

## Лекция 5.

2 часа

### Аналитические методы, применяемые в гидрохимии.

#### Оптические методы и приборы, применяемые в гидрохимии.

Оптическими методами и средствами измерения называют такие методы и средства, в основу которых положена зависимость оптических свойств анализируемой среды или свойств проходящего через неё электромагнитного излучения от количества определяемого компонента в анализируемой пробе. В группу оптических методов входят *рефрактометрический, фотометрический, поляриметрический, турбидиметрический, нефелометрический* и *люминесцентный* методы.

К оптическим свойствам анализируемой среды относят: интенсивность окраски, цвет, светопоглощение, светорассеяние, преломление света, вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света, свечение вещества под действием облучения.

Основные узлы оптических приборов – излучатель, кювета с анализируемой пробой и приёмник.

Оптические анализаторы подразделяют на монохроматические, в которых используют излучение с определённой длиной волны, и немонохроматические с широким спектром длин волн излучения, а по спектру излучения – на анализаторы видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной частей спектра.

#### 1. Рефрактометрические методы.

Основаны на зависимости показателя преломления от состава среды. Известно, что при падении светового луча на границу раздела двух сред изменяется направление – преломление его движения. Мерой степени преломления служит показатель преломления, равный отношению скорости света в вакууме к скорости света в веществе.

Показатель преломления зависит от природы, агрегатного состояния вещества, внешних условий (температуры, давления) и длины волны падающего света. Эта зависимость устанавливается экспериментально путём определения показателя преломления для ряда стандартных сред известного состава.

На основе полученных данных вычерчивают калибровочный график в координатах: состав смеси – показатель преломления. По оси составов откладывают содержание одного из компонентов в смеси. По такому графику можно определить показатель преломления смеси неизвестного состава и установить её состав.

Достоинство рефрактометрического метода анализа – простота, точность (до сотых долей процента количества анализируемого вещества), быстрота, возможность проводить анализ при малом количестве вещества (0,05 ÷ 0,5 г) и без отбора пробы.

Рефрактометры используют для количественного анализа различных

бинарных систем: водных растворов веществ, неводных растворов, смесей двух жидкостей. Объектами анализа служат растворы спиртов, сахара, глицерина, кислот, оснований, солей. Такие приборы можно применять и для анализа тройных систем. Однако в этом случае необходимо установление зависимости ещё одного фактора (плотности, температуры кипения, поверхностного натяжения, вязкости и т.д.) от состава смеси.

В основу работы рефрактометров часто положены *спектрометрический* способ измерения показателя преломления и способ *полного внутреннего отражения*.

- Спектрометрический способ заключается в следующем. Показатель преломления определяют по углу наименьшего отклонения светового луча в стеклянной призме (кювете), заполненной анализируемой жидкостью. Кювета состоит из двух частей, в одной из которых находится сравнительная жидкость с известным значением показателя преломления  $n_0$ , а в другой – анализируемая жидкость, значение показателя преломления которой  $n_x$  надо определить. При  $n_0 = n_x$  луч не отклоняется от своего начального направления. При  $n_0 < n_x$  или  $n_0 > n_x$  луч отклоняется в том или ином направлении.

Принципиальная схема автоматического спектрометрического рефрактометра показана на рис. 1.

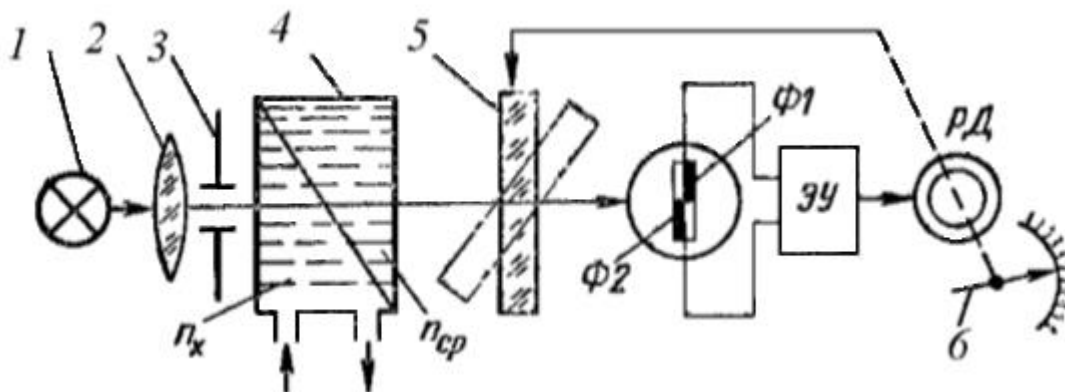


Рис. 1 – Схема автоматического спектрометрического рефрактометра:  
 1 – источник света; 2 – конденсорная линза; 3 – диафрагма; 4 – кювета;  
 5 – компенсационная пластинка; 6 – указатель; ЭУ – электронный усилитель;  
 Д – реверсивный двигатель;  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – фотосопротивления;  
 $n_0$  – показатель преломления сравнительной жидкости;  
 $n_x$  – показатель преломления анализируемой жидкости.

Луч света от источника 1 через линзу 2 и диафрагму 3 попадает в кювету 4. Когда концентрации анализируемого и сравнительного растворов равны, луч света проходит через кювету без отклонения и равномерно освещает оба фотосопротивления  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , при этом сигнал на входе в ЭУ равен нулю. При изменении концентрации анализируемой среды луч света отклоняется, и равенство освещённости фотосопротивлений нарушается тем больше, чем больше отклонение концентрации. Сигнал разбаланса через ЭУ приводит во вращение двигатель РД. РД начинает поворачивать компенсационную пластинку 5 в нужном направлении до установления равенства освещённости фотосопротивлений. Угол поворота, определяемый по указателю 6, является мерой концентрации

раствора. Изменением толщины пластинки 5 изменяют предел измерения прибора.

Рефрактометры с дифференциальными кюветами применяют для анализа прозрачных и полупрозрачных жидкостей.

- Способ полного внутреннего отражения основан на следующем. При прохождении из оптически более плотной среды в менее плотную луч света отражается от границы раздела сред. Угол падения луча может быть подобран так, что отражённый луч будет параллелен границе раздела этих сред. Такой угол называют предельным, а связанное с этим явление – полным внутренним отражением. Для анализа непрозрачных жидкостей используют зависимость между предельным углом и их составом.

Принципиальная схема автоматического рефрактометра полного внутреннего отражения показана на рис. 2.

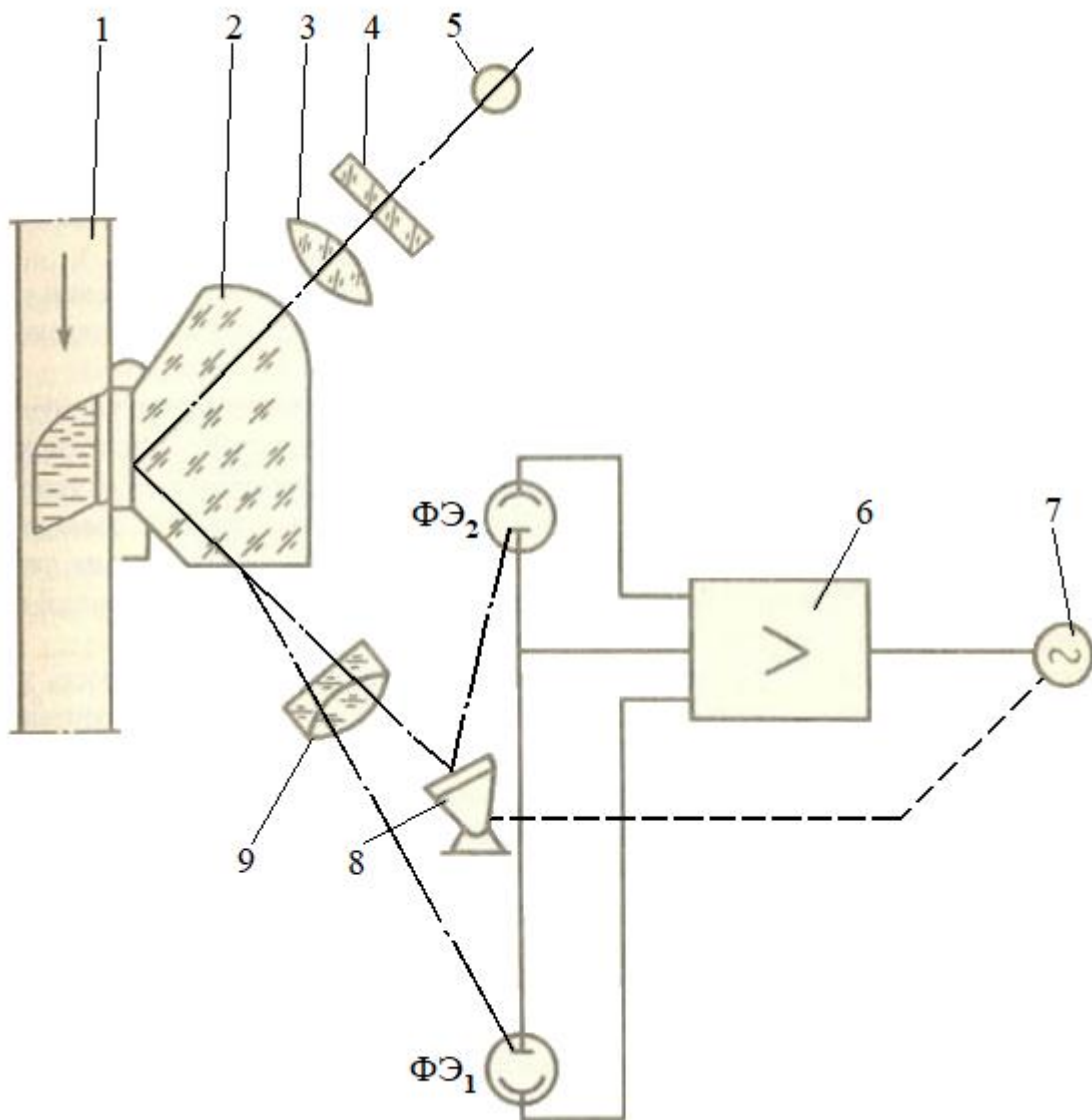


Рис. 2 – Схема автоматического рефрактометра полного внутреннего отражения:

- 1 – трубопровод; 2 – измерительная кювета; 3 – коллиматор;
- 4 – предварительный светофильтр; 5 – источник света;
- 6 – электронный усилитель; 7 – реверсивный двигатель;
- 8 – зеркало; 9 – оптический рассеиватель; ФЭ<sub>1</sub> и ФЭ<sub>2</sub> – фотоэлементы.

В трубопровод 1, по которому протекает анализируемая жидкость, вмонтирована измерительная кювета. Падающий на кювету свет (от источника 5) проходит через предварительный светофильтр 4 и коллиматор 3 и, отражаясь от границы раздела сред (анализируемая жидкость и призма), попадает через оптический рассеиватель на фотоэлемент ФЭ<sub>1</sub> и зеркало 8, а затем на фотоэлемент ФЭ<sub>2</sub>. Сигнал разбаланса от фотоэлементов через электронный усилитель 6 поступает на реверсивный двигатель 7, который поворачивает зеркало 8 до тех пор, пока отражённый от него свет, направленный на ФЭ<sub>2</sub>, не уравнивает светового потока, падающего ФЭ<sub>1</sub>.

Основная погрешность измерения с помощью рефрактометров – 0,5...1,5 %.

Рефрактометры, в основу работы которых положено явление интерференции, называют интерферометрами. Явление интерференции заключается в том, что на экране два совмещённых луча, исходящих из одного источника, дают увеличение освещённости, если проходят одинаковый путь, и затемнение, если разность их путей кратна длине волны света. В интерферометрах один луч проходит через кювету с анализируемым раствором, а другой – со сравнительным.

Чувствительность интерференционных рефрактометров может достигать  $10^{-6} \dots 10^{-8}$ . Относительная погрешность измерения концентрации с помощью дифференциальных рефрактометров составляет от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$ , рефрактометров полного внутреннего отражения – от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$ , а рефрактометров интенсивности – от  $10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$ .

## 2. Фотометрические методы.

Основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартным и исследуемым растворами. Степень поглощения света фотометрируемым раствором измеряют с помощью фотоколориметров и спектрофотометров. Оптическую плотность стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда определяет по отношению к раствору сравнения (нулевой раствор). В качестве раствора сравнения можно использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым ионом окрашенное соединение. Если добавляемый реагент и все остальные компоненты раствора сравнения бесцветны и, следовательно, не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения можно взять дистиллированную воду.

В аналитической практике применяют в основном два способа измерения концентрации растворов – *колориметрический* («колор» – цвет) и *фотоэлектроколориметрический*.

- Колориметрический способ заключается в переводе анализируемого компонента в соединение с характерной окраской. Интенсивность окраски зависит от концентрации. Её определяют визуально по сравнению со стандартным раствором, имеющим известную концентрацию анализируемого вещества. Для измерений составляют набор стандартных растворов во всём диапазоне интересующих значений концентрации. Этот способ измерения концентраций обладает невысокой точностью, но благодаря простоте его широко используют.

Визуальная колориметрия имеет следующие преимущества: возможность применения в полевых условиях; простота и дешевизна аппаратуры; относительно большая высота (30 см и более) цилиндров Насслера позволяет при рассмотрении сверху вниз измерять интенсивность цвета очень слабоокрашенных растворов; слабое изменение оттенка окраски сразу обнаруживается при визуальном измерении, но не может быть замечено при использовании приборов.

- Фотоэлектроколориметрический способ заключается в определении концентрации раствора по степени ослабления интенсивности первоначального светового потока с помощью фотоэлементов. Фотоэлектроколориметры имеют шкалы, отградуированные не в единицах концентрации, а в единицах оптической плотности. При анализе используют графики «оптическая плотность – концентрация», которые строят, измеряя на данном приборе оптическую плотность нескольких стандартных растворов.

Применяемые в фотометрии приборы состоят из четырёх частей, последовательно расположенных одна за другой: источник света, монохроматор, кюветы с анализируемым и сравнительным растворами, детектор (фотоэлемент, превращающий энергию излучения в электрическую).

Монохроматор – это устройство, выделяющее из широкого спектра потока излучения узкую часть длин волн, при которых фотометрический эффект проявляется с наибольшей чувствительностью. В качестве монохроматоров используют светофильтры, призмы и дифракционные решётки.

Конструкции приборов зависят от того, в какой области спектра (ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной) проводят измерения.

Обычно выбирают излучение в той области длин волн, в которой определяемое соединение имеет максимальное светопоглощение, а примеси – минимальное.

По конструктивному признаку фотометрические анализаторы делят на одно- и двухлучевые.

В однолучевых анализаторах на пути светового потока устанавливают последовательно кюветы с анализируемой пробой и образцом сравнения и измеряют соответствующие соотношения интенсивностей потока излучения. Эти приборы просты, но требуют высокостабильных источников излучения и приёмников.

В двухлучевых анализаторах обе кюветы помещают в разные потоки излучения. Поэтому в такие приборы кроме указанных выше элементов входят делитель потока света, система модуляции для разделения сигналов от обоих потоков и оптическое устройство для соединения обоих потоков на один приёмник. Эти приборы обладают существенно лучшей стабильностью по сравнению с однолучевыми. Их используют преимущественно для непрерывной записи спектров и для измерений, требующих особенно высокой стабильности. Веществ и соединений, поглощающих свет равномерно во всех участках спектра, известно очень мало. Большинство же веществ поглощает преимущественно излучение в каком-то характерном участке спектра. В этом случае измерение определённой длины волны (такое излучение называют монохроматическим), соответствующей максимуму поглощения, будет более точным, а влияние сопутствующих веществ – незначительным.

В зависимости от ширины выделенного участка спектра различают фотоэлектроколориметры (ФЭК) и спектрофотометры (СФ). СФ отличаются от ФЭК тем, что в них выделяется значительно более узкий участок спектра и их можно настраивать на различные требуемые значения длин волн и именно те, в которых анализируемое вещество (точнее, образованное соединение) «оптически реагирует» с наибольшей чувствительностью, что позволяет с его помощью изучать светопоглощения в отдельных участках спектра, т.е. вести наблюдения по всему спектру поглощения и, таким образом, выбирать оптимальные условия измерения. Однако ФЭК значительно проще СФ по конструкции и в работе.

Оптическая схема двухлучевого фотоэлектроколориметра ФЭК-60 показана на рис. 3.

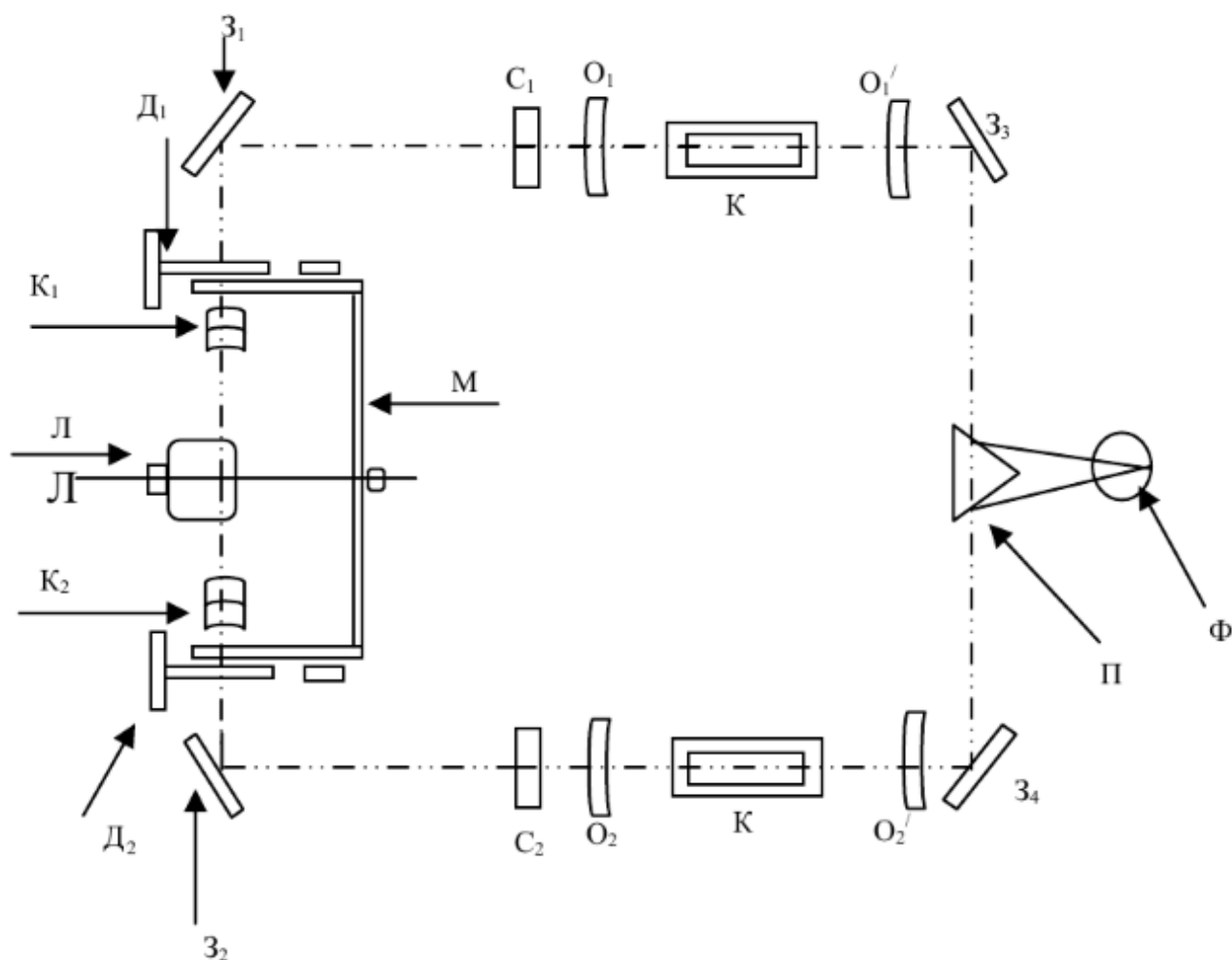


Рис. 3 – Оптическая схема двухлучевого фотоэлектрического колориметра ФЭК-60:

$D_1, D_2$  – диафрагмы;  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$  – зеркала;  $K$  – кюветы;  
 $K_1, K_2$  – конденсаторы;  $L$  – лампа;  $M$  – модулятор;  
 $O_1, O_2, O'_1, O'_2$  – линзы;  $P$  – призма;  
 $C_1, C_2$  – светофильтр;  $\Phi$  – фотоэлемент.

Верхний (по схеме) поток – измерительный, нижний – компенсационный. Нить лампы  $L$  посредством двух конденсаторов  $K_1$  и  $K_2$  и двух зеркал  $Z_1$  и  $Z_2$  изображаются на линзах  $O_1$  и  $O_2$ . Изображения нити проецируются линзами  $O_1$  и  $O_2$  и сводятся зеркалами  $Z_3$  и  $Z_4$  и призмой  $P$  в полость фотоэлемента  $\Phi$ .

Модулятор М модулирует верхний и нижний световые потоки в противофазе. Эти световые потоки через светофильтры  $C_1$  и  $C_2$  и кюветы К попадают на фотоэлемент и возбуждают переменный электрический ток, пропорциональный разности световых потоков обеих ветвей прибора.

В верхний световой поток включают кюветы с раствором. Диафрагма  $D_1$  полностью открыта (отсчёт 100 по шкале пропускания). Изменяя площадь диафрагмы  $D_2$ , уравнивают интенсивности обоих световых потоков, что соответствует нулевому положению стрелки микроамперметра. Затем кювету с раствором заменяют такой же кюветой с растворителем или контрольным раствором, более прозрачным, чем анализируемый. Изменяя площадь диафрагмы  $D_1$ , уменьшают интенсивность светового потока этой ветви до первоначальной, т.е. вновь подводят стрелку микроамперметра к нулевому положению. Полученный отсчёт по шкале измерительной диафрагмы будет соответствовать отношению значений светового потока, прошедшего через раствор, к значению светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, и, таким образом, даст значение пропускания раствора по отношению к растворителю или контрольному раствору.

Предел измерения коэффициентов пропускания прибором ФЭК-60 – от 5 до 100 %. Измерения проводят в диапазоне длин волн от 360 до 1000 нм. Абсолютная погрешность измерения  $\pm 1$  %. Прибор имеет девять пар светофильтров: одну пару – для измерения в ближней ультрафиолетовой области; пять – для видимой; три – для ближней инфракрасной области спектра.

### **3. Поляриметрические методы анализа.**

Поляриметрические методы анализа основаны на свойствах некоторых оптически активных веществ вызывать поляризацию света. Сущность этого явления состоит в следующем. Свет представляет собой электромагнитные волны, колебания которых происходят по всем плоскостям, перпендикулярным направлению луча. Прошедший через некоторые кристаллы свет поляризуется, т.е. его волны колеблются только в одной плоскости – плоскости поляризации.

Вещества, способные вызывать поляризацию света, называют оптически активными. Если через раствор такого вещества пропустить поляризованный луч, то плоскость поляризации луча на выходе отклонится на угол, пропорциональный концентрации этого вещества в растворе.

Приборы, в основу работы которых положены поляриметрические методы, называют поляриметрами. Основными частями таких приборов являются поляризатор и анализатор – совершенно идентичные устройства, поляризующие свет в определённой плоскости. Когда эти устройства установлены так, что их плоскости поляризации взаимно параллельны, свет беспрепятственно проходит. Если поляризатор и анализатор взаимно поворачивать, то интенсивность проходящего света будет падать. При относительном расположении плоскостей поляризатора и анализатора под углом  $90^\circ$  свет проникать не будет. Такое положение анализатора называют «на темноту». Если между поляризатором и анализатором расположить кювету с анализируемым веществом, то скорость поляризации луча, прошедшего через кювету, изменится, и угол поляризации можно

будет определить по положению анализатора «на темноту» относительно нулевого положения.

Структурно поляриметры состоят из соединённых последовательно монохроматора, поляризатора, трубки с плоскопараллельными окнами, анализатора и отсчётного устройства, фиксирующего положение анализатора. Их градуируют либо по стандартным растворам, либо с помощью эквивалентов – кварцевых пластинок. Поляриметры в основном являются лабораторными приборами.

Схема промышленного автоматического поляриметра представлена на рис. 4. Луч света от источника 1 идёт через поляризатор 2 и кювету 3 с раствором анализируемого вещества. При этом плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол, в результате чего в ранее настроенном «на темноту» анализаторе 8 появляется свет, фиксируемый фотоэлементом 9. На пути к анализатору луч света проходит через светофильтр 4, модулятор 5 и компенсатор, состоящий из неподвижного 6 и подвижного 7 кварцевых клиньев из лево- и правовращающегося кварца. Подвижный клин передвигается при помощи мотора 10 до тех пор, пока не будет скомпенсировано вращение плоскости поляризации и на фотоэлемент не перестанет падать свет. Положение клина характеризует угол вращения плоскости поляризации анализируемым раствором и, следовательно, концентрацию анализируемого вещества.

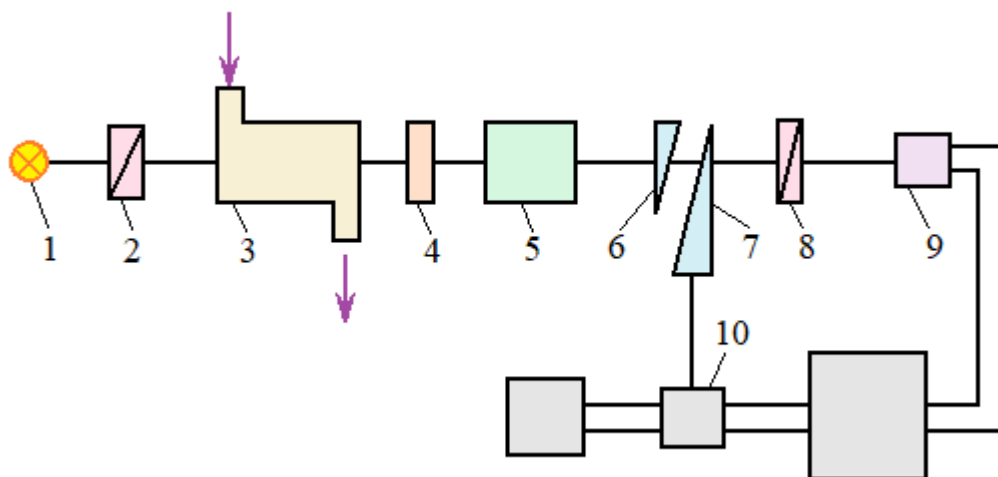


Рис. 4 – Схема промышленного автоматического поляриметра:  
1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – кювета; 4 – светофильтр;  
5 – модулятор; 6 и 7 – неподвижный и подвижный кварцевые клинья;  
8 – анализатор; 9 – фотоэлемент; 10 – мотор.

#### 4. Турбидиметрический и нефелометрический методы.

Турбидиметрический и нефелометрический методы основаны на анализе вещества по поглощению и рассеянию световой энергии взвешенными частицами. При прохождении пучка света через взвеси мельчайших твёрдых частиц в растворителе наблюдается боковое рассеяние света, благодаря чему можно наблюдать пучок в виде мутной полосы. Дисперсные системы, дающие рассеяние света, называют мутными.

При турбидиметрических анализах измеряют интенсивность света  $I_1$ , выходящего из кюветы в направлении падающего пучка света, а при нефело-



метрических – интенсивность рассеянного света  $I_p$  в направлении первичного пучка (рис. 5).

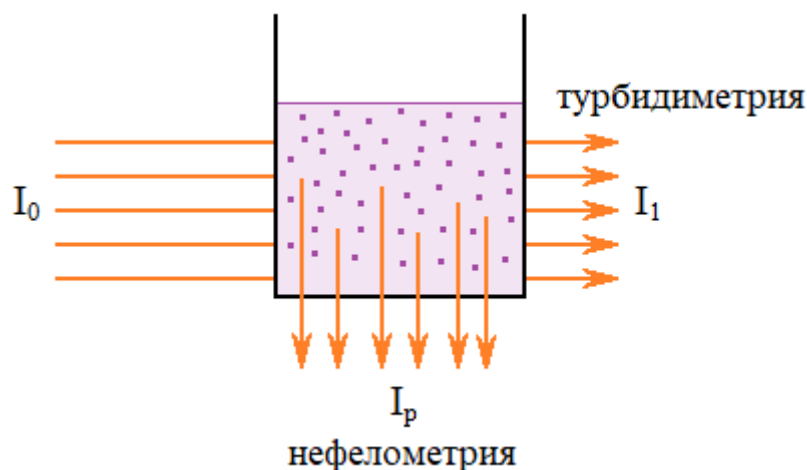


Рис. 5 – Схема измерений световых потоков при нефелометрии и турбидиметрии:

$I_0$  – интенсивность первичного пучка света;

$I_1$  – интенсивность света, выходящего из кюветы;

$I_p$  – интенсивность рассеянного света.

Под нефелометрической (турбидиметрической) взвесью понимают суспензии весьма малорастворимых веществ в сильноразбавленных растворах (100 мг на 1 л и менее), которые отражают постоянное количество света в течение более или менее длительного промежутка времени, достаточного для измерения интенсивности света.

Приборы, в основу действия которых положены турбидиметрические и нефелометрические методы, называют турбидиметрами и нефелометрами.

## 5. Люминесцентный (флуориметрический) метод.

Люминесцентный (флуориметрический) метод основан на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества. Люминесценция – явление «холодного свечения» некоторых веществ, вызванное изменением электронного состояния молекул или атомов. Для возбуждения свечения вещество должно предварительно поглотить определенное количество энергии, но энергия, приобретенная атомами или молекулами, не сохраняется длительно, а сопровождается отдачей или разменом этой энергии различными путями.

Вещество является люминесцирующим в том случае, если удерживает часть поглощенной энергии, не превращая её в тепло, рано или поздно испускает её в виде светового излучения.

Свойство флуоресцировать, т.е. отдавать в виде излучения поглощенную световую энергию, присуще не всем органическим веществам и определяется их химической структурой.

Для установления химического состава вещества можно использовать его люминесцентные свойства. В результате химических реакций анализируемое

вещество приобретает способность флуоресцировать или, если оно обладало уже этим свойством, изменяется характер его свечения. Можно также наблюдать изменение флуоресценции реактива под влиянием искомого вещества.

Количественный флуоресцентный анализ основан на определении интенсивности люминесценции. Для его выполнения можно использовать колориметрические методы. Приборы, реализующие люминесцентный метод анализа, называют флуориметрами.

Принципиальная схема фотоэлектрического флуориметра приведена на рис. 6. Излучение ртутной лампы 1 через чёрный светофильтр 2 падает на кювету 3 с исследуемым раствором. Свет флуоресценции раствора, возбуждаемый ультрафиолетовыми лучами, проходя через светофильтр 4, пропускающий только анализируемую часть света и поглощающий все посторонние лучи, воспринимается фотоэлементом 5 и регистрируется зеркальным гальванометром 6.

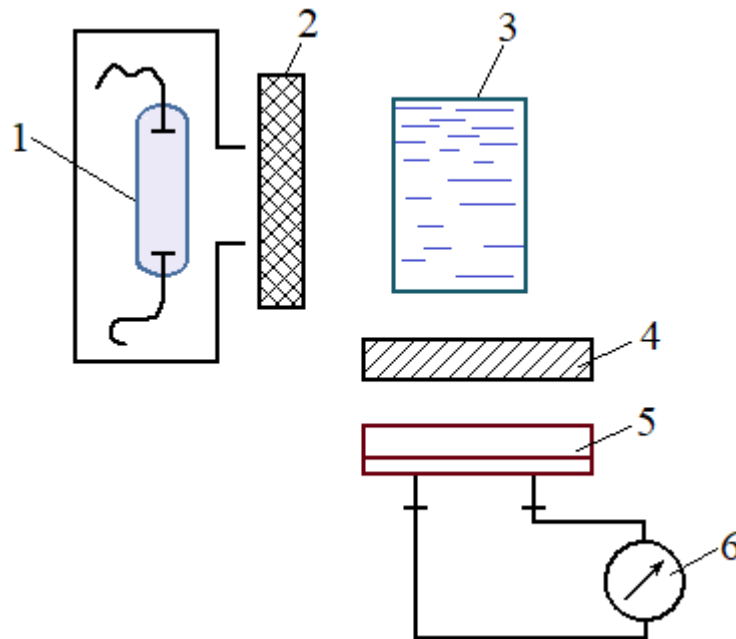


Рис. 6 – Схема фотоэлектрического флуориметра:  
1 – ртутная лампа; 2, 4 – светофильтры; 3 – кварцевая кювета;  
5 – фотоэлемент; 6 – гальванометр.

Методика флуориметрического анализа аналогична методике фотоколориметрического и фотонейфелометрического анализов. При исследовании веществ, обладающих в растворённом состоянии свойством флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей, сначала снимают показания гальванометра для ряда стандартных растворов и строят калибровочную кривую зависимости показаний гальванометра от концентрации. Потом анализируют таким же образом исследуемый раствор и по калибровочной кривой находят концентрацию анализируемого вещества.

Для исследования свойств люминесценции особенно пригодны ультрафиолетовые и катодные лучи. Более широко применяют ультрафиолетовые лучи, так как для работы с катодными лучами требуется специально оборудованная лаборатория.

Для устранения видимых лучей света перед люминесцентной лампой устанавливают специальный светофильтр. В качестве фильтра обычно используют чёрное (окрашенное окисью никеля) стекло, прозрачное для близкого ультрафиолета.

При сочетании хроматографического и люминесцентного методов анализа с применением одного универсального реагента на одной хроматограмме можно обнаружить ряд компонентов анализируемой смеси.

Ряд веществ, не люминесцирующих в чистом виде, может люминесцировать в адсорбционном состоянии.

Отечественная промышленность освоила значительное число измерительных приборов, действие которых основано на связи между оптическими свойствами анализируемой пробы и её составом.

### Литература

1. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды: Справочник. – М.: Колос, 1993. – 367 с.