

Методы и средства наблюдения и  
контроля за состоянием природной среды.



Повышение эффективности контроля за состоянием природной среды может быть достигнуто :

- повышением производительности и оперативности измерений;
- повышением регулярности измерений;
- увеличением масштабности охвата одновременным контролем;
- автоматизацией и оптимизацией технических средств и процесса контроля.

# Средства экологического наблюдения контроля подразделяются на

- **контактные**, которые подразделяются на два типа: **без предварительного преобразования** (кондуктометрия, потенциометрия, полярография и др.), **с преобразованием пробы** (титрование). Контактные методы контроля подразделяются на методы использующие *прямое измерение параметра и косвенное*

В результате *прямого измерения* непосредственно определяется сам искомый параметр, например, показатель рН (метод рН-метрии). В случае *косвенного измерения* искомый параметр определяется в несколько стадий с использованием различных калибровочных графиков, таблиц и пр

- **неконтактные**

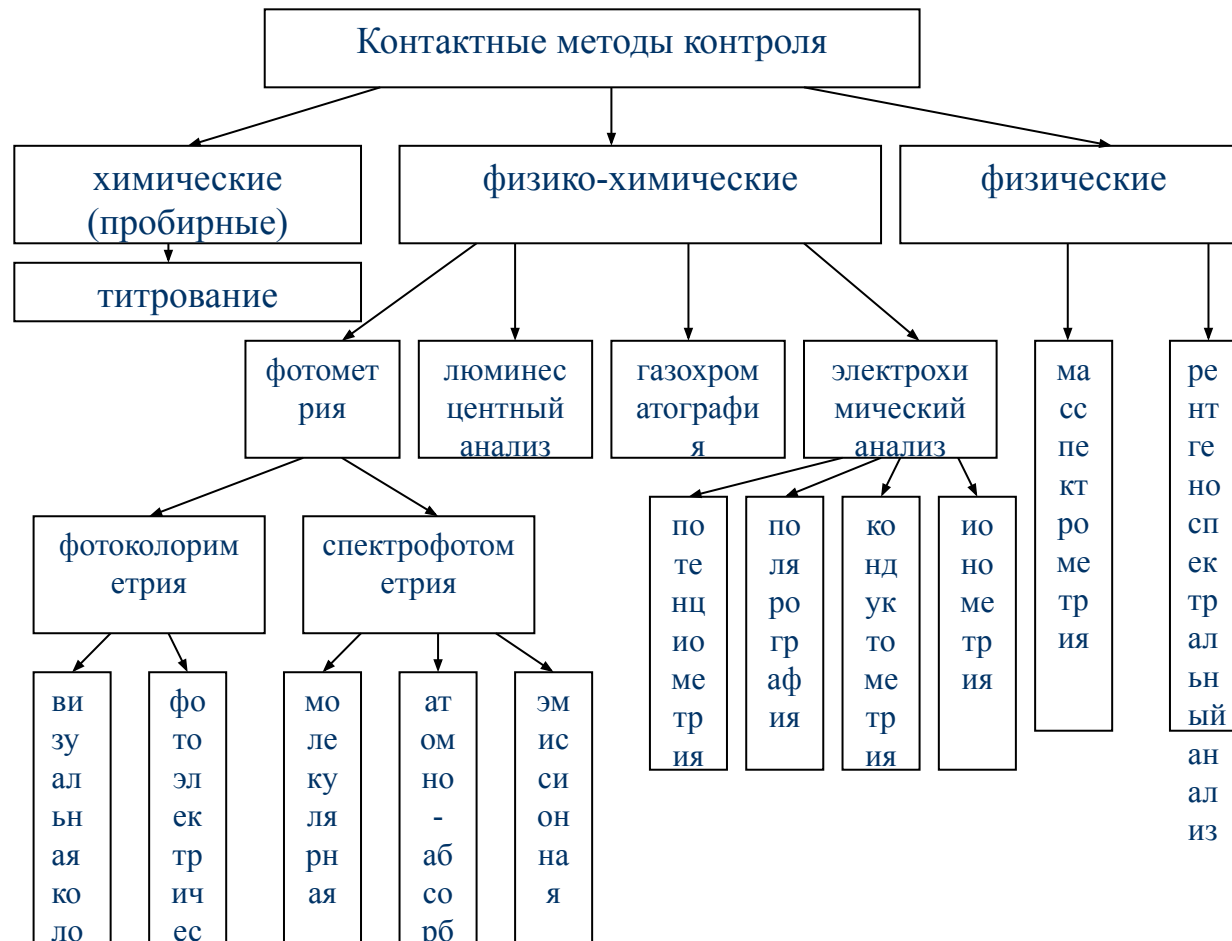
## Эффективность любого метода наблюдений и контроля за состоянием природной среды оценивается совокупностью показателей:

- **Селективность прибора**, избирательность, способность отличать какие-либо характеристики определяемого вещества от посторонних (мешающих определению)
- **Точность средств измерений**, обобщённая характеристика средств измерений, служащая показателем установленных для них государственными стандартами пределов основных и дополнительных погрешностей
- **Чувствительность** определяет наименьшее количество элемента, которое может быть обнаружено данным методом
- **Воспроизводимость результатов измерений** - повторяемость (в пределах установленной погрешности) результатов измерений одной и той же величины, полученных в разных местах, разными методами, разными средствами, разными операторами, в разное время, но приведенных к одним и тем же условиям измерений.
- **Экспрессность** – скорость выполнения анализа

# Основным требованием к выбираемому методу является

его применимость в широком интервале концентраций элементов (веществ), включающих как следовые количества в незагрязненных объектах фоновых районов, так и высокие значения концентраций в районах техногенного воздействия.

# Структура контактных методов наблюдения и контроля за состоянием природной среды



# Контактные методы экологического мониторинга

*Фотометрический метод* основан на сравнении оптических плотностей исследуемой и контрольной жидкостей. Фотометрический метод базируется на законе Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = a b c,$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора,  $a$  – коэффициент поглощения при определенной длине волны,  $b$  – толщина кюветы,  $c$  – концентрация исследуемого элемента (вещества). При постоянных значениях  $a$  и  $b$  зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией загрязнителя должна быть линейной.

# Контактные методы экологического мониторинга

К разновидностям фотометрического метода анализа относятся фотоколориметрический (визуальная фотоколориметрия, фотоэлектроколориметрия) и спектрофотометрические фотоколориметрические методы используют для проведения анализа полихроматический свет.

Для *визуальной фотоколориметрии* используют приборы визуального сравнения: пробирки, ручные колориметры, визуальные фотометры; для *фотоэлектроколориметрии* – фотоэлектрические фотометры, которые являются двухлучевыми приборами с двумя фотоэлементами.



# Контактные методы экологического мониторинга

*Спектрофотометрические методы* анализа основаны на тех же принципах, что и фотоколориметрические, но в спектрофотометре используется поглощение монохроматического света.

Частными случаями использования спектрофотометрии являются *турбидиметрический* (для определения количества веществ, находящихся во взвешенном состоянии, посредством измерения интенсивности прохождения света) и *нефелометрический* методы анализа (для определения интенсивности рассеивания света в контролируемом растворе пробы). Для турбидиметрического метода анализа используются спектрофотометры различных типов с синим светофильтром, а также специальные приборы мутномеры. Рассматриваемый метод пригоден для измерения концентраций порядка несколько частей на миллион. Нефелометрический метод анализа более чувствителен для сильно разбавленных суспензий и при благоприятных условиях может дать точность, сравнимую с точностью других колориметрических методов.

# Контактные методы экологического мониторинга

В основе *спектрофотометрии (спектрально-эмиссионного метода)* лежит излучение световой энергии атомами, ионами, реже молекулами. Излучаемые молекулами, атомами, ионами эмиссионные линейчатые спектры не зависят от вида химических соединений, из которых состоит исследуемое вещество. Поэтому этот вид анализа применяется для элементарного состава проб воды и почвы. Метод является универсальным, высокочувствительным, экспрессным и точным, кроме того, он позволяет одновременно анализировать до 30 элементов в одной пробе.

## Контактные методы экологического мониторинга

*Атомно-абсорбционный спектральный анализ* основан на использовании способности свободных атомов элементов селективно поглощать резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Метод универсален, прост, высокопроизводителен. Используется для определения более 30- элементов. Является арбитражным.

# Контактные методы экологического мониторинга

Использование *люминисцентного (флуориметрического)* метода для аналитических целей связано с появлением сильной флуоресценции у некоторых веществ (нефтепродуктов, фенолов и др.) при воздействии на них ультрафиолетовым излучением. Приборы, использующие принцип люминисцентного анализа называются спектрофлюориметрами.

## Контактные методы экологического мониторинга

*Газохроматографический метод* основан на селективном разделении соединений между двумя несмешивающимися фазами одна из которых неподвижна (жидкость или твердое тело), а другая – подвижна (инертный газ – носитель). Рассматриваемый метод позволяет определять ничтожно малые количества веществ, не обладающих специфическими реакциями, анализировать смеси, состоящие из десятков и сотен компонентов с близкими свойствами.

# Контактные методы экологического мониторинга

*Электрохимические методы* анализа используют зависимость различных электрических свойств среды от количественного и качественного состава исследуемого вещества. К рассматриваемым методам анализа относятся потенциометрический, полярографический, кондуктометрический, ионометрический.

## Контактные методы экологического мониторинга

- *Потенциометрический метод* основан на изменении потенциала электрода в зависимости от физико-химических процессов, протекающих в веществе.
- *Полярографический метод* использует принцип восстановления анализируемого соединения на ртутном каплюющем электроде и используется, как правило, при анализе следовых количеств веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях.

# Контактные методы экологического мониторинга

- *Кондуктометрический метод* основан на зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости вещества от концентрации и природы её компонентов. Приборы, основанные на кондуктометрическом методе анализа называются кондуктометрами или солеметрами .
- *Ионометрический метод* основан на реакции ионоселективных электродов, обратимых к большому числу катионов и анионов. В настоящее время применяются иономеры .



# Контактные методы экологического мониторинга

- **Масс-спектрометрический метод** заключается в ионизации газообразной пробы электронной бомбардировкой, после чего образующиеся ионы подвергаются воздействию магнитного поля. В зависимости от массы и заряда ионы отклоняются с различной скоростью и соответствующим образом разделяются.
- **Рентгено-спектральный анализ** основан на получении спектров различных элементов и веществ под воздействием рентгеновского излучения.

## *Этапы исследования проб*

1. отбор проб,
2. консервация и хранение,
3. дозирование пробы для целей анализа,
4. анализ пробы на различные компоненты,
5. обработка и выдача результатов.

# Неконтактные методы экологического мониторинга

Контактные методы наблюдений и контроля за состоянием природной среды дополняются **неконтактными**, основанными на использовании двух свойств зондирующих полей (электромагнитных, акустических, гравитационных) осуществлять взаимодействия с контролируемым объектом и переносить полученную информацию к датчику. Зондирующие поля обладают широким набором информативных признаков и разнообразием эффектов взаимодействия с веществом объекта контроля.

# Неконтактные методы экологического мониторинга

Принципы функционирования средств неконтактного контроля условно подразделяют на:

- **пассивные**, когда осуществляется прием зондирующего поля, исходящего от самого объекта контроля;
- **активные**, когда производится прием отраженных, прошедших или переизлученных зондирующих полей, созданных источником

# Неконтактные методы экологического мониторинга

Неконтактный контроль атмосферы осуществляется с помощью *радиоакустических* и *лидарных* методов. Вначале радиоволны были использованы для анализа состояния ионосферы (по отражению и преломлению волн), затем сантиметровые волны применимы для исследования осадков, облаков, турбулентности атмосферы.

# Неконтактные методы экологического мониторинга

Область использования *радиоакустических методов* ограничена сравнительно локальными объемами воздушной среды (порядка 1-2 км в радиусе) и допускает их функционирование в наземных условиях и по борту аэроносителей.

Одной из причин появления отраженного акустического сигнала являются мелкомасштабные температурные неоднородности, что позволяет контролировать температурные изменения, профили скорости ветра, верхнюю границу тумана.

# Неконтактные методы экологического мониторинга

*Принцип лидарного (лазерного) зондирования* заключается в том, что при своем распространении лазерный луч рассеивается молекулами, частицами, неоднородностями воздуха, поглощается, изменяет свою частоту, форму импульса, в результате чего возникает флюоресценция, которая позволяет качественно или количественно судить о таких параметрах воздушной среды как *давление, плотность, температура, влажность, концентрация газов, аэрозолей, параметры ветра*. Преимущество лидарного зондирования заключается в **монохроматичности** (одноцветность), **когерентности** (согласованности нескольких колебательных или волновых процессов во времени, проявляющаяся при их сложении) и возможности изменять спектр, что позволяет избирательно контролировать отдельные параметры воздушной среды. Главный недостаток – ограниченность потолка зондирования атмосферы с Земли влиянием облаков.

# Неконтактные методы экологического мониторинга

*Основными методами неконтактного контроля природных вод являются радиояркостной, радиолокационный, флюоресцентный.*

- ***Радиояркостной метод*** использует диапазон зондирующих волн от видимого до метрового для одновременного контроля волнения, температуры и солености.
- ***Радиолокационный (активный) метод*** заключается в приеме и обработке (амплитудной, энергетической, частотной, фазовой, поляризационной, пространственно-временной) сигнала, отраженного от взволнованной поверхности



# Неконтактные методы экологического мониторинга

- Для дистанционного контроля параметров нефтяного загрязненной водной среды (площадь покрытия, толщина, примерный химический состав) используется *лазерный отражательный, лазерный флюоресцентный, фотографирование в поляризованном свете.*
- **Флюоресцентный метод** основан на поглощении оптических волн нефтью и отличии спектров свечения легких и тяжелых фракций нефти. Оптимальный выбор длины возбуждающей волны позволяет по амплитуде и форме спектров флюоресценции идентифицировать типы нефтепродуктов.



---

Спектрофотометри-  
ческий метод.

Принцип метода и  
его реализация.

# Спектрофотометрический метод. Принцип метода и его реализация.

- Спектрофотометрическая методика основана на том, что каждый предмет обладает особенными спектральными характеристиками. Именно поэтому во время проведения анализа не играет роли температурный режим и агрегатное состояние образца. Особенностью спектрофотометра является возможность проведения качественных и количественных исследований.
- Главным плюсом фотоэлектрического фотометра есть вывод полученной информации на дисплей (лаборант может увидеть состав пробы, наличие и численность примесей). С помощью специальных световых фильтров устройство определяет в образце не менее 3-5 составляющих компонентов.

Фотоэлектроколориметр – это устройство, которое применяется для проведения различных исследований: медицинских; биологических; фармацевтических; химических.



# Как устроен прибор?

Фотоэлектроколориметры состоят из: источника света (вольфрамовой, дейтериевой или галогено-дейтериевой лампы); усилителя сигналов; фотоприемника; монохроматора; оптических составляющих (световодов, зеркала, призмы и стекла); отсека для реагента.

Монохроматор содержит дифракционную решетку либо призму, которые выделяют излучение определенной длины волны. В различных моделях есть от одного до четырех отсеков для проб. С помощью фотоприемников спектрофотометр фиксирует уровень светового излучения, который проходит сквозь биологический материал. Приборы укомплектованы фотодиодной матрицей, в состав которой входит встроенный датчик. Чип преобразует световой сигнал в электрический, это фиксируется микроконтроллером и высвечивается на мониторе оборудования. Не достаточно мощные приборы обрабатывают волны с различной длиной постепенно, и только потом выводят результаты на дисплей. От количества фотодиодных датчиков зависит производительность и информативность спектрофотометра.

С помощью приборов с фотодиодной матрицей можно проводить оперативные исследования не отходя от производства либо во время возникновения химической реакции. Это позволяет детально проанализировать состояние реакционных веществ.

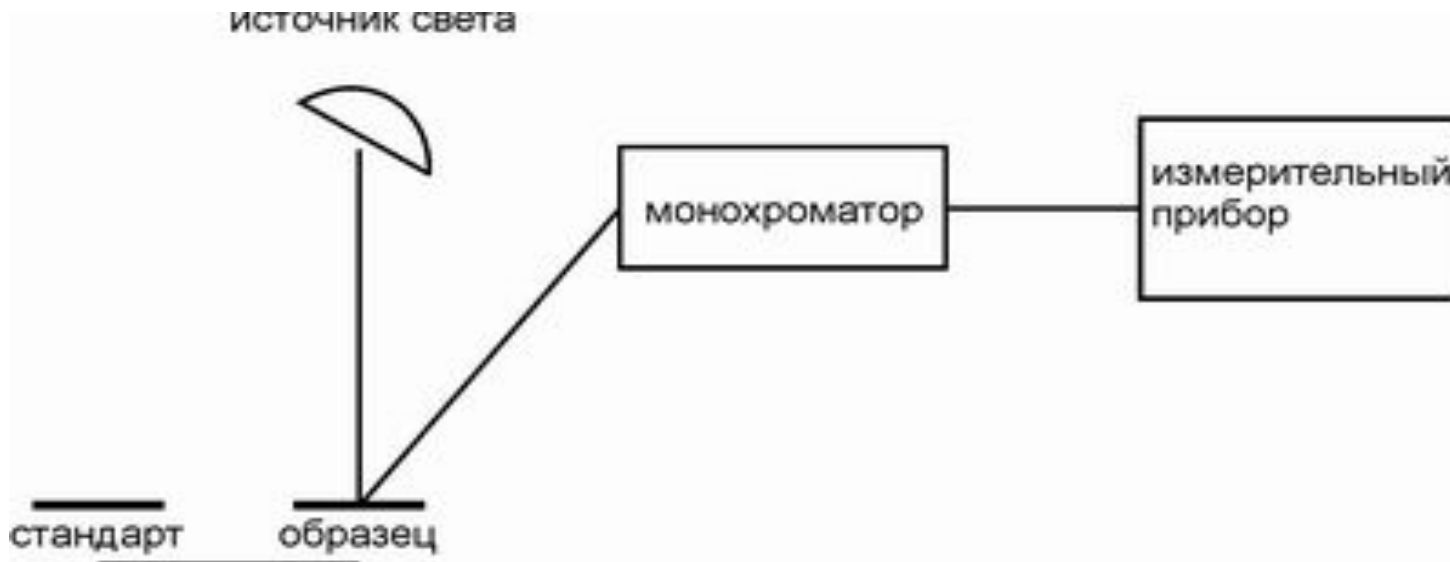
# Особенности работы устройства

- Спектрофотометрическая методика основана на измерении степени отражения или поглощения монохроматических световых лучей. Во время исследования посторонние факторы не могут влиять на результативность анализа. Все приборы работают на двух разновидностях схем. В первом случае на пробу попадает монохроматический световой луч с определенной длиной волны, который после прохождения через образец направляется на фотоприемник, измеряющий разницу между потоками.
- Суть второй схемы заключается в том, что на реагент попадает световой поток прямо от лампы, затем монохроматор выделяет небольшой пучок и направляет его к фотоприемнику.
- Спектрофотометры бывают однолучевыми и двухлучевыми. В приборах с одним лучом для измерения применяются коэффициенты коррекции. В случае двухлучевой диагностики один луч попадает на пробу, а второй – на эталонное значение. Оборудование с двумя лучами более точное, информативное и менее чувствительное к окружающим факторам.

# Конструкции спектрофотометров

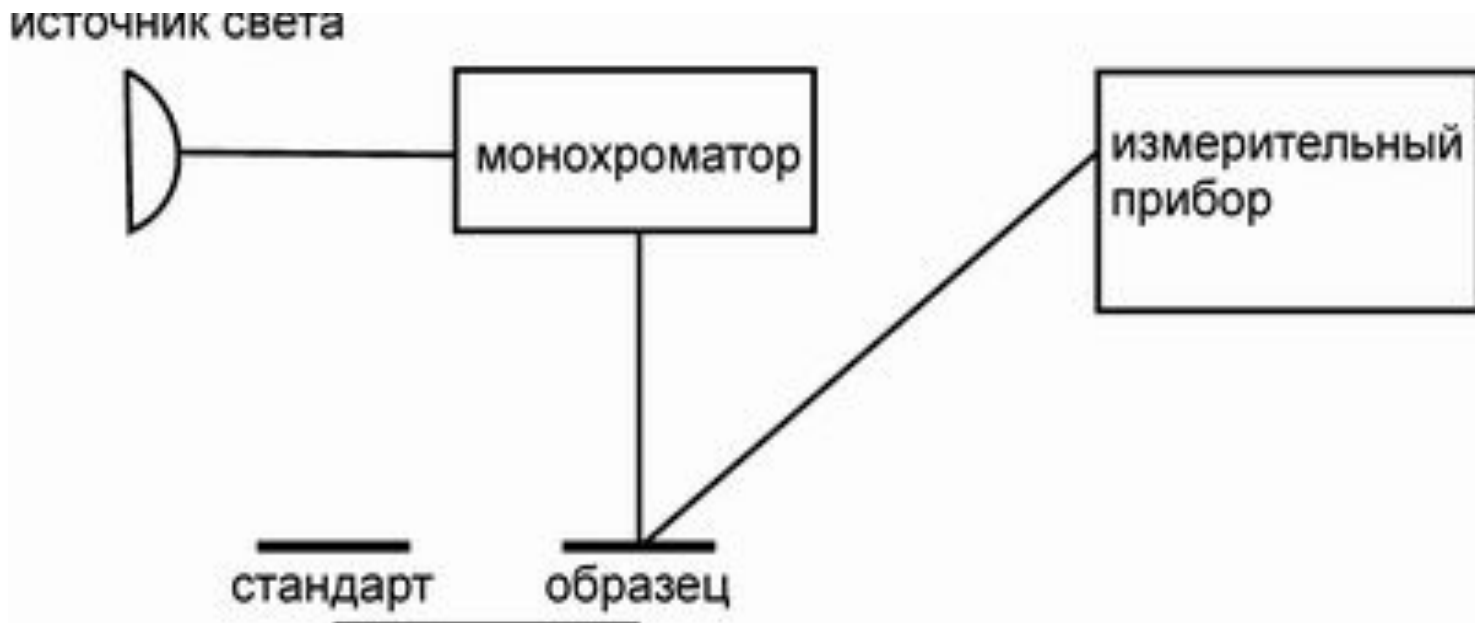
1. Измеряющий спектральный апертурный коэффициент отражения данного объекта относительно рабочего стандарта с известной спектральной характеристикой :

а) измеряемый образец освещается белым светом



# Конструкции спектрофотометров

б) измеряемый образец освещается монохроматическим светом





# Конструкции спектрофотометров

в) спектрофотометр в виде клиновидной пластинки - спектрофотометр выполнен в виде клиновидной пластинки, на одну из поверхностей которой нанесен тонкий, частично пропускающий слой, а на другую поверхность нанесено отражающее покрытие, частично пропускающее световое излучение. Принцип работы спектрофотометра основан на регистрации интерференционных полос стоячей световой волны путём проецирования изображения системы интерференционных полос на фоточувствительные линейки. При этом метод обработки сигнала отличается от традиционной Фурье-спектроскопии лишь тем, что преобразованию подвергаются сигналы не временной, а пространственной частоты. Спектрофотометр обладает высокой помехоустойчивостью к некогерентному световому излучению.

# Конструкции спектрофотометров

г) гетеродинная схема приема светового излучения - для этого спектрофотометр снабжают вторым лазером с частотой излучения, отличающегося от первого на частоту светового биения. При этом от излучения второго лазера образуются интерференционные полосы практически с тем же периодом, а на тонком слое, как на смесителе, возникают световые биения. Полученные электрические сигналы регистрируют и подвергают двумерному преобразованию Фурье.

# Спектрофотометрический метод. Принцип метода и его реализация.

Хроматография — метод разделения многокомпонентных смесей на отдельные составляющие, открытый Михаилом Цветом в начале XX века. Использование же хроматографов в промышленности началось только в 60-х годах, когда приборы были усовершенствованы и адаптированы для применения в лабораториях.

# Спектрофотометрический метод. Принцип метода и его реализация.

Хроматография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

Хроматографы – это приборы для хроматографического разделения и анализа смесей веществ. Основными частями хроматографа являются: система для ввода исследуемой смеси веществ (пробы); хроматографическая колонка; детектирующее устройство (детектор); системы регистрации и термостатирования.

# Принцип действия хроматографа и его преимущества

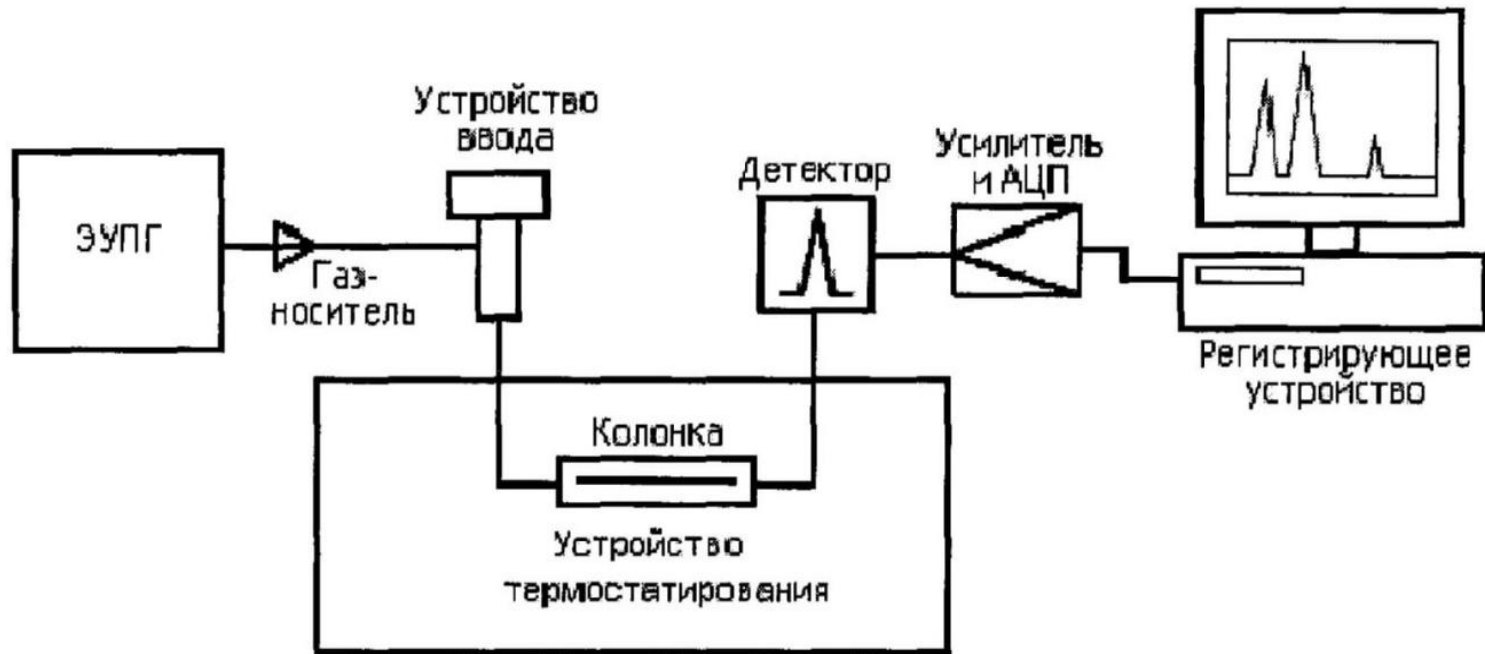


Схема устройства хроматографа

# Принцип действия хроматографа и его преимущества

Исходное вещество растворяется в жидком или газообразном носителе и подается на сорбент, в качестве которого используется твердое пористое тело или жидкая пленка, нанесенная на него. Сорбаты вместе с носителем передвигаются вдоль неподвижной фазы и взаимодействуют с ней с разной скоростью. Вследствие физических и физико-химических процессов (например, адсорбции), компоненты смеси удерживаются разными слоями сорбента или покидают хроматограф вместе с подвижной фазой. В результате проба разделяется на составляющие, а анализ скорости их выхода из прибора позволяет установить точный качественный и количественный состав.

# Принцип действия хроматографа и его преимущества

К преимуществам использования хроматографического оборудования относят:

- динамический характер исследования: за один цикл происходит множество актов сорбции и десорбции, что повышает точность данных (в сравнении со статическим анализом);
- возможность использования различных типов взаимодействия подвижной и неподвижной фаз: хроматограф позволяет работать с любыми веществами;
- на пробу можно накладывать дополнительные поля (например, магнитное) для проведения специфичных испытаний;
- с помощью приборов решаются как аналитические, так и практические задачи;
- подготовка пробы, поведение вещества в колонке, методы анализа элюата зависят от вида устройства.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

Особенность оборудования этого типа заключается в использовании в качестве носителя инертных газов: азота, водорода, аргона и так далее. Это оптимальный вариант для разделения термостабильных летучих соединений. Под эту классификацию попадает всего 5% органических веществ, но именно они составляют до 80% продуктов промышленности. Именно поэтому для проведения всевозможных анализов предприятия нефтегазового комплекса, фармакологические фирмы, любые компании, нуждающиеся в экологическом контроле на производстве стремятся купить хроматограф.



# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

К преимуществам использования оборудования относятся:

- высокая скорость анализа;
- простота калибровки и использования;
- определение веществ в малой концентрации;
- объем пробы, время исследования и точность результата во многом зависят от типа детектора.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

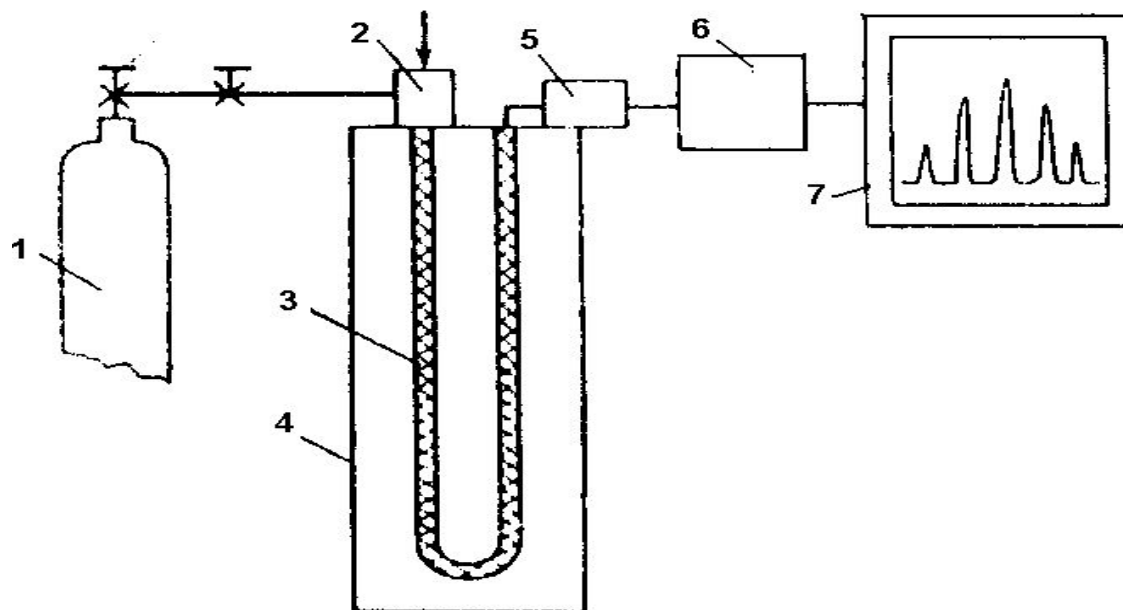


Схема газового хроматографа: 1 — баллон с инертным газом; 2 — устройство для ввода пробы в хроматограф; 3 — хроматографическая колонка; 4 — термостат; 5 — детектор; 6 — преобразователь сигналов; 7 — регистратор.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

- Ввод газообразной пробы (1 – 50 куб. см) и жидкой (неск. мл.) осуществляется либо вручную (газовым шприцем или микрошприцем), либо автоматически – при помощи микродозаторов.
- В хроматографической колонке происходит разделение многокомпонентной смеси на ряд бинарных смесей, состоящих из газа – носителя и одного из анализируемых компонентов. Бинарные смеси в определённой последовательности, зависящей от сорбируемости компонентов, поступают в детектор. В результате происходящих в детекторе процессов (изменение теплопроводности, ионизационного тока и др.) фиксируется изменение концентрации выходящих компонентов; преобразованные в электрический сигнал, эти процессы записываются в виде выходной кривой.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

- **Хроматографические колонки**

Хроматографическая колонка – “сердце” хроматографа, в ней и происходит собственно разделение смеси. Колонки подразделяются на упаковочные (набивные) и капиллярные. Изготавливают их из стеклянных, стальных, полиэтиленовых, тефлоновых и иногда медных трубок.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

- **Термостат**

Подвижность разделяемых компонентов в колонке в большей степени зависит от температуры, поэтому, чтобы элюирование длилось приемлемое время, в колонке необходимо поддерживать выбранную температуру. Область рабочих температур чрезвычайно обширна – от температуры жидкого азота и до 400 °С и более в соответствии с природой хроматографируемых соединений и конструкцией прибора.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

Выбранная температура должна поддерживаться постоянной в очень узком интервале ( $\pm 0,1$  °C). Современные термостаты вполне позволяют поддерживать температуру с такой степенью точности. Хроматографические термостаты снабжены воздушным нагревателем и вентилятором. Преимущество таких термостатов – их чувствительность при работе при высоких температурах.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

## Детекторы

Ключевым элементом хроматографа является система детектирования, состоящая из самого детектора, усилителя его сигнала и регистратора. В задачи системы входит отслеживание физических и физико-химических процессов, протекающих в колонке, и их преобразование в электрический сигнал, который в дальнейшем передается на цифровое устройство.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

Хроматографический детектор – это прибор, преобразующий результаты разделения в форму, удобную для регистрации самописцем.

Поскольку принцип действия хроматографических детекторов может быть самым разным, детекторы трудно сравнивать. Однако существуют несколько общих критериев. Это селективность, чувствительность, реакция, шум, нижний предел детектирования (наименьшее детектирующее количество) и линейность отклика. Последняя характеристика зависит от принципа работы детектора. Для количественной работы почти каждый детектор требует калибровки, необходимой для определения поправочных коэффициентов.



# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы



# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

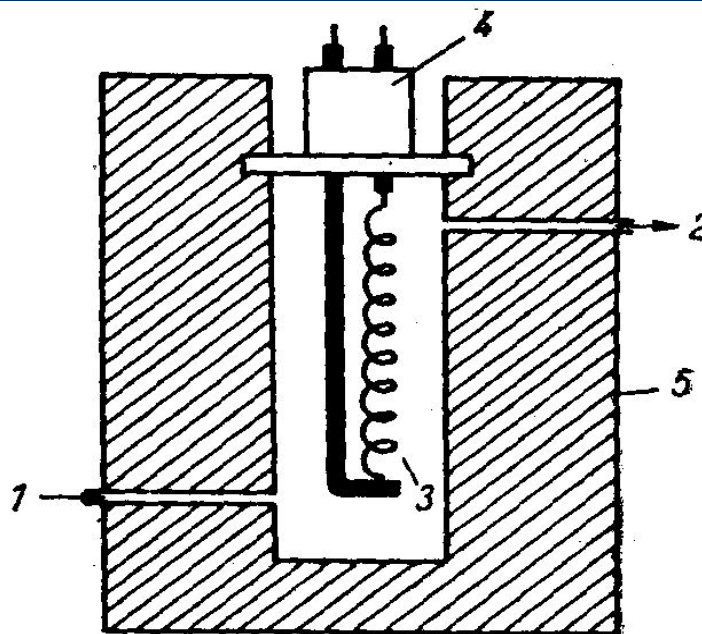


Схема катарометра: 1 — ввод газа из колонки; 2 — выход в атмосферу; 3 — нить сопротивления; 4 — изолятор; 5 — металлический блок.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

ДТП – детектор по теплопроводности (катарометр) – принцип действия основан на сравнении теплопроводности чистого газа — носителя и бинарной смеси состоящей из газа-носителя и одного из компонентов анализируемой смеси, различие теплопроводности приводит к разбалансу моста, что служит сигналом детектора. Чувствительные элементы детектора включены по мостовой схеме (R1,R2,C1,C2), показанной на следующем рисунке.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

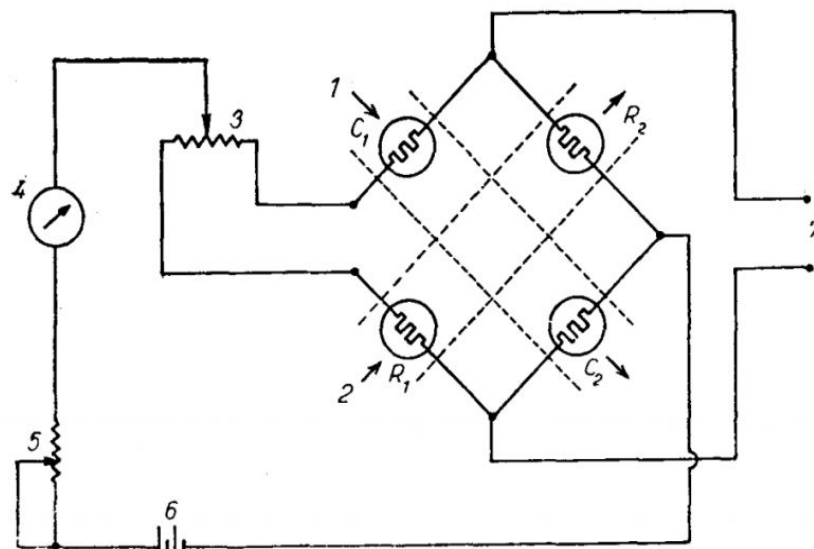


Схема моста:  $C_1$ ,  $C_2$  — измерительные ячейки;  $R_1$ ,  $R_2$  — сравнительные ячейки; 1 — вход газа из колонки; 2 — ввод чистого газа — носителя; 3 — установка нуля; 4 — миллиамперметр; 5 — регулятор тока, проходящего через нити; 6 — источник тока; 7 — вывод на самописец.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

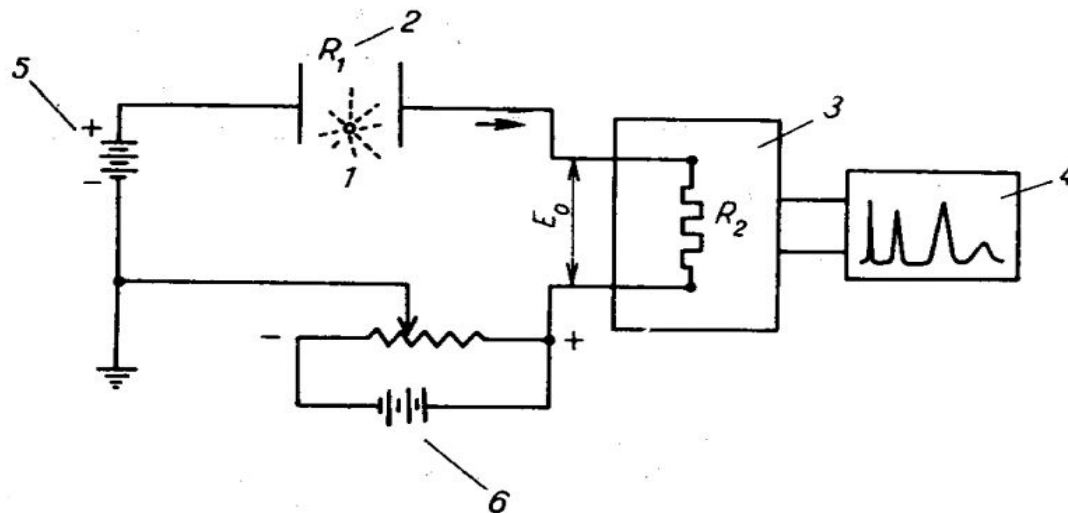


Схема ионизационного детектора: 1 — источник ионизации; 2 — область между электродами; 3 — электрометр; 4 — самописец; 5 — источник напряжения ионизации; 6 — источник компенсационного потенциала;  $E_0$  — измеряемое напряжение;  $R_1$  — электрическое сопротивление среды;  $R_2$  — измеряемое сопротивление.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

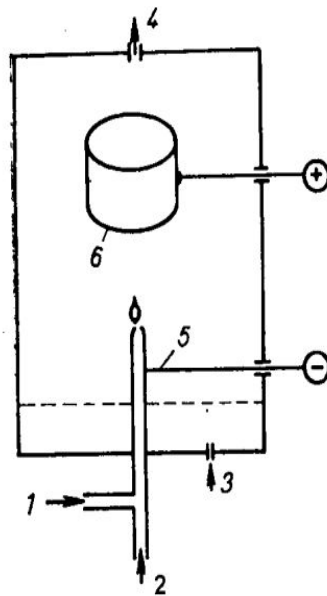


Схема пламенно — ионизационного детектора: 1 — ввод водорода; 2 — ввод газа из колонки; 3 — ввод воздуха; 4 — вывод в атмосферу; 5 — катод; 6 — собирающий электрод.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

- **Регистраторы**

Компонент смеси, поступающий из колонки, с помощью детектора трансформируется в изменение некоторого электрического параметра, как правило, напряжения. Изменение этого параметра во времени регистрируется, и полученную хроматограмму можно обрабатывать как качественно, так и количественно. Регистрируют хроматограммы самопишущие потенциометры, которые дают длительную запись отклика детектора как функции времени.

# Газоадсорбционный и газожидкостный хроматографы

В хроматографии можно применять лишь те самописцы, которые отвечают определённым требованиям: это высокая скорость регистрации; воспроизводимое отклонение пера при подаче одного и того же напряжения; линейная зависимость по всей шкале; высокая чувствительность, т.е. отклонение пера при очень маленьком изменении потенциала.

Основной недостаток самописцев – ограниченная линейная область. Именно по этой причине такое большое внимание уделялось разработке методов регистрации сигналов детекторов без применения переключения диапазонов. К приборам такого типа относятся, в частности, цифровые интеграторы.



# Высокоэффективный жидкостный хроматограф

В этом типе приборов в качестве подвижной фазы используется жидкий носитель. Его задача не только обеспечивать движение пробы по колонке, но и регулировать константы равновесия.

# Высокоэффективный жидкостный хроматограф

Жидкостные хроматографы подходят для анализа широкого круга соединений и используются в следующих целях:

- определение загрязнения грунтовых вод и почвы. Чаще всего выявляется содержание и концентрация пестицидов и полициклических ароматических углеводородов. Обычно их концентрация предельно мала, поэтому для определения нужны высокоточные и чувствительные методы, такие как хроматография;

# Высокоэффективный жидкостный хроматограф

определение фенола в сточных водах и природных водоемах. Производные фенола — основные экотоксиканты во многих видах производств (например, целлюлозно-бумажном);

- обнаружение пестицидов в сельскохозяйственной продукции. Наиболее эффективно определяются карбаматы, мочевины и яды на основе триазинов;
- определение загрязнений воздуха. С помощью хроматографа удастся обнаружить и установить концентрацию в воздухе таких веществ, как диоксин, ПАУ, ароматические амины и имины и ряд других элементов, в том числе разлагающихся при высоких температурах.



Электрoхимический  
метoд

# Электрохимический метод

Процесс анализа в лаборатории в большинстве случаев стал аппаратным. Приборы стали делиться на портативные и стационарные, значительно расширили возможности и ускорили все методы исследования.

Попробуем разобраться в ассортименте современных рН-метров, иономеров, оксиметров, мультиметров и др. устройств, облегчающих процедуру контроля качества воды и водных растворов.



# pH метры



# pH метры



# pH метры

- Используются для определения активности ионов водорода в воде и в водных растворах. Без них невозможно обойтись в пищевой и сырьевой промышленности, при изучении объектов окружающей среды, в производственных системах, обеспечивающих непрерывный контроль технологических процессов, в том числе и происходящих в агрессивных средах. От области применения приборов зависят и требования к ним, например, тип рабочего электрода. Модели отличаются друг от друга и типом конструкции, и специализацией, и многими другими параметрами.



# pH метры

- Функционирование pH метра основано на измерении ЭДС электродной системы. Данная величина прямо пропорциональна активности водородных ионов в растворе, то есть pH, или водородному показателю.
- Измерительная схема данного устройства является, по сути, вольтметром, проградуированным в единицах pH для какой-либо конкретной электродной системы (чаще всего измерительный электрод изготовлен из стекла, а вспомогательный — хлорсеребряный).

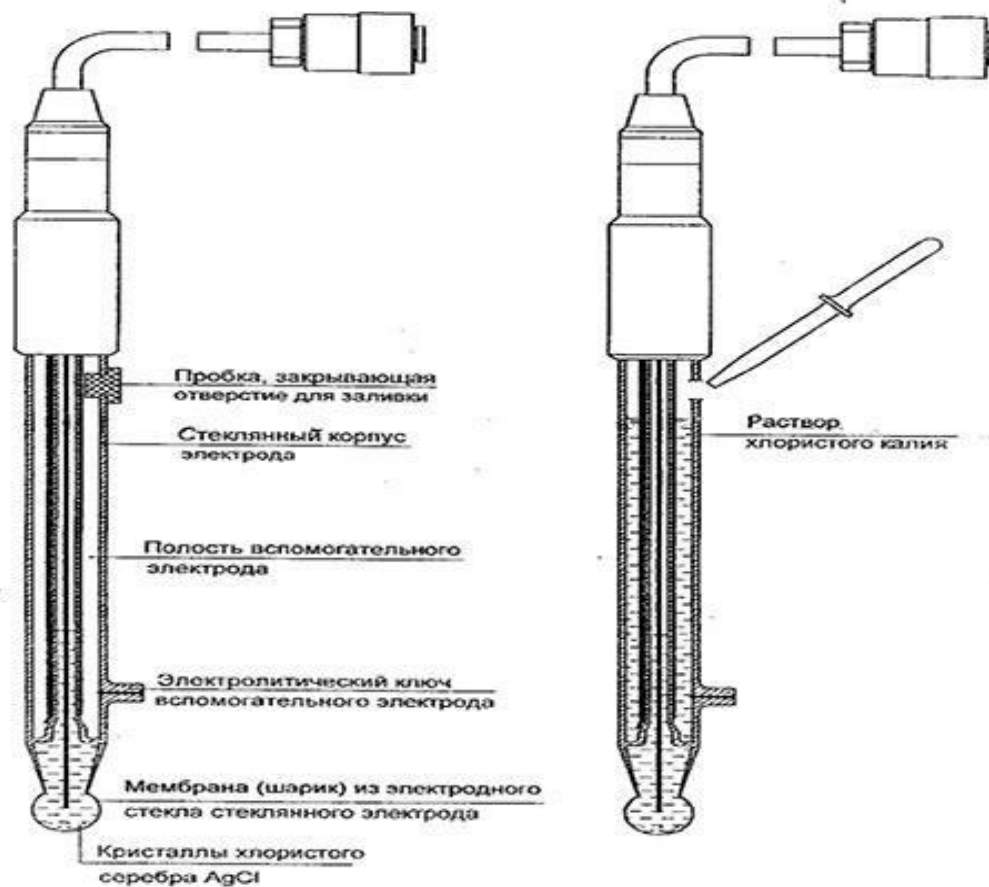
# pH метры

- Основным требованием к входной схеме прибора можно назвать высокое входное сопротивление — входной ток у хороших аппаратов менее 10–12А. Это обеспечивает то, что между входами создается сопротивление изоляции не менее 10-11Ом (обусловлено высоким внутренним сопротивлением зонда, которым является стеклянный электрод).

# pH метры

- Измерительные электроды в современных приборах конструктивно бывают либо со встроенным контрольным электродом, либо с отдельно выполненным. Кроме того, они могут быть перезаряжаемые и неперезаряжаемые.
- Основным недостатком любых современных электродов является накопление микротрещин в стекле и загрязнение микропор. Помогает от этого очистка соляной кислотой, но со временем показания датчика все равно необратимо изменяются. Выход из ситуации — использование высококлассных датчиков и своевременная замена стеклянной (мембранной) части или датчика целиком.

# pH метры



# Иономер

- Иономер — прибор для проведения ионометрического, или потенциометрического анализа. Современный иономер — это сверхточный измерительный прибор с различным количеством используемых измерительных каналов (от одного до четырех) и различными диапазонами измерения (стандартом считается: плюс-минус 3200 либо 4000 мВ). К данным приборам предъявляются разные требования к точности в зависимости от того, к какому классу принадлежит устройство: прецизионный иономер должен обладать высокой точностью, а для стандартного достаточно средней.

# Иономер



# Иономер

- Выпускаются как портативные, так и стационарные иономеры. Приборы должны соответствовать требованиям, установленным для устройств, предназначенных для измерения рН, а также требованиям к ионоселективным электродам. Объектами исследования иономера являются питьевые, природные, а также сточные воды. Часто приборы задействуют в анализе различных водных растворов проб твердых веществ, например, проб почв, растительной, пищевой, косметической и другой продукции.

# Оксиметр

- Кислородомер, или оксиметр устройство, определяющее уровень растворенного кислорода в жидкой исследуемой среде. Современный стационарный кислородомер — это устройство, предназначенное, в основном, для проведения непрерывных автоматизированных анализов растворенного в водных средах кислорода и температур по двум каналам и последующей отправкой полученной информации посредством токового унифицированного выхода и/или интерфейсов RS-232/RS-484.



# Оксиметр



В использовании анализаторов кислорода в воде заинтересованы очень многие области науки и промышленности: рыбная и пищевая промышленность, аквариумистика, медицина и фармацевтика, биология, химическая, нефтехимическая промышленность, черная/цветная металлургия, природоохранная деятельность, теплоэнергетика.

# Кондуктометр, нефелометры

- Для измерений удельной электропроводности различных электролитов и сред используются кондуктометры. Они нужны для определения кислот, оснований и растворов солей в водных и не водных системах, а также коллоидах и расплавах. Основой функционирования кондуктометра является наличие прямой зависимости электрической проводимости веществ от их химического состава.
- Для определения взвешенных частиц в водных растворах используются нефелометры (мутномеры).

# Кондуктометр, нефелометры



В работе мутномера используется фотометрический принцип и определяющий поглощение в слое анализируемого вещества при условии, что источник излучения и детектор расположены на одной оси. Находит применение в водоподготовке, водоочистке, в пищевом и химическом производстве.

# ОВП метр

- ОВП метр (ORP метр) измеряет окислительно-восстановительный потенциал. ОВП или ORP (от англ. redox (потенциал) — reduction-oxidation reaction) — это уровень способности химических веществ восстанавливаться, то есть присоединять электроны.
- С помощью ОВП (ORP) метра можно измерить окислительно-восстановительный потенциал в водоемах и бассейнах, аквариумах, и даже ОВП почвы. С точки зрения водоподготовки можно проводить измерения ОВП жидкостей: воды и слабых водных растворов, кислот, щелочей, солей.

# ОВП метр

Окислительно-восстановительный потенциал определяют электрохимическим методом с использованием стеклянного электрода, и выражают в милливольтках (мВ) относительно стандартного водородного электрода в стандартных условиях.

В природных условиях значение ОВП воды находится в пределах от — 400 до + 700 мВ. Окислительно-восстановительный потенциал взаимосвязан с уровнем кислотности (рН) и зависит от температуры среды.

# ОВП метр



# Солемер



Прибор для измерения концентрации растворенных в воде солей называется солемером или TDS-метром (TDS от «total dissolved solids» — общее содержание растворенных твердых веществ). Принцип действия солемера достаточно прост и основан на прямой зависимости электропроводности раствора (силы тока между электродами прибора) от количества растворенных в воде соединений.

# Солемер

Для того, чтобы определить концентрацию в воде солей, достаточно налить ее в небольшую емкость и опустить электроды прибора в воду. После этого на жидкокристаллическом экране солемер выведет результат в миллиграммах на литр. Солемеры имеют заводскую калибровку, для дополнительной калибровки имеются специальные калибровочные растворы. Солемеры хорошего качества при правильном уходе не требуют частого проведения этой процедуры. Чтобы TDS-метр прослужил долго, он должен быть сертифицирован и иметь гарантию.



# Мультиметр

- Лабораторный мультиметры — устройство, имеющее несколько входов, позволяющих одновременно исследовать и рН, ОВП, электропроводность и содержание растворенного кислорода. Приборы отличаются друг от друга набором совместимых с устройством электродов, объемом встроенной памяти, качеством дисплея. Благодаря универсальности мультиметры идеально подходят для исследований не только в лабораторных, но и в полевых условиях.

# Мультиметр





Инфракрасный  
метод

# Применение ИК-спектроскопии

Применяется в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микро-приставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии. Инфракрасная спектроскопия играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра.

# Применение ИК-спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет исследовать твердую, жидкую фазы биологической массы, что позволяет изучать биологический образец в целом, без предварительных химических обработок. Поглощение органических веществ в различных участках инфракрасного диапазона определяется входящими в состав молекулы химическими группировками, а точнее образующими их связями, поэтому метод позволяет суммарно определить родственные вещества, по характеристическим зонам поглощения.

# Применение ИК-спектроскопии

Методами инфракрасной спектроскопии наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего изготавливается большое число разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров. Дальняя ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решёток полупроводников, межмолекулярных колебаний.

# Применение ИК-спектроскопии

Области ИК-спектроскопии наиболее частого применения:

1. Исследование строения, установление функциональных групп, по найденным характеристическим частотам.
2. Установление идентичности, например, исследуемого вещества с известным образцом, которые должны иметь тождественные спектры (как в области характеристических частот, так и в области скелетных колебаний).
3. Решение задач. Определение чистоты: наличие «посторонних» пиков свидетельствует о примесях.
4. Количественный анализ: интенсивность поглощения в определенных частях спектра пропорциональна концентрации вещества.
5. Изучение внутри- и межмолекулярных взаимодействий, например установление наличия водородных связей.

# Применение ИК-спектроскопии

Однако этими областями использование ИК-спектроскопии не ограничивается. В случае просто построенных молекул изучение молекулярных спектров дает возможность вычислить межатомные расстояния, валентные углы, энергию связи. Величины, полученные спектроскопическим методом, сопоставляются с величинами, полученными другими методами (например, рентгенографическим), и делают достоверными наши сведения о строении молекул.

Изучением спектров поглощения удалось открыть свободные радикалы, например  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$  и др., играющие важную роль как промежуточные продукты в ряде реакций.

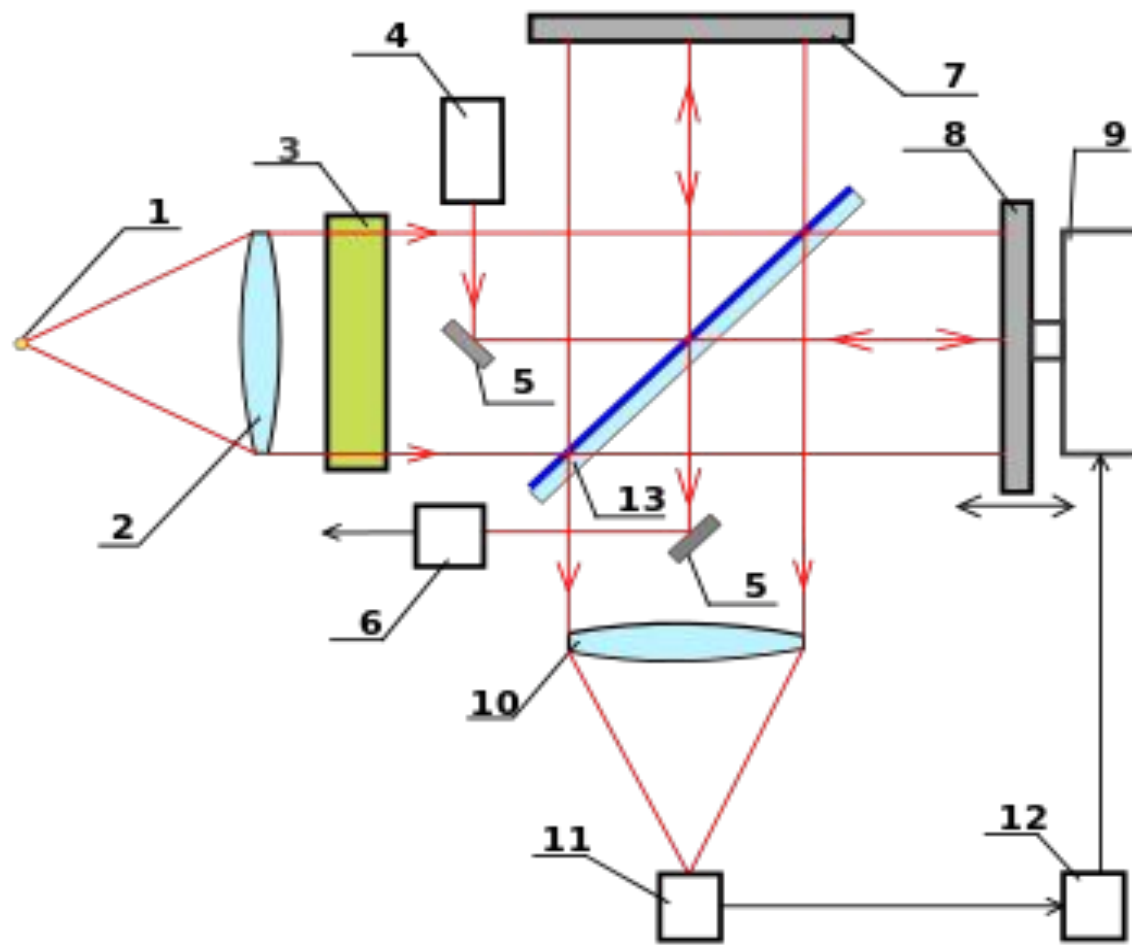


# Дисперсионные ИК-спектрометры

Наиболее часто используются двухлучевые дисперсионные ИК-спектрометры. Одна часть излучения пропускается через анализируемый образец, а вторая — через образец сравнения (чистый растворитель, или таблетка бромида калия без пробы). Эти два пучка попеременно попадают на детектор, где создают сигналы разной интенсивности. Их соотношение даёт величину пропускания  $T$ .

Фурье-спектрометр представляет собой интерферометр Майкельсона, в котором одно из зеркал выполнено подвижным, что позволяет варьировать разницу хода лучей. Смещение зеркала производится механическим приводом, управляемым ЭВМ.

# Схема оптического Фурье-спектрометра



# Схема оптического Фурье-спектрометра

1 — источник белого света или исследуемый источник; 2 — линза коллиматора; 3 — кювета с исследуемым веществом; 4 — опорный (эталонный) лазер; 5 — вспомогательные зеркала опорного пучка от лазера; 6 — фотоприёмник опорного пучка; 7 — неподвижное зеркало; 8 — подвижное зеркало; 9 — механический привод подвижного зеркала; 10 — объектив фотоприёмника; 11 — фотоприёмник; 12 — управляющий и обрабатывающий интерферограмму компьютер; 13 — светоделительная пластина.

# Схема оптического Фурье-спектрометра

Главным компонентом Фурье-ИК-спектрометров является интерферометр Майкельсона. Его ключевыми элементами являются три зеркала. Светоделительное зеркало (пластина) делит пучок излучения на две части, одна из которых отражается от неподвижного зеркала, а вторая — от подвижного (сканера). Оба отражённых пучка затем снова попадают на светоделительное зеркало, где объединяются и направляются на детектор (фотоприёмник). Подвижное зеркало призвано создавать разницу оптического пути (разность хода) для двух пучков света. При разности хода в  $(n+1/2) \times \lambda$  проходящие пучки взаимно уничтожаются, а отражённые, напротив, усиливаются. В результате получается интерферограмма — график зависимости интенсивности зарегистрированного излучения от разности хода пучков.

# Схема оптического Фурье-спектрометра

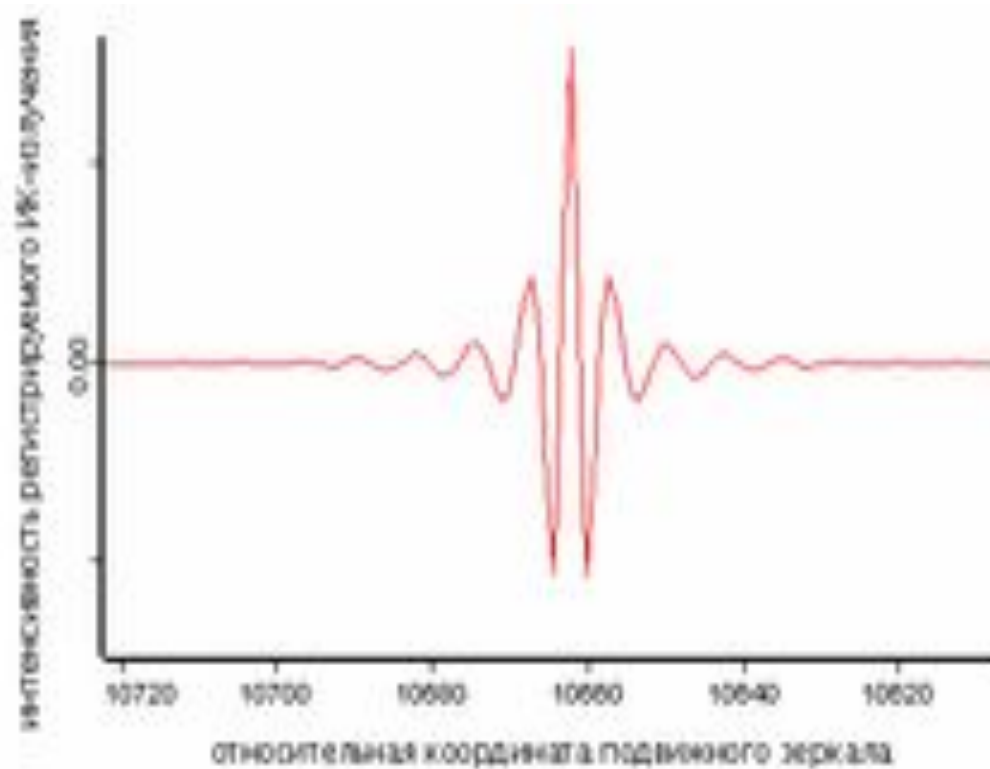


Рис.2 Интерферограмма полихроматического излучения

# Схема оптического Фурье-спектрометра

Для монохроматического света она имеет форму косинусоиды. Для используемого в ИК-спектроскопии полихроматического света она приобретает более сложную форму и содержит всю спектральную информацию о падающем на детектор пучке. Далее интерферограмма пересчитывается в инфракрасный спектр путём преобразования Фурье.



Люминисцентный  
метод

# Люминесцентные методы анализа

Люминесцентный анализ - это исследование свечения атомов, молекул и других частиц, которые возникают в результате электронного перехода при возвращении из возбужденного состояния в основное.

Исследуемые молекулы приводят в состояние оптического возбуждения, а затем регистрируют интенсивность люминесценции, возникающей в результате испускания возбужденными молекулами квантов света при возвращении молекул в основное состояние. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, некоторые вещества могут люминесцировать после обработки специальными реактивами.



# Люминесцентные методы анализа

Возбуждение атомов может осуществляться в результате химических реакций (хемилюминесценция), протекания тока (электролюминесценция), поглощения света (флуоресценция) под воздействием ультрафиолетовых (фотолюминесценция), рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолюминесценция) лучей. Анализатор жидкости Флюорат-02-2М (далее – анализатор) предназначен для измерения массовой концентрации неорганических и органических примесей в воде, а также воздухе, почве, технических материалах, продуктах питания.

# Люминесцентные методы анализа

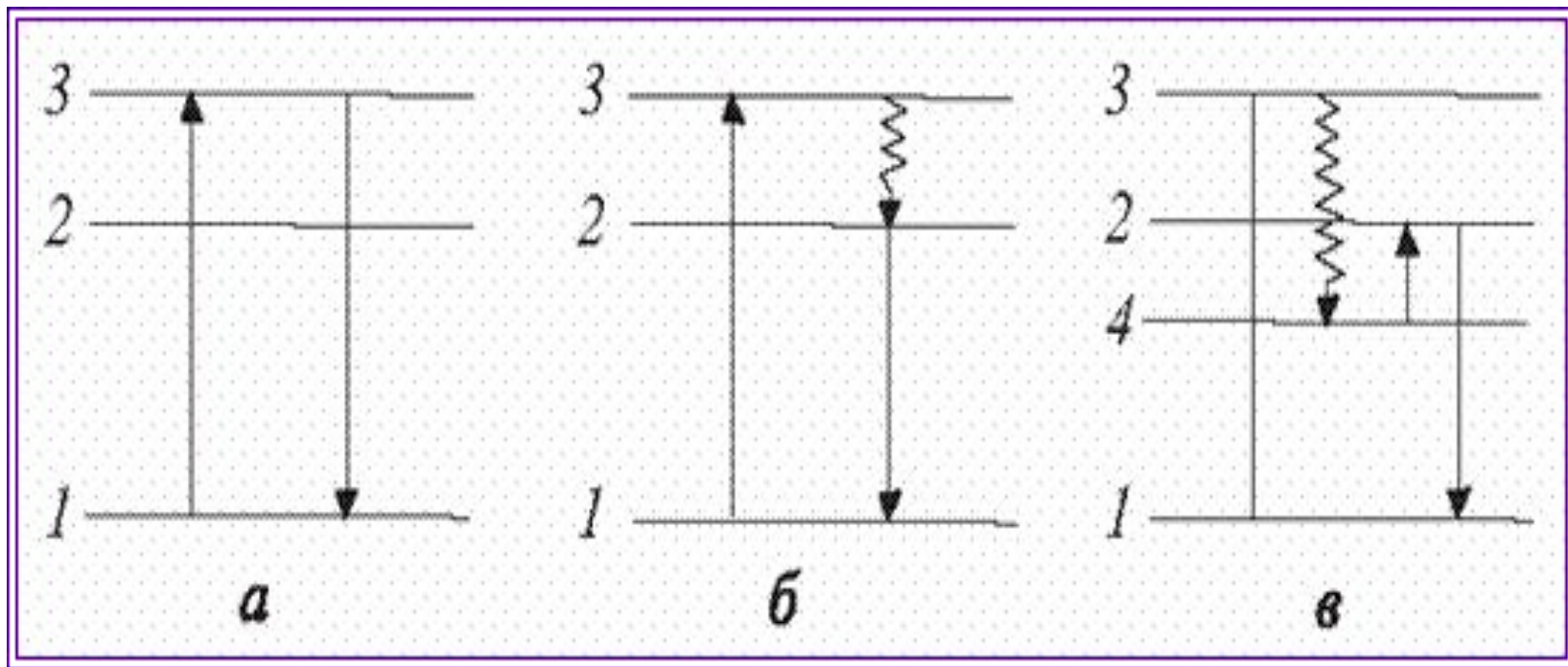


Рис. 1 Виды люминесценции по механизму элементарных процессов: а) резонансная б) спонтанная в) вынужденная

# Люминесцентные методы анализа

При резонансной люминесценции квант излучения, испускаемый частицей, равен поглощенному кванту (рис. 1, а). Резонансная люминесценция характерна преимущественно для атомов, а также для простейших молекул, находящихся в газообразном состоянии при низких давлениях. При этом выделяют особый вид резонансной люминесценции — атомную флуоресценцию, т. е. свечение атомов в газовой фазе, возбуждаемое световыми квантами.

Возбужденная частица при взаимодействии с окружающими частицами может передать последним часть энергии в виде тепла и перейти на уровень 2 (рис. 1, б).

# Люминесцентные методы анализа

При резонансной и спонтанной люминесценции вероятность возвращения частиц из возбужденного состояния в основное определяется внутренними свойствами частиц и не зависит от температуры. Люминесценция, возникающая при переходе частицы с возбужденного уровня 2 на основной уровень, называется спонтанной. Уровень испускания 2 лежит ниже уровня 3 и поэтому излучаемый квант оказывается меньше поглощенного. Спонтанная люминесценция характерна для паров и растворов сложных молекул.

# Люминесцентные методы анализа

В ряде случаев возбужденная частица, прежде чем перейти на излучательный уровень 2, оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4, непосредственный переход с которого на основной уровень является запрещенным (рис. 1, в). Для перехода на излучательный уровень 2 частице необходимо сообщить дополнительную энергию в виде тепла или света.

Люминесценция, отвечающая такому механизму, называется вынужденной, и очевидно, что длительность свечения частиц в этом случае будет существенно зависеть от температуры.

# Люминесцентные методы анализа

Вынужденная люминесценция характерна для сложных органических молекул, находящихся при низкой температуре или помещенных в вязкие или стеклообразные среды. У таких молекул метастабильным обычно является триплетный уровень. Методы, основанные на собственной люминесценции веществ, исключительно селективны в отличие от методов определения элементов, использующих органические реагенты. Избирательность люминесцентного анализа можно повысить, варьируя экспериментальные условия (длину волны возбуждения и регистрации сигнала, время наблюдения в фосфоресцентных методах, химические параметры, например рН раствора, температуру и т.д.).

# Люминесцентные методы анализа

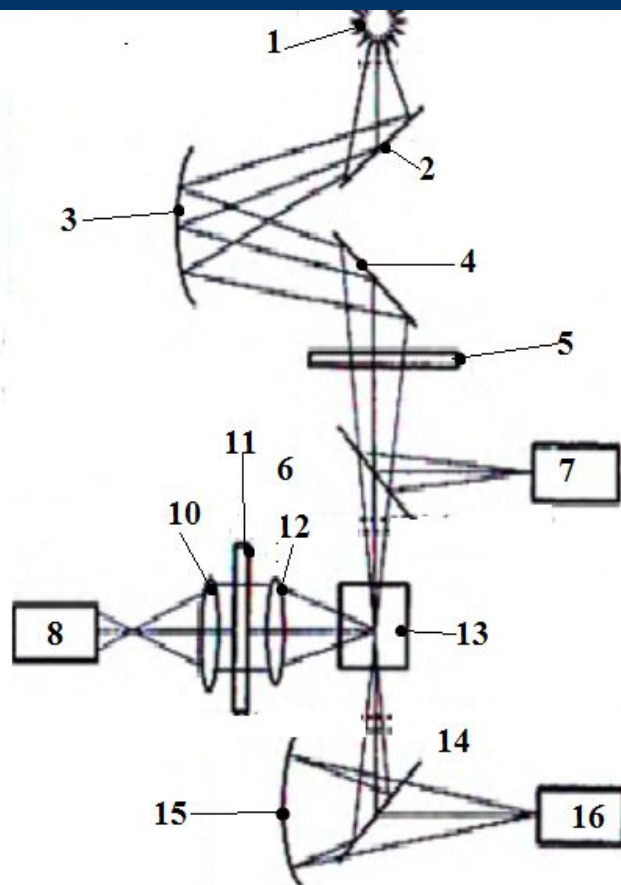


Рис.2 Оптическая схема анализатора Флюорат-02-2М.

# Люминесцентные методы анализа

1 – источник света; 2 – 4 – система зеркал канала возбуждения; 5 – светофильтр канала возбуждения; 6 – светоделительная пластина опорного канала; 7 – фотоприёмник опорного канала; 8 – фотоприёмник канала регистрации; 10, 12 – фокусирующие линзы канала регистрации; 11 – светофильтр канала регистрации; 13 – кювета; 14 – светоделительная пластина канала пропускания; 15 – фокусирующее зеркало канала пропускания; 16 – фотоприёмник канала пропускания.



# Люминесцентные методы анализа

В канале пропускания излучение ксеноновой лампы 1 проходит через систему зеркал 2 – 4, светофильтр канала возбуждения 5, светоделительную пластину 6, кварцевую кювету с образцом 13 и, отражаясь от светоделительной пластины 14 и зеркала 15, попадает на приёмник излучения 16 канала пропускания. Электрический сигнал от этого приёмника зависит от оптической плотности образца и называется сигналом пропускания.

# Люминесцентные методы анализа

Под действием излучения ксеноновой лампы в кювете с образцом происходит возбуждение люминесценции растворённых веществ. В канале регистрации излучение люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы 13 проходит через собирающую линзу 12, светофильтр 11, выделяющий спектральную область регистрации, фокусирующую линзу 10 и попадает на приёмник излучения канала регистрации люминесценции 8 (ФЭУ). Электрический сигнал этого приёмника зависит от концентрации и состава определяемых веществ в растворе и называется сигналом люминесценции.

# Люминесцентные методы анализа

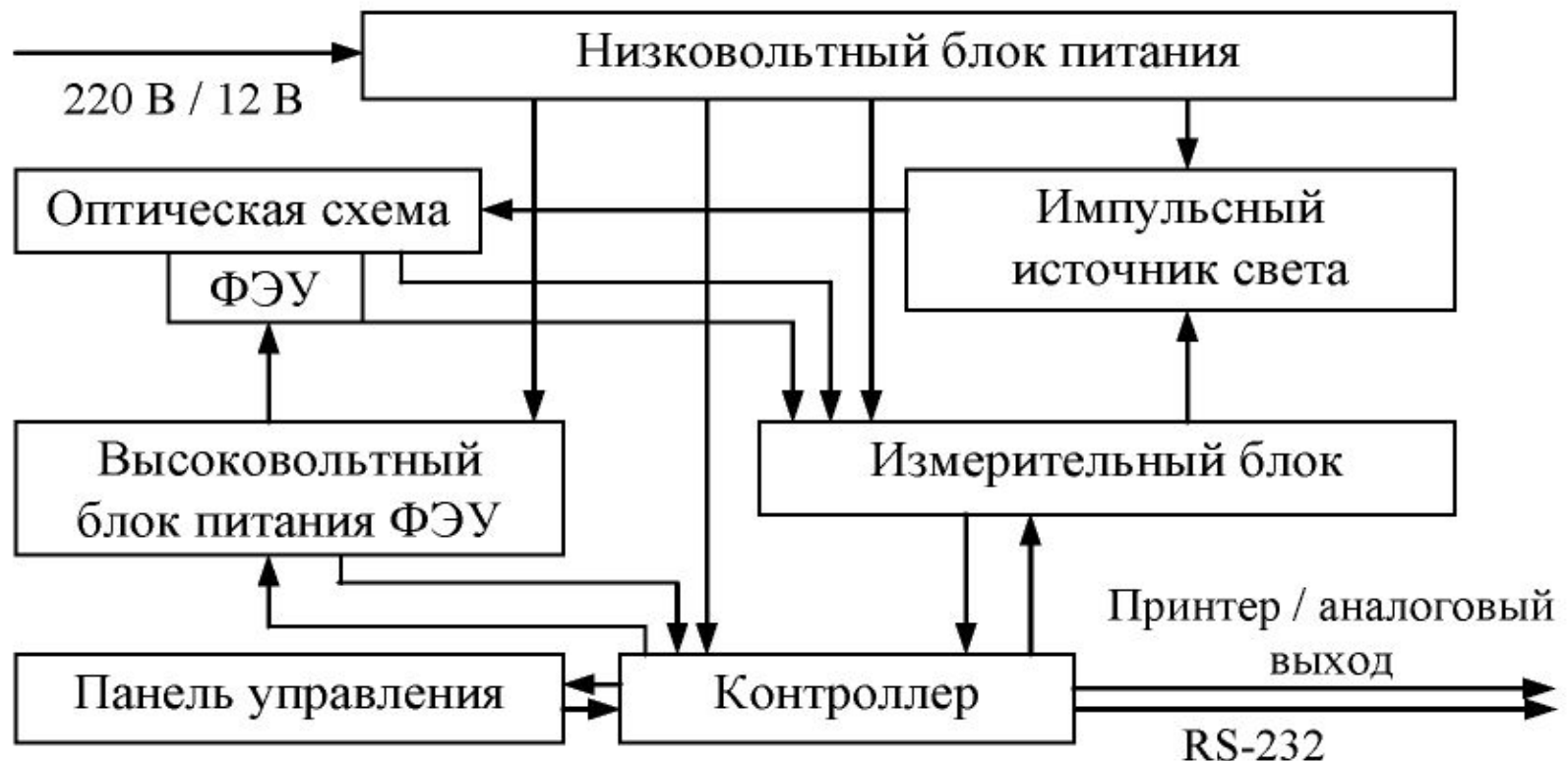


Рис. 3 Структурная схема анализатора Флюорат-02-2М

# Люминесцентные методы анализа

Низковольтный блок питания преобразует переменное напряжение сети в нестабилизированное постоянное напряжение 12 В (при питании от сети переменного тока 220 В; при питании от источника постоянного тока 12 В в преобразовании нет необходимости), а затем в постоянное стабилизированное напряжение (+5 В, +15 В, -15 В), необходимое для питания блока питания ФЭУ, измерительного блока и контроллера.

Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы длительности 100 мкс с частотой, определяемой микропроцессорным контроллером (5 Гц или 4 Гц).

# Люминесцентные методы анализа

Измерительный блок содержит приёмники излучения, служащие для преобразования световых сигналов в электрические сигналы пропускания и сравнения и осуществляет регистрацию сигналов, поступающих от этих приёмников и от ФЭУ. Блок питания ФЭУ состоит из генератора высоковольтного напряжения и управляющего микропроцессора. Генератор вырабатывает высоковольтное (1 кВ) стабилизированное напряжение, необходимое для работы ФЭУ. Микропроцессор управляет установкой напряжения на ФЭУ (чувствительностью ФЭУ), работой электромеханической шторки и фиксирует состояние перегрузки ФЭУ.

# Люминесцентные методы анализа

Панель управления служит для выбора режимов работы прибора, ввода и вывода значений исходных параметров и результатов измерения на ЖК-дисплей.

Микропроцессорный контроллер обеспечивает выполнение команд, поступающих с клавиатуры, хранение в оперативной памяти значений исходных параметров, контролирует работу всех систем, управляет запуском импульсного источника света, обменом данными по каналу RS-232, выводом данных и сообщений об ошибках на ЖК-дисплей.

# Люминесцентные методы анализа

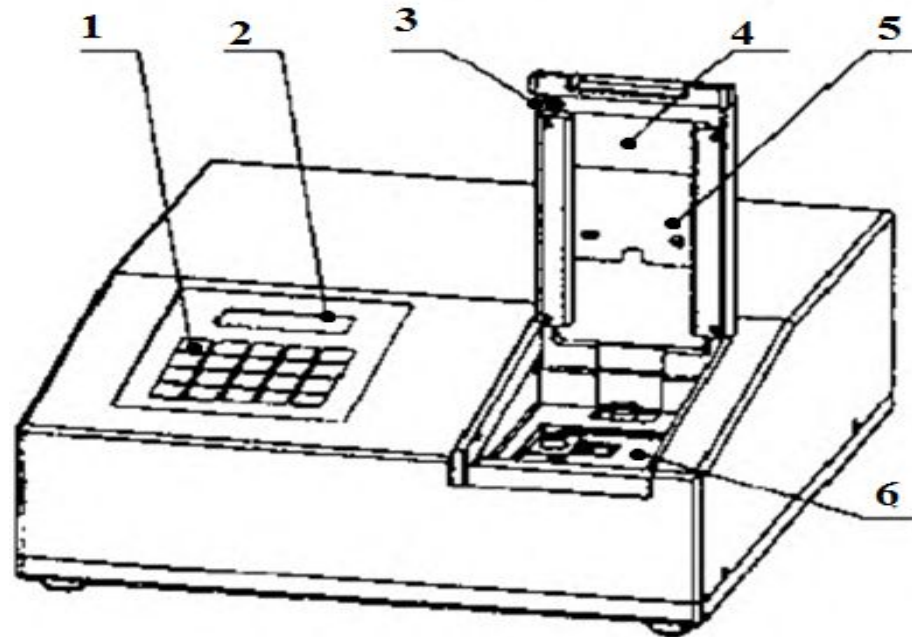


Рис.4 Общий вид анализатора Флюорат-02-2М 1 – клавиатура; 2 – жидкокристаллический дисплей; 3 – флажок, замыкающий датчик крышки; 4 – крышка кюветного отделения; 5 – сдвижная заслонка; 6 – кюветное отделение.