже вузькі трубки діаметром 0,5 мм без додавання повітря.

Колектор – пристрій, яким подається проба. Він може мати вигляд диска з закріпленими чашечками з пробами. Диск рівномірно обертається і тоді проба з

чашечки потрапляє у трубку дозатора. Колектором може бути шприц, яким вводять пробу в імпульсному режимі.

Насос-дозатор має декілька каналів – трубок, по яких поступають проби та реагенти. При серійних аналізах реагенти подають неперервно, а проби – через рівні відрізки часу.

Змішувач виконаний у вигляді спіралей різної довжини. Для реакцій, швидкість яких невелика, спіраль повинна бути трохи довшою, щоб сповільнити потік проби. У **проточній кюветі** відбувається взаємодія, яка супроводжується певним аналітичним сигналом.

Детектор дає можливість за фізико-хімічними параметрами системи на виході з аналізатора встановити присутність певної речовини. Механізм визначення речовин детекторами є різний, описаний нижче.

Комп'ютер або **самописець** фіксує одержаний аналітичний сигнал. Реєструють звичайно **різницю** сигналу продукту взаємодії реагенту з речовиною проби та у сліпій пробі. Зразок після вимірювання потрапляє у відходи.

Крім зазначених блоків, автоматичний аналізатор може мати також інші блоки: для концентрування, для фільтрування великих частинок, нагрівач у випадку хроматографічного визначення. Найскладнішим для автоматизації є блок підготовки проби до аналізу.

Автоматично аналізують відразу декілька зразків. У неперервному режимі зразки пропускають через прилад з **високою швидкістю** (наприклад, 100-300 замірів оптичної густини за 1 год). Індивідуальність зразків при цьому втрачається, так як аналіз відбувається у потоці. Крім того, зразки можуть між собою взаємодіяти і це призводить до накладання сигналів, що є недоліком методу.

Для визначення концентрації інгредієнта в досліджуваних пробах у систему вводять серію стандартних розчинів і реєструють величини аналітичного сигналу, після чого будують градуирований графік. За графіком обчислюють концентрацію визначуваного інгредієнта.

Дискретним методом кожен зразок в окремому приймачі піддають всім етапам аналізу: розбавлення, змішування, введення у пристрій дозатором, і, таким чином, аналізують окремо. При цьому виключена можливість накладання аналітичних сигналів і забруднення зразків. Прикладом дискретного автоматичного аналізу може бути титрування з автоматичним відбором проби, автоматичною подачею буферного розчину та індикатора, автоматичним титруванням при неперервному перемішуванні розчину, автоматичним фіксуванням аналітичного сигналу.

6. Автоматичний контроль об'єктів довкілля

Важливий випадок автоматичного аналізу – контроль виробничих процесів, який можна здійснювати в реальному часі (в режимі on-line). При цьому аналітична інформація безперервно поступає в системи контролю, які підтримують параметри виробничого процесу в межах заданих умов.

Використання простих пристроїв, які дають можливість швидко і чітко оцінити ефект хімічної взаємодії, дає можливість виявити перевищення вмісту цього інгредієнта і запобігти забрудненню. Це завдання автоматичного контролю.

Автоматичний контроль надзвичайно необхідний на виробництві, якщо перевищення вмісту забруднювачів може стати причиною отруєння працівників або може накопичитися вибухонебезпечна кількість речовин. Попередження такого стану можливе, якщо контроль проводиться в автоматичному режимі і якщо аналізатор при перевищенні забруднення подає певний сигнал. Завдання аналізатора – сигналізувати про недопустиме перевищення концентрації забруднювача.

Автоматичні пристрої контролю поділяються на газоаналізатори та газосигналізатори. Спільним для них є швидка реєстрація вмісту забруднювача і обов'язкове подавання сигналу (світлового, звукового) про перевищення вмісту забруднювача у повітрі.

Газоаналізатор – пристрій, за допомогою якого в автоматичному режимі здійснюється вимірювання вмісту одного або декількох компонентів газової суміші.

Газоаналізатор повинен селективно виявляти та визначати певну речовину за наявності інших речовин. Деякі газоаналізатори працюють у неперервному режимі, а деякі є циклічної дії. Газоаналізаторами визначають вміст речовин у діапазоні 0,5-5 ГДК з похибкою $\pm 25\%$.

Газосигналізатор – пристрій, який подає сигнал про досягнення попередньо заданої концентрації визначуваної речовини. Ці пристрої не є високої чутливості і непридатні для виконання аналізу.

Моніторинг повітря можна здійснювати портативними газовизначниками з індикаторними трубками або автоматичними пристроями в безперервному чи періодичному режимі.

Автоматизація виробничих процесів, необхідність неперервного моніторингу довкілля потребують особливих прийомів в аналізі. Для автоматичного визначення також застосовують малогабаритні **сенсори** і інші чутливі елементи – пристрої, що володіють властивостями швидкодіючого первинного перетворювача контрольованого параметра навколишнього

середовища в аналітичний сигнал (зміна забарвлення, перепад електричного струму, напруги або іншого фіксованого показника. Ці завдання успішно вирішують з використанням хімічних сенсорів.

Сенсори – це органи чуття (з лат.), природні аналізатори, які дають змогу людині і тварині орієнтуватися в докiллі. Вони виконують дві функції: сприймають зовнішнє подразнення і передають інформацію в центральну нервову систему.

Хімічні сенсори – це невеликі пристрої, здатні безперервно визначати концентрацію хімічних компонентів у рідинах або газах без фіксації об'єму проби і її підготовки, і перетворювати цю інформацію у режимі реального часу в електричний чи оптичний сигнал (рис.2).

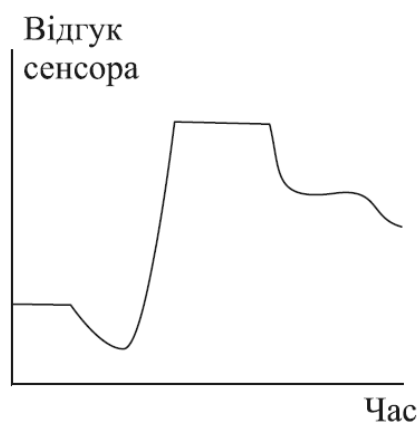


Рис. 2. Графічне відображення відгуку сенсора у реальному часі.

Звичайно, що між природними аналізаторами та хімічними сенсорами є аналогія: вони розпізнають визначувану речовину і реагують на зміну її концентрації. Хімічні сенсори чутливіші від природних аналізаторів.

Залежно від характеру відгуку хімічні сенсори поділяються на різні типи: оптичні, магнітні, електричні, електрохімічні, мас-чутливі тощо. Найчастіше використовують електрохімічні сенсори. Схему функціонування такого сенсора показано на рис. 3.



Рис. 3. Схема роботи електрохімічного сенсора:

1 – чутливий шар детектора, 2 – перетворювач сигналу, 3 – електронний блок

Сенсор складається з детектора, перетворювача сигналу й електронного пристрою для оцінювання результату. Детектор містить чутливий шар, який реагує на наявність визначуваного компонента та зміну його вмісту (первинний відклик), і контактує з фізичним перетворювачем (трансдюсером). Перетворювач реєструє ці зміни, його сигнал передається на електронну систему реєстрації, обробляється і виводиться у вигляді цифрової або графічної інформації про вміст визначуваного компонента або склад об'єкта аналізу. Неможливо створити універсальний перетворювач, кожне практичне завдання потребує свого підходу. Прикладом найпростішого сенсора є іонселективний електрод, для якого чутливим шаром є тверда чи рідка мембрана, а перетворювач ґрунтується на електричному потенціалі, який вимірюється вольтметром.

До типових характеристик сенсорів належать загальноприйняті аналітичні характеристики (чутливість, робочий діапазон концентрацій, селективність, відтворюваність) і специфічні, такі як довготривала стабільність, час відгуку, мініатюрність, механічна стійкість тощо.

За природою взаємодії з досліджуваним об'єктом сенсорні аналізатори поділяються на **пасивні** й **активні**.

Пасивні лише сприймають інформацію про об'єкт, вони можуть бути вмонтовані в системи нагромадження або відображення інформації.

Активні сенсори працюють автономно без операторів, діючи на об'єкт через спеціальні пристрої і автоматично змінюючи його параметри. Такі сенсори використовують для запобігання та ліквідації аварійних ситуацій.

