ХАРКІВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

ХІМІЧНА МЕТРОЛОГІЯ ТА СУЧАСНІ МЕТОДИ ПРОБОПІДГОТОВКИ

Навчальний посібник

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

ХІМІЧНА МЕТРОЛОГІЯ ТА СУЧАСНІ МЕТОДИ ПРОБОПІДГОТОВКИ

Навчальний посібник

Харків – 2024

УДК 543.422.
Х 46

Рецензенти:

І. М. В'юник – д.х.н., професор, зав. кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

А. О. Дорошенко – д.х.н., професор, зав. кафедри органічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

В. Л. Чергинець – д.х.н., зав. відділом синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту монокристалів НАН України.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 13 від 28 серпня 2023 року)

Хімічна метрологія та сучасні методи пробопідготовки : навчальний посібник / О. І. Юрченко, Т. В. Черножук, А. В. Пантелеймонов, О. М. Бакланов. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 128 с.

Х 46

ISBN 978-966-285-831-0

В навчальному посібнику представлені сучасні матеріали з хімічної метрології та пробопідготовки з інтенсифікацією ультразвуком, мікрохвильовим та ультрафіолетовим опроміненням. У посібнику представлені лабораторні роботи з сучасних методів пробопідготовки та хімічної метрології, наведені вказівки щодо їх виконання.

Посібник призначено для студентів та аспірантів хімічного факультету.

УДК 543.422.

ISBN 978-966-285-831-0

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024
© Юрченко О. І., Черножук Т. В., Пантелеймонов А. В., Бакланов О. М., 2024
© Прудник Н. Є., макет обкладинки, 2024

ЗМІСТ

Передмова.....5

1 Поняття пробопідготовки. Теорія та практика відбору проб. Якість пробо відбору.....7
1.1 Теорія та практика відбору проб. Якість пробо відбору.....8
1.2 Відбір проб сипучих речовин.....9
1.3 Відбір проб кухонної солі.....11
1.4 Відбір проб розсолів.....12
1.5 Відбір проб природних вод та атмосферних опадів.....13
1.6 Відбір проб повітря.....17
1.7 Відбір проб ґрунтів.....18
1.7.1 Визначення валового вмісту елементів у ґрунтах.....18
1.7.2 Визначення рухливих форм елементів у ґрунтах.....20

2 Автоклавна пробопідготовка в хімічному аналізі.....22

3 Мікрохвильове випромінювання в інтенсифі-кації пробо підготовки.....25

4 УФ-випромінювання в інтенсифікації пробопідготовки. Фотохімічна пробо підготовка.....28

5 Ультразвук та його використання для інтенси-фікації пробо підготовки.....36
5.1 Основні відомості щодо ультразвуку та його дії на речовину.....36
5.2 Застосування ультразвуку при пробопідготовці для посилення аналітичного сигналу.....39
5.3 Ультразвук в електрохімічних методах аналізу.....41
5.4 Ультразвук у пробопідготовці при аналізі харчових продуктів.....41
5.4.1 Застосування ультразвуку при аналізі харчових продуктів без мінералізації.....42
5.4.2 Використання ультразвуку для інтенсифікації мінералізації харчових продуктів.....44
5.4.3 Аналіз харчових продуктів із застосуванням техніки карбонізації та ультразвуку.....46
5.5 Використання ультразвуку середніх і високих частот в інтенсифікації стадії мінералізації харчових продуктів рослинного і тваринного походження.....49
5.6 Використання спільної дії ультразвуку високої і низької частот в інтенсифікації стадії мінералізації харчових продуктів рослинного і тваринного походження.....52
5.7 Використання спільної дії ультразвуку високої і низької частот в інтенсифікації пробопідготовки цукру та продуктів на його основі до визначення токсичних мікроелементів.....54

5.8 Ультразвук в інтенсифікації сухої мінералізації
харчових продуктів окисниками у пароподібній формі 56
5.9 Інтенсифікація концентрування гумінових речовин
із розсолів дією високочастотного ультразвуку 61
5.10 Двочастотний ультразвук в підготовці проб природних
розсолів до визначення ртуті абсорбцією холодної пари 64

6 Метрологічні аспекти хімічного аналізу 67
6.1 Межа виявлення та нижня границя визначуваних вмістів 68
6.2 Терміни та визначення 71
6.3 Метрологічні характеристики методів аналізу 73

7 Лабораторні роботи 84
Лабораторна робота № 1
Суха мінералізація солодких вин та її особливості 84
Лабораторна робота № 2
Ультразвук в інтенсифікації розчинення харчових продуктів
на прикладі кухонної солі та цукру 87
Лабораторна робота № 3
Мокра мінералізація харчових продуктів
та її інтенсифікація дією ультразвуку 89
Лабораторна робота № 4
Ультразвукова інтенсифікація сорбційного концентрування
кадмію із вод та розчинів кухонної солі 92
Лабораторна робота № 5
Ультразвукова інтенсифікація екстракційного концентрування
міді із вод та розчинів кухонної солі 94
Лабораторна робота № 6
Ультразвукова інтенсифікація пробопідготовки шампанських вин.
Атомно-абсорційне визначення вмісту цинку у шампанському 95
Лабораторна робота № 7
Інтенсифікація дією ультразвуку кислотної екстракції жирів.
Визначення вмісту міді в жирах 98
Лабораторна робота № 8
Визначення вмісту основної речовини CsCl у сольовому
теплоносії АЕС методом сонолюмінесцентної спектроскопії 101
Лабораторна робота № 9
Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах . 102

8 Тестові завдання, задачі та запитання 107

Перелік використаних джерел 117

Додаток 120

ПЕРЕДМОВА

На кафедрі хімічної метрології хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна готують фахівців зі спеціалізацій «Аналітична хімія та хімічна метрологія» та «Фармацевтична хімія». Конкурентноздатний випускник повинен володіти основами аналітичних методів контролю якості навколишнього середовища, харчових продуктів, фармацевтичних препаратів тощо. Найважливішою стадією хімічного аналізу є пробопідготовка, що займає більше ніж 90 % часу аналізу. Наприклад, суха мінералізація борошна займає не менше ніж 16 год, мокра – 8 год. Пробопідготовка – сукупність дій над об'єктом аналізу (здрібнювання, мінералізація, гомогенізація, екстракція, гідроліз, осадження та ін.) з метою перетворення проби в підходящу для наступного аналізу форму (сухий залишок, розчин та інше), стан речовини, а також для концентрування / розведення аналіту й видалення компонентів, що заважають аналізу. Характер пробопідготовки визначається природою зразку і аналітичним методом, що використовується для подальшого аналізу. За природою матриці зразків проби класифікують на органічні, неорганічні та змішані, а за агрегатним станом – тверді, рідкі та газоподібні.

Основне завдання пробопідготовки – підготовка речовини, матеріалів, компонентів аналізу для певного виду аналізу. Задача пробопідготовки – переведення аналіту із зразка чи об'єкта в аналітичну форму раціональним способом. Ефективність такого переведення описується як ступінь вилучення аналіту і є відношенням кількості аналіту в отриманому зразку до його кількості в початковій пробі. Вилучення вважається ефективним, якщо воно перевищує 90 %. Пробіподготовка допомагає підвищити точність одержуваних результатів, розширити досліджуваний діапазон значень, підвищити безпеку дослідження, прискорити тест, поліпшити прецизійність і зменшити невизначеність результатів аналізу. Похибки на стадії пробопідготовки неможливо врахувати на інших стадіях аналітичного процесу. Тому знання та навички щодо пробопідготовки є дуже важливими. Пробопідготовка використовується в таких галузях, як атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, матеріалографія, хроматографія, спектроскопія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний і рентгенофлуоресцентний аналіз, мінералогічні дослідження й багато інших. Основні етапи пробопідготовки: відбір проб; первинне просушування; подрібнення; взяття наважок; гомогенізація; мінералізація; змішування; випарювання; перемішування проб, попереднє концентрування; розсів, оцінка розміру часточок; термопідготовка і т.д.

Для прискорення пробопідготовки використовують накладання зовнішніх фізичних впливів, таких як вплив ультразвуку (УЗ), електричного струму, полів високої частоти (ВЧ), мікрохвильового випромінювання (МВ), ультрафіолетового опромінення (УФ), комбінацію УЗ із УФ і лазерної обробки. Набути таких знань та навичок є завданням спецкурсу кафедри хімічної метрології «Хімічна метрологія та сучасні методи пробопідготовки». Представлені методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт зі спецкурсу «Хімічна метрологія та сучасні методи пробопідготовки», виконання яких надасть студентам навички пробопідготовки: сухої мінералізації харчових продуктів на прикладі солодких вин як одного із найскладніших об’єктів аналізу; інтенсифікації розчинення харчових продуктів на прикладі кухонної солі та цукру, мокрої мінералізації харчових продуктів та її інтенсифікації під дією УЗ тощо.

Посібник містить результати сучасних досліджень, проведених на кафедрі хімічної метрології ХНУ імені В. Н. Каразіна щодо використання високочастотного та надвисокочастотного ультразвуку, а також одночасної дії ультразвуку низької та надвисокої частот для інтенсифікації пробопідготовки.

Також у посібнику наведена інформація щодо визначеня великих концентрацій елементів (200–600 г/л) у технологічних розчинах з використанням запропонованого авторами нового методу аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія». Наведено метрологічні аспекти хімічного аналізу.

Матеріал відповідає навчальній програмі спецкурсу «Хімічна метрологія та сучасні методи пробопідготовки» для студентів четвертого курсу спеціалізацій «Аналітична хімія і хімічна метрологія» та «Фармацевтична хімія».

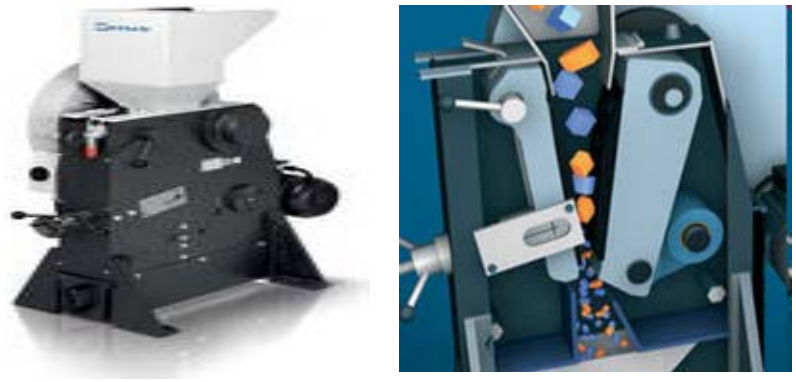
1 ПОНЯТТЯ ПРОБОПІДГОТОВКИ. ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ВІДБОРУ ПРОБ. ЯКІСТЬ ПРОБОВІДБОРУ

Пробопідготовка – сукупність дій над об'єктом аналізу (здрібнювання, мінералізація, гомогенізація, екстракція, гідроліз, осадження та ін.) з метою перетворення проби, яка підходить для наступного аналізу форму (сухий залишок, розчин та ін.), стан речовини, а також для концентрування / розведення аналіта й рятування від компонентів, що заважають аналізу.

Вибір способу підготовки проб залежить від складу та структури аналізованого об'єкта (матриці), хімічних властивостей аналіту (А), методу вимірювання сигналу, метрологічних вимог до якості аналізу, наявності приладів, їх вартості, традицій та інших.

Основне завдання пробопідготовки – підготовка речовини, матеріалів, компонентів аналізу для певного виду аналізу. Пробопідготовка допомагає підвищити точність одержуваних результатів, розширити досліджуваний діапазон значень, підвищити безпеку дослідження, прискорити тест, поліпшити прецизійність і зменшити похибку аналізів.

Пробопідготовку забезпечує система пробопідготовки – сукупність технічних пристроїв: дробарки, млини, змішувачі, центрифуги, регулятори тиску, регулятори витрати, дозатори і т.д., що послідовно або паралельно виробляють необхідні перетворення, а також контрольно-вимірювальні прилади, що вимірюють та контролюють параметри технологічних операцій (рівнеміри, манометри, термометри тощо).



а) б)

Рисунок 1.1 – Щекова дробарка: а) загальний вигляд; б) принцип роботи

Планетарні кульові млини використовуються тоді, коли необхідний найвищий ступінь подрібнення. Планетарний кульовий млин PM 100 подрібнює та змішує від м'яких, середньо-твердих до дуже твердих, крихких та волокнистих матеріалів. Планетарний кульовий млин PM 100 використовується там, де потрібний найвищий ступінь тонкості (рис. 1.2). Можна виконувати сухе та мокре подрібнення. Планетарний кульовий млин PM 100 – це настільна модель з однією станцією для роз-

Рисунок 1.2 – Планетарний кульовий млин PM 100

мольних склянок з номінальним об'ємом від 12 до 500 мл.

Однією з головних вимог до систем пробопідготовки є їхня хімічна інертність і стійкість, тобто здатність не впливати безконтрольно на досліджуваний об'єкт аналізу, не руйнуватися і не деградувати під впливом шкідливих факторів, які часто присутні при відборі та підготовці проби, таких як:

– висока температура (до 1000 °С) при відборі проби димових газів (продуктів горіння) безпосередньо з димаря печі;

– високий тиск (до 25,0 МПа) при відборі проби газу безпосередньо з магістрального трубопроводу;

– високі концентрації сірководню, азотної кислоти під час аналізу складу хвостових газів у процесі Клауса.

Пробопідготовка використовується в таких галузях, як атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, матеріалографія, хроматографія, спектроскопія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний і рентгенофлуоресцентний аналіз, мінералогічні дослідження й багато ін.

1.1 Теорія та практика відбору проб. Якість пробовідбору

Проба – частина об'єкта аналізу, яка з ним співпадає за складом і властивостями, тобто проба має бути представницькою (репрезентативною).

Відбір проб – важливий етап процесу одержання достовірної інформації про якість продукції, вона є складовою частиною аналітичного процесу. Слід зазначити, що помилки, які пов'язані з неправильним відбором проб, виправити практично неможливо. Основний внесок у загальну похибку аналізу робить стадія відбору проби; вважають, що пробу відібрано ідеально, якщо її внесок у похибку становить 60–80 %. При правильному виборі методу аналізу результати можуть бути неправильними, якщо пробу неправильно відібрано та підготовлено до аналізу. Усі стадії аналізу пов'язані між собою та впливають на його результат. У свою чергу, відбір і підготовка проби залежать не тільки від природи зразка, а й від способу вимірювання аналітичного сигналу.

Розрізняють три види проб:

1. Первинна чи генеральна проба відбирається на першому етапі від великої маси матеріалу. Маса відібраного матеріалу може бути до 50 кг та більше.

2. Лабораторна чи паспортна проба виходить шляхом скорочення первинної проби до маси, яка потрібна на виконання всіх аналізів (1–2 кг). Проба шифрується, і частина її зберігається у ВТК до витрачання партії матеріалу (щонайменше 6 місяців).

3. Аналітична проба відбирається від лабораторної. Маса її зазвичай до 1 г, при дуже малому вмісті аналізованого елемента наважку збільшують до 5–10 г.

При відборі проби треба враховувати:

1. Агрегатний стан аналізованого об'єкта.

2. Неоднорідність матеріалу.

3. Надходить матеріал у тарі або без упаковки.

4. Завдання аналізу (визначається середній вміст компоненту або розподіл за глибиною шару).

5. Необхідну точність оцінки вмісту (точність для визначення активного компонента в лікарському препараті має бути вищою, ніж при аналізі руди).

6. Можливість зміни складу об'єкта та змісту компонента в часі (змінний склад води у річці, коливання складу димових газів промислового підприємства тощо).

Склад проби та всієї партії об'єкта аналізу мають бути ідентичними. Цій умові можуть задовольняти лише добре перемішані рідини та гази. Партією вважають певну кількість однорідного сировинного матеріалу чи виробів. Зазвичай це дуже значні маси природних та промислових об'єктів. Тож від партії відбирають середню пробу. Середньою пробою називають відносно невелику кількість досліджуваного матеріалу, який за своїм складом, фізичним та фізико-хімічним властивостям відповідає всій партії.

1.2 Відбір проб сипучих речовин

Для відбору проб на різній глибині використовують щупи (рис. 1.3).

Цілий твердий об'єкт може бути неоднорідним. Об'єкт дроблять, розпилюють або висвердлюють через рівні проміжки та з точкових (разових) проб становлять генеральну пробу.

Після відбору генеральну пробу твердої речовини гомогенізують – подрібнюють та просіюють.

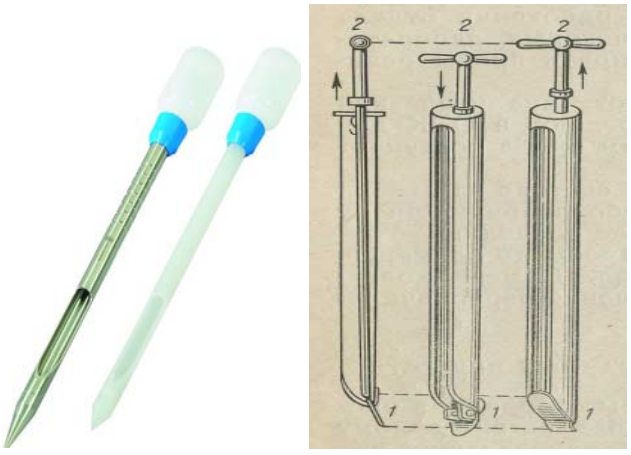


Рисунок 1.3 – Щупи для відбору сипучих проб з різної глибини

Рисунок 1.4 – Ступки для тонкого перетирання проби

Великі шматки розбивають у дробильних машинах та млинах різного типу.

Фракцію 0,1 мм для хімічного аналізу одержують у лабораторних умовах, застосовуючи кульові млини та дискові стирачі.

Частинки меншого розміру отримують розтиранням у ступках з агату, яшми, кварцу, порцеляни (рис. 1.4).

Квартування – пробу у вигляді усіченого конуса ділять на 4 сектори; залежно від однорідності матеріалу 1, 2, 3 частини відбирають, інші відкидають, потім повторюють операцію.

Рисунок 1.5 – Механічні ділільники

Вичерпування (вибірка) – пробу розсипають рівним шаром у вигляді квадрата і ділять на 25 рівних квадратів; із центру квадратів у шаховому порядку совком відбирають рівні порції матеріалу. Спосіб застосовують на останніх стадіях обробки проби.

Використання механічних та ручних дільників різних конструкцій зменшує похибку аналізу (рис. 1.5).

Готову пробу поміщають у дві чисті та сухі судини, що герметично закриваються (зазвичай металеві, скляні або пластмасові банки), один з яких направляють в лабораторію для аналізу, а другий зберігають у постачальника протягом 1,5–6 міс. на випадок перевірки (контрольна або арбітражна проба). Загалом термін зберігання проби залежить від ціни матеріалу та наявності сухих складських приміщень. Зберігають проби до того часу, поки матеріал буде повністю прийнятий споживачем (покупцем).

Для кожного виду матеріалу є інструкція або стандарт відбору проби.

Наприклад, відбір проб готової продукції кухонної солі досить добре викладені в ДСТУ 3583-2015 Сіль кухонна. Загальні технічні умови і в ДСТУ 4886.1:2007 Сіль кухонна. Правила відбирання і готування проб.

1.3 Відбір проб кухонної солі

Проби для аналізу кухонної солі відбирають у такий спосіб. Від партії солі в дрібному упакуванні пробу беруть від кожного вагону або від кожних 20 т солі з різних місць цілими впакованими одиницями в такій кількості:

Маса одиниці упаковки, г	Кількість одиниць упаковки, які відбирають, шт.
5000	2
750	6
600	6
500	6
250	9
100	24

Відібрану сіль ретельно змішують і квартуванням виділяють середню пробу.

Для аналізу йодованої солі, розфасованої в дрібне упакування, середню пробу не складають. Аналіз на вміст йоду повинен виконуватися в кожній випадково відібраній пробі йодованої солі. Від кожної партії, на яку складається сертифікат, відбирають на менше 3 проб.

Від партії солі, завантаженої у вагони без упакування (навалом), пробу складають із окремих виїмок, узятих щупом з кожного вагону в шести різних місцях. Кожна виїмка солі становить 0,5 кг. Сіль всіх відібраних виїмок ретельно змішують і квартуванням виділяють середню пробу.

Квартування роблять у такий спосіб. Сіль насипають у вигляді правильної купи (конусом), яку двома взаємно перпендикулярними перетинами ділять на чотири рівні частини. Дві протилежні частини відкидають, а інші добре перемішують і зазначеним способом знову ділять на чотири частини. Розподіл і перемішування продовжують доти, поки маса солі, що залишилася, буде відповідати встановленій масі середньої проби.

Маса середньої проби повинна становити для солі «Екстра», «Мелена» (помол № 0, 1 і 2), «Дробленка» або Зернова» – 1,5 кг. Для меленої солі помолу № 3,00–2,25 кг.

Середню пробу солі на місці відбору ділять на три рівні частини в умовах, що виключають можливість її забруднення, та поміщають у чисті сухі банки або пляшки.

Посуд із середніми пробами закривають добре притертими корковими або скляними пробками, заливають сургучем або парафіном. Одна проба передається в лабораторію для аналізу, інша – зберігається на випадок арбітражного аналізу, а третя – передається виробнику.

Відібрані середні проби забезпечуються етикетками із чіткою вказівкою найменування продукту, сорту, заводу-виробника, маси партії, числа місяця, дати й місця відбору проби, номера вагона й накладної, станції й дати відправлення. Етикетка підписується особами, які відбирали пробу.

1.4 Відбір проб розсолів

Відбір проб розсолів виконується за допомогою спеціальних пробовідбірних пристроїв – батометрів. Основною частиною батометра є відкрита по обидва боки циліндрична посудина ємністю 1–3 л. Він має відкидні кришки, що закриваються зверху та знизу спеціальним пружинним механізмом. Кришки за допомогою пружин зафіксовані у відкритому положенні. Після занурення в шар розсолу за допомогою спускного пристрою кришки закривають і посудину із пробкою піднімають на поверхню. Для відбору проб розсолів звичайно використовують батометри Майєра, Скадовського–Зернова або Рутнера (рис. 1.6).

Рисунок 1.6 – Батометри

Розрізняють прості й змішані (усереднені) проби розсолу.

Прості проби, що отримані шляхом однократного відбору в одному пункті водойми всього обсягу необхідної для аналізу проби розсолу, характеризують склад розсолу в момент відбору в конкретному місці. Змішані проби – проби, отримані шляхом об’єднання декількох простих проб. При відборі змішаних проб особливо важливий облік характеру розподілу й зміни вимірюваних компонентів у досліджуваному об’єкті.

При рівноцінності характеристик всіх місць об’єкта, що досліджується, середню пробу одержують змішуванням рівних частин простих проб, відібраних через рівні проміжки часу. В інших випадках готують середню пропорційну пробу з таким розрахунком, щоб обсяг або число простих проб відповідали місцевим коливанням складу розсолу. При цьому чим менше інтервали між складовими змішаної проби, тим вона точніше.

Змішані проби розсолу використовуються при вивченні стану соляних озер.

При відборі проби розсолу варто враховувати фактори, здатні спотворити дійсний склад розсолу: дощ, який пройшов, джерела, водостоки й т.д.

Відібраний розсол може містити у взвішеному стані кристали солі або мулисті частки. У цьому випадку необхідно профільтрувати розсол на місці відбору через сухий фільтр, попередньо промитий очищеною, ізопієстичною дистиляцією, соляною кислотою й бідистильованою водою.

Склянка, у яку відбирається проба розсолу, повинна бути ретельно вимита й не менше трьох разів обполіскана розсолом, що наливається. При заповненні склянки розсолом, варто залишити в ній небагато повітря, не доливаючи до пробки 4–5 см. Після заповнення вона ретельно запечатується й заливається сургучем або парафіном. Прикріплюється етикетка з номером проби, датою і місцем відбору та переліком операцій, проведених із пробою на місці відбору. Проби розсолу для виконання аналізів на вміст мікроелементів відбираються тільки в поліетиленові або фторопластові склянки.

1.5 Відбір проб природних вод та атмосферних опадів

Проби з річок та водних потоків відбирають для визначення якості води в басейні річки, придатності води для харчового використання, зрошення, для водопою худоби, риборозведення, купання та водного спорту, встановлення джерел забруднення.

Для визначення впливу місця скидання стічних вод та вод приток, проби відбирають вище за течією та в точці, де відбулося повне змішування вод. Слід пам’ятати, що забруднення може бути нерівномірно поширено за потоком річки, тому зазвичай проби відбирають у місцях максимально бурної течії, де потоки добре перемішуються. Пробовідбірники поміщають вниз за течією потоку, розташовуючи на потрібній глибині.

Проби з природних та штучних озер (ставків) відбирають з тими ж цілями, що і проби води з річок. Однак, враховуючи тривалість існування озер, на перший план виступає моніторинг якості води протягом тривалого періоду часу – кількох років (у тому числі в місцях, передбачуваних до використання людиною), а також встановлення наслідків антропогенних забруднень води (моніторинг її складу) та властивостей. Відбір проб із озер має бути ретельно спланований для отримання інформації, до якої можна було б застосовувати статистичну оцінку.

Слабопроточні водойми мають значну неоднорідність води в горизонтальному напрямку. Якість води в озерах часто сильно відрізняється по глибині через термальну стратифікацію, причиною якої можуть бути фотосинтез в поверхневій зоні, підігрів води, вплив донних відкладень та ін. У великих глибоких водоймах може з’являтися також внутрішня циркуляція.

Слід зазначити, що якість води у водоймищах (як озерах, так і річках) має циклічний характер, причому спостерігається добова та сезонна циклічність. З цієї причини щоденні проби слід відбирати в той самий час доби (наприклад, о 12 год), а тривалість сезонних досліджень повинна бути не менше 1 року, включаючи дослідження серій проб, відібраних протягом кожної пори року. Це особливо важливо для визначення якості води в річках, що мають режими, що різко відрізняються – межень і паводок.

Проби вологих опадів (дощу та снігу) надзвичайно чутливі до забруднень, які можуть виникнути в пробі при використанні недостатньо чистого посуду, потраплянні сторонніх (не атмосферного походження) частинок та ін. Вважається, що проби вологих опадів не слід відбирати поблизу джерел значних забруднень атмосфери – наприклад, котелень або ТЕЦ, відкритих складів матеріалів і добрив, транспортних вузлів та інших. У разі проби опадів зазнаватиме значний вплив зазначених локальних джерел антропогенних забруднень.

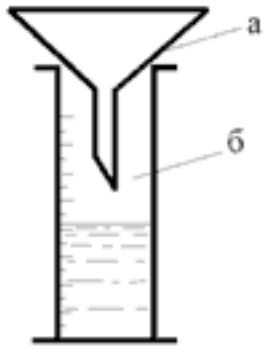


Рисунок 1.7 – Прилад для збирання рідких опадів (дощомір): а – лійка; б – мірний циліндр

Зразки опадів збирають у спеціальні ємності, приготовані з нейтральних матеріалів. Дощова вода збирається за допомогою лійки (діаметром не менше 20 см) в мірний циліндр (або безпосередньо у відро) і зберігається в них до аналізу (рис. 1.7).

Розрахунок кількості опадів (h) у міліметрах проводиться за формулою

$$h = \frac{4V}{\pi D^2} = \frac{d^2}{D^2} \cdot H, \qquad (1.1)$$

де V – об’єм зібраної проби опадів, мл;

D – діаметр вирви, см;

d – діаметр мірного циліндра, см;

H – висота стовпа зібраної рідини.

Об’єм снігу в перекладі на воду можна також обчислити за наведеною вище формулою (рівн. 1.1), де D – діаметр керна.

Проби ґрунтових вод відбирають для визначення придатності ґрунтових вод як джерела питної води, а також для технічних або сільськогосподарських цілей; для визначення впливу на якість ґрунтових вод потенційно небезпечних господарських об’єктів; при проведенні моніторингу забруднювачів ґрунтових вод.

Ґрунтові води вивчають, відбираючи проби із артезіанських смердловин, колодязів, джерел. Слід мати на увазі, що якість води в різних водоносних горизонтах може значно відрізнятися, тому при відборі проби

ґрунтових вод слід оцінити доступними способами глибину горизонту, з якого відібрано пробу, можливі градієнти підземних потоків, інформацію про склад підземних порід, через які пролягає обрій. Оскільки в точці відбору проби можуть утворитися концентрації різних домішок, відмінні від їх концентрацій у водоносному шарі, необхідно відкачувати зі смердловини (або з джерела, роблячи в ньому поглиблення) воду в кількості, достатній для оновлення води в свердловині, водопроводі, поглиблення тощо. Проби води з водопровідних мереж відбирають з метою визначення загального рівня якості водопровідної води, пошуку причин забруднення розподільної системи, контролю ступеня можливого забруднення питної води продуктами корозії та ін. Для отримання репрезентативних проб при відборі води з водопровідних мереж дотримуються таких правил:

– відбір проб проводять після спуску води протягом 10–15 хв – часу, зазвичай достатнього для оновлення води з забруднювачами, що накопичилися;

– для відбору не використовують кінцеві ділянки водопровідних мереж, а також ділянки із трубами малого діаметра (менше 1,2 см);

– для відбору використовують, наскільки можна, ділянки з турбулентним потоком – крани поблизу клапанів, вигинів;

– при відборі проб вода повинна повільно текти у пробовідбірну ємність до її переповнення.

Відбір проб з метою визначення складу води (але не якості!) проводиться також при вивченні стічних вод, вод і пари котельних установок та ін. Подібні роботи мають, як правило, технологічні цілі, вимагають від персоналу спеціальної підготовки та дотримання додаткових правил безпеки. Польові методи цілком (і часто дуже ефективно) можуть бути використані фахівцями і в цих випадках, однак із зазначених причин, ми не рекомендуватимемо їх до роботи освітнім установам, населенню та громадськості.

При відборі проб слід звертати увагу (і фіксувати в протоколі) на гідрологічні та кліматичні умови, що супроводжували відбір проб, такі як опади та їх велика кількість, паводки, межень і застійність водойми та ін.

Проби води для аналізу можуть відбиратися як безпосередньо перед аналізом, так і заздалегідь. Для відбору проб фахівці використовують стандартні батометри або бутлі місткістю не менше 1 л, що відкриваються і наповнюються на необхідній глибині. У зв’язку з тим, що для аналізу польовими методами за яким-небудь одним показником (за винятком розчиненого кисню та БПК) зазвичай достатньо 30–50 мл води, відбір проб безпосередньо перед аналізом може бути виконаний в колбу місткістю 250–500 мл (наприклад, зі складу комплекту-лабораторії, вимірювального комплекту тощо).

Зрозуміло, що посуд для відбору проб має бути чистим. Чистота посуду забезпечується попереднім миттям його гарячою мильною водою (пральні порошки і хромову суміш не використовувати!), багаторазовим споліскуванням чистою теплою водою. Надалі для відбору проб бажано використовувати той самий посуд. Судини, призначені для відбору проб, попередньо ретельно миють, обполіскують не менше трьох разів водою, що відбирається, і закупорюють скляними або пластмасовими пробками, прокип'яченими в дистильованій воді. Між пробкою та відібраною пробою в посудині залишають повітря об'ємом 5–10 мл. У загальний посуд відбирають пробу на аналіз лише тих компонентів, які мають однакові умови консервації та зберігання. Відбір проб, не призначених для аналізу відразу ж (тобто відбираються завчасно), проводиться в скляний або пластмасовий (бажано фторопластовий) посуд місткістю не менше 1 л, що герметично закривається.

Для отримання достовірних результатів аналіз води слід виконувати якомога швидше. У воді протікають процеси окиснення-відновлення, сорбції, седиментації, біохімічні процеси, викликані життєдіяльністю мікроорганізмів та ін.

В результаті, деякі компоненти можуть окислюватися або відновлюватися: нітрати – до нітритів або іонів амонію, сульфати – до сульфітів; кисень може витрачатися на окиснення органічних речовин тощо. Відповідно можуть змінюватися і органолептичні властивості води – запах, смак, колір, каламутність. Біохімічні процеси можна сповільнити, охолодивши воду до температури 4–5 °С (у холодильнику).

Однак навіть володіючи польовими методами аналізу, не завжди можна виконати аналіз відразу ж після відбору проби. Залежно від передбачуваної тривалості зберігання відібраних проб може виникнути необхідність у їх консервації. Універсального консервуючого засобу не існує, тому проби для аналізу відбирають в кілька бутлів. У кожній з них воду консервують, додаючи відповідні хімікати залежно від компонентів, що визначаються. Для одержання достовірних результатів, проби води аналізують якнайшвидше після відбору (протягом 1–2 год, в крайньому випадку – 12 год) або фіксують. Проби можна стабілізувати на кілька годин шляхом охолодження їх до 0 °С, на кілька місяців – шляхом різкого охолодження до -20 °С. Визначувані сполуки фіксують найчастіше додаванням різних консервуючих речовин. Оскільки універсальної консервуючої речовини не існує, для повного аналізу води пробу зазвичай відбирають в кілька пляшок і консервують її, додаючи різні речовини. Консервування стічних вод хімічними реагентами ускладнюється у випадку присутності в пробі нерозчинних речовин. Консервування допускається при умові, якщо консервуючий реагент не заважає визначенню необхідних компонентів стічної води

і якщо визначення неможливо провести безпосередньо після відбору проби. Деякі відомості про способи консервування окремих компонентів, особливо

Таблиця 1.1

Консервування проб води

Компонент, що визначається	Кількість консерванта на 1 л води	Максимально можливий час зберігання проби	Особливості зберігання проби
Залізо загальне	3 мл HCl! (до pH=2)	2 доби	Склянки без повітря
Важкі метали	3 мл HNO_3! (до pH=2)	3 доби	Тільки у скляному посуді
Нітрати	2–4 мл хлороформа	3 доби	Зберігати при 4 °С
Феноли	4 г NaOH	1–2 доби	Зберігати при 4 °С в скляному посуді

відбору та зберігання проб води, можна знайти в табл. 1.1. Однак ні консервування, ні фіксація визначуваних сполук шляхом охолодження проби не забезпечують постійного складу відібраної води необмежено довго. В зв'язку з цим слід уникати довгого зберігання проб.

1.6 Відбір проб повітря

Універсального способу пробовідбору, що дозволяє одночасно вловлювати з повітря всі забруднюючі речовини, немає. Вибір адекватного способу відбору визначається, перш за все, агрегатним станом речовин, а також їх фізико-хімічними властивостями. У повітрі забруднюючі компоненти можуть бути у вигляді: газів (наприклад NO, NO_2, CO, SO_2), парів (переважно органічних речовин з температурою кипіння до 230–250 ^{o}C), аерозолів (туман, дим, пил).

Найбільш часто використовуються такі способи пробовідбору повітря. Вакуумні (без концентрування) засновані на заборі невеликих обсягів повітря у спеціальні контейнери. Джерела похибок: 1) порушення герметичності; 2) сорбція на стінках контейнера.

Аспіраційні (з концентруванням) засновані на пропусканні відомого обсягу повітря за допомогою різноманітних аспіраційних пристроїв через поглинальне середовище або через трубку з сорбентом. Джерела похибок: 1) неточний вимір обсягу; 2) неправильний облік агрегатного стану; 3) проскок забруднювача.

Оптимальний об'єм повітря V, необхідний для визначення токсичної домішки із заданою точністю, можна прорахувати за такою формулою:

$$V = \frac{a \cdot V_0}{V_n \cdot K \cdot C}, \qquad (1.2)$$

де a – нижня межа виявлення в аналізованому об'ємі проби, мкг;

V_0 – загальний об'єм проби, мл;

V_n – об'єм проби, взятої для аналізу, мл;

C – гранично допустима концентрація, мг/м^3;

K – коефіцієнт, що відповідає часткам ГДК (1/2, 1 ГДК тощо.).

Відбір парогазових речовин у рідкі поглинальні середовища – найпоширеніший спосіб. Аналізовані речовини розчиняються або вступають у хімічну взаємодію з поглинальним середовищем (хемосорбція), яка забезпечує повноту поглинання за рахунок утворення нелетких сполук. При цьому спрощується підготовка проби до аналізу, який зазвичай проводять у рідкій фазі (рис. 1.6–1.7).

Рисунок 1.8 – Методи відбору проб повітря

«Проскок» K (%) обчислюють за формулою

$$K = \frac{A_2}{(A_1 + A_2) \cdot 100}, \qquad (1.3)$$

де A_2 – маса речовини у другому абсорбері, мкг;

A_1 – маса речовини у першому абсорбері, мкг.

Ефективність поглинання вважають достатньою, якщо в першій посудині абсорбувалося близько 95 % досліджуваної речовини.

1.7 Відбір проб ґрунтів

1.7.1 Визначення валового вмісту елементів у ґрунтах

На відміну від природних вод та повітря хімічний склад ґрунтів і донних відкладів є більш стабільним у часі та просторі, особливо щодо основних компонентів. А вміст мікрокомпонентів може змінюватися

залежно від глибини відбору проби і місця відбору. Для визначення антропогенних забруднювачів проби ґрунтів та донних відкладень відбирають в районах найбільш інтенсивного забруднення.

Всі інгредієнти ґрунтів можна поділити на три групи. До першої групи відносять речовини, які складають мінеральну частину ґрунтів, а також вуглець і азот органічних сполук. До другої групи належать біологічно активні та доступні для рослин компоненти. До третьої групи входять неорганічні та органічні токсичні речовини, які є антропогенними забруднювачами ґрунтів та донних відкладень. При цьому треба мати на увазі, що один і той же компонент може одночасно входити до різних груп. Наприклад, мікроелементи мідь, цинк, кобальт можуть одночасно бути і забруднювачами ґрунтів, якщо неподалік розташований комбінат кольорової металургії.

Відібраний для аналізу ґрунт висушують на повітрі протягом кількох діб. Донні відкладення відбирають за допомогою спеціальних пристроїв – ґрунтовідбірників, відділяють від них воду фільтруванням під вакуумом і висушують на повітрі, як і ґрунти. Висушування сприяє припиненню мікробіологічних процес ів, які призводять до зміни вмісту біогенних елементів та органічних сполук.

Рисунок 1.9 – Пробовідбірники ґрунтів та відбір проб ґрунту

Пробовідбірники ґрунтів представлені на рис. 1.9.

Підготовка проби до аналізу. Повітряносухий ґрунт або донні відкладення масою 600–750 г розміщують на чистому папері і вилучають з них корені рослин, камінці на інші включення. Великі грудки ґрунту розтирають у фарфоровій ступці і перемішують з основною масою. Середню пробу ґрунту готують до аналізу квартуванням. Для цього ретельно перемішану пробу розміщують на чистому папері у вигляді квадрата і шпателем ділять по діагоналі на чотири рівні частини. Дві протилежні частини відкидають, а дві інші – об’єднують, перемішують, і з цього ґрунту відбирають пробу для аналізу.

Для одержання однорідного зразка середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25 мм. Грудочки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють.

Просіювання через ґрунтові сита треба проводити із закритою кришкою і відкривати її не раніше ніж через 2–3 хв після закінчення просі-

ювання. Це дає можливість осісти пилу і не втратити найбільш активну частину ґрунтів та донних відкладень – мулисту фракцію. Таку підготовку ґрунтів та донних відкладень виконують для проведення валового аналізу.

Валовий склад ґрунтів та донних відкладень характеризують такими показниками, як гігроскопічна вода, втрата при прожарюванні (ВПП), вміст мінеральних речовин – вміст вуглецю та азоту органічних сполук, вміст загального азоту, вміст діоксиду вуглецю, карбонатів та хімічних компонентів мінеральної частини. До мінеральної частини входять оксиди кремнію, заліза (III), алюмінію, марганцю (II), титану (IV), кальцію, магнію, калію, натрію, фосфору (V) та сірки (VI).

Валовим аналізом називають комплекс визначень, що дозволяє встановити валовий або компонентний склад ґрунтів, тобто одержати уявлення про загальний вміст в ґрунті хімічних елементів та їх оксидів. Валовий аналіз включає визначення гігроскопічної води, втрати при прожарюванні, вмісту органічного вуглецю та азоту, а також вмісту оксидів, що входять до складу мінеральної частини ґрунтів (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, MgO, SO_3, P_2O_5, K_2O, Na_2O). В карбонатному ґрунті, крім того, визначають CO_2 карбонатів.

1.7.2 Визначення рухливих форм елементів у ґрунтах

Під рухливістю розуміють спроможність хімічних елементів переходити у рідку форму і переміщуватися в об’ємі ґрунту.

Запропоновані десятки різноманітних схем послідовного екстрагування. Найбільш відома схема Тесс’є, яка дозволяє з достатньою вірогідністю оцінити вміст рухливих і, отже, найбільш небезпечних для навколишнього середовища форм знаходження елементів в ґрунтах. Згідно з цією схемою виділяють такі фракції: обмінна і «карбонатна» форми; елементи, зв’язані з оксидами марганцю; елементи, зв’язані з оксидами заліза та алюмінію; сульфідна та органічна форма. Для визначення хімічних форм Fe і Mn, що містяться в ґрунтах, була розроблена методика, заснована на вилученні іонів Fe та Mn 1 М розчином $Mg(NO_3)_2$ з pH 8,5 для вилучення обмінних форм; 0,7 М розчином $NaClO_4$ з pH 8,5 для зв’язаних з органічними речовинами форм; 0,1 М розчином хінгідрину гідроксиламіну з pH 2 для оксидів Mn, 0,25 М розчином KI в 0,25 М HCl для аморфних оксидів Fe і розчином, що містить по 0,2 М $H_2C_2O_4$ і $(NH_4)_2C_2O_4$ з pH 3, для вилучення кристалічних оксидів Fe. Концентрації Fe і Mn в розчинах визначали за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв’язаною плазмою (АЕС-ІЗП). Частину, що залишилася Fe і Mn, визначали тим же методом у мінералізаті, отриманому методом мокрої мінералізації залишку після вилучення інших

форм. При використанні методики 5-східчастої послідовної екстракції для визначення хімічних форм знаходження Cu і Ni в ґрунтах як послідовні екстрагуючі розчинники застосовано розчини: 1 М $AcONH_4$, 1 М $NH_2OH \cdot HCl$ в 25-відсотковий AcOH, 0,1 М HCl, 0,5 М NaOH і 8 М HNO_3. В отриманих фракціях та в розчині мінералізату після розчинення твердого залишку в суміші HF і HNO_3 визначено вміст іонів Cu і Ni методами полум'яної та електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Для визначення хімічних форм елементів As, Al, Hg, Cd, Cr, Pb і Sb було використано послідовну екстракцію в 5 етапів (деіонізованою водою, оцтовою кислотою, солянокислим гідроксиламіном, H_2O_2 і ацетатом амонію, HF та HNO_3) з подальшим визначенням Cd і Hg методом електротермічної ААС; Pb, Cu, Cr і Al – АЕС-ІЗП; As і Sb – ААС з генерацією гідридів.

Як показники рухливості хімічних елементів в ґрунтах використовують: 1. концентрацію (активність) хімічних елементів в ґрунтових розчинах або близьких до них за складом витяжок (водних або солевих з низькою концентрацією електроліту). Цей показник називають фактором інтенсивності (ступінь рухливості). Запас (вміст) рухомих сполук хімічних елементів. Цей показник називають фактором ємності. Він характеризує можливість ґрунтів до відновлення в ґрунтових розчинах концентрації хімічного елементу при його використанні або переносі. Фактори інтенсивності та ємності – два важливих параметри, що впливають на використання хімічних елементів рослинами. Рухомість хімічних елементів в ґрунтах залежить від властивостей твердих фаз ґрунтів, процесів розчинення-осадження сполук, сорбії-десорбції, іонного обміну, комплексоутвореннння та ін. До рухомих відносять сполуки, які вилучають з ґрунту будь-яким екстрагуючим розчином.

2 АВТОКЛАВНА ПРОБОПІДГОТОВКА В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ1

Одним з найбільш важливих і ефективних напрямків пробопідготовки для вирішення широкого спектра аналітичних завдань є застосування замкнених реакційних об'ємів, так званих автоклавних систем з резистинним нагріванням. У другій половині 70-х років, практично одночасно, для аналітичних цілей створюються автоклави з резистивним нагріванням фірмою Perkin-Elmer Corporation USA та Інститутом колоїдної хімії та хімії води НАН України.

Прискорити розтин проб, що важко розкладаються за звичайних умов, і скоротити кількість застосовуваних для їх розкладання реактивів (і тим самим знизити поправки контрольного досліду) можна, використовуючи аналітичні автоклави цільового призначення – герметично замкнуті хімічні реактори, в яких реакції розкладання протікають при підвищених тисках та температурах (150–200 °С). Автоклавна пробопідготовка різко спрощує і прискорює процедуру аналізу важкорозчинних речовин і матеріалів. Автоклавне концентрування дозволяє координально послабити вплив інших елементів і знизити межі визначених вмістів.

Пробу поміщають в камеру, додають розчинні агенти (зазвичай суміші кислот, часто в присутності окиснювачів), закривають камеру тефлоновою кришкою, герметизують в металевому корпусі, поміщають в електронагрівач і витримують у вибраному температурному режимі. Після охолодження до кімнатної температури автоклав розгерметизують і отриманий розчин аналізують. При твердо- і рідкофазному селективному розділенні компонентів фази застосовують фільтрування. У деяких випадках реакційну суміш відстоюють та відбирають аліквоту рідкої фази дозатором.

Автоклавна пробопідготівка має низку переваг у порівнянні з розкриттям у відкритих системах. Процес розкладання проб в автоклавах протікає більш ефективно, при цьому в кілька разів скорочується час пробопідготовки, знижується витрата реагентів, виключаються втрати летючих компонентів, покращуються умови роботи, зменшуються енергоємність і трудомісткість етапу пробопідготовки.

Поєднання аналітичних автоклавів і сучасних приладів дозволяє повністю автоматизувати процес аналізу і краще реалізувати потенційні можливості аналітичних методів. При проведенні рутинних аналізів багато в чому саме завдяки автоклавному розкладу вдалося використати високу продуктивність АЕС-ІЗП.

Переші автоклави були з резистентним нагрівом.

У разі використання резестивного нагрівання автоклава найпростішим є нагрівальний пристрій – термостат шахтного типу, в комірках якого встановлюються автоклави.

Використання автоклавів з резистивним нагріванням дозволяє аналізувати будь-який органічний матеріал, виключити низку проміжних операцій і зменшити трудомісткість пробопідготовчої стадії. Стадія деструкції в багатоопераційних автоклавах характеризується сприятливими термодинамічними факторами, що забезпечують повноту мінералізації, відсутність осмолених продуктів в рідкій фазі й ефективність отримання аналітичного концентрату елементів. Особливістю розкладання кислотами в автоклавах є можливість використання майже стехіометричних співвідношень концентрацій елемента і реагенту, у той час як у відкритих системах розкладання проводять у надлишку реагенту. Час розкладання наважки проби скорочується при цьому в кілька разів у порівнянні з розкладанням її у відкритій системі (для об'єктів, що розкриваються у відкритих системах протягом 5–6 год, тривалість розчинення кислотами в автоклавах зазвичай не перевищує 2,5 год).

У більшості випадків автоклави використовувалися як засіб, що дозволив проводити операції пробопідготовки при температурах, що перевищують температури кипіння розчинів при підвищених тисках, тобто для інтенсифікації процесів. Сучасні автоклави дозволяють проводити східчасте нагрівання суміші проби з кислотою при східчастому підйомі тиску. Завдяки цьому час аналізу скорочується в 5–14 разів при зменшенні кількості окиснювачів у 3–8 разів.

Рисунок 2.1 – Аналітичні модулі автоклавної пробоподготовки з резистивним нагріванням МКП-04 і МКП-05

Аналітичні автоклави – фторопластові реакційні камери, герметизовані в рознімному корпусі. Сполучання кришки й корпуса автоклавів здійснюється байонетним затвором. Усі деталі корпуса й кришки автоклавів виконані залежно від функціональних навантажень із різних титанових сплавів з високими термомеханічними й корозійними властивостями. Нижче, на рис. 2.1 представлено автоклави типів МКП-04 і МКП-05, за допомогою яких можна виконувати будь-яку багатоопераційну пробопідготовку з використанням осьового, радіального й латерального градієнтів температур достатньої величини, що існують певний розрахунковий час у реакційній камері автоклава, завдяки особливостям конструкцій цільового призначення.

Таблиця 2.1

Технічні характеристики автоклавів

Характеристика	МКП-04	МКП-05
Максимальна температура в робочому об'ємі реакційної камери, °С	240	240
Максимальний робочий тиск, МПа	20	20
Робочий об'єм реакційної камери, мл	150	30
Маса, кг	2,5	0,9
Діаметр, мм	88	60
Висота, мм	230	150

При автоклавній пробопідготовці об'єкти аналізу піддаються впливу таких факторів: високого тиску, високого та постійного у часі позитивного окислювально-відновного потенціалу системи, високих температур, що перевищують температуру кипіння системи. Досягнення високих температур для кислотних сумішей безпосередньо з роботою у закритих системах – автоклавах. Наприклад, можна використовувати багато летких і агресивних реагентів (азотну, соляну, плавикову кислоти) при температурах вище їх кипіння при атмосферному тиску. Підвищення температури пробопідготовки на 10 ^{o}C прискорює кислотне розкладання у 2–3 рази. При розкладанні найскладніших проб, таких як чисті рідкісні платинові метали, карбід кремнію, нітрид бору, необхідно більш ніж двогодинне розкладання при температурі 250 ^{o}C і вище. Це можливо лише в тому випадку, якщо кожухи автоклавів виконані з мінеральної кераміки, наприклад, як у роторі Nova-8. Важливий момент як для безпеки, так і безперервної роботи – наявність в автоклавах пристроїв скидання тиску при досягненні гранично допустимого рівня. Еволюція автоклавів від розривних бомб до розривних дисків та мембран призвела до випуску автоклавів з клапанами для скидання надлишкового тиску. Наприклад, в автоклавах роторів Nova-8 та SK10 Milestone при досягненні тиску 100 атм скидаються лише 1–2 атм. Очевидною перевагою клапанів перед розривними дисками є можливість елементного аналізу проби після такого скидання, а також безпека: при розриві мембран, наприклад, в автоклавах на 100 атм, одразу 100 атм скидаються в камеру системи.

3 МІКРОХВИЛЬОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ В ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ

Мікрохвильове випромінювання (МХВ) – це один з видів неіонізуючого електромагнітного випромінювання, частоти якого розташовані між інфрачервоною областю й радіочастотами в діапазоні 300–30 000 МГц. Для застосування в промисловості, науці та медицині використовується, головним чином, частота 2450 МГц. Механізм взаємодії МХВ з речовиною полягає в поглинанні останньою енергії електромагнітного випромінювання й розсіюванні її у вигляді тепла. Хоча частота МХВ відповідає обертовому руху молекул, у конденсованому стані, де, на відміну від газової фази, вільний рух молекул відсутній, поглинання енергії негайно призводить до її перерозподілу між молекулами та гомогенному розігріву середовища.

При впливі МХВ на розчини передача енергії здійснюється за двома механізмами: за рахунок переорієнтації диполів розчинника й, у результаті, переміщення в ньому заряджених іонів розчиненої речовини, тобто за допомогою дипольного обертання й іонної провідності. Поглинання мікрохвильового випромінювання за рахунок зазначених ефектів призводить до зростання температури в об’ємі проби, що розкривається, прискоренню процесів масопереносу, що відбуваються в розчинах, дифузії, а також хімічних взаємодій за участю розчинника. Мікрохвильове випромінювання генерується магнетроном, передається за допомогою хвилеводу в робочий об’єм печі та розподіляється за різними напрямками за допомогою циркулятора. Для рівномірного нагрівання реакційні судини поміщаються на роторі, що обертається. Одночасно ротор використовується для забезпечення вентиляції, контролю температури та тиску в автоклавах.

Використання мікрохвильового розкладання дозволяє збільшити ефективність розкладання, скоротити час розкладання й зменшити витрати реактивів.

Мікрохвильові системи можуть бути відкритого й закритого типу. Переваги печей відкритого типу в тому, що можна розкладати проби більшої маси, а також проби з підвищеним вмістом органічних речовин. У печах закритого типу розкладання проводиться при підвищеному тиску, що дозволяє уникнути втрат легколетючих елементів. Найбільш відомі виробники мікрохвильових печей для хімічного розкладання: SEM corporation, Milesnone, Anton Paar.

Мікрохвильове розкладання проводять у посудинах, виготовлених із фторвміщуючих полімерів, рідше із кварцу. При цьому максимальна

Рисунок 3.1 – Мікрохвильова піч

температура нагрівання становить 200–300 ºС, максимальний тиск – 100 атм залежно від виробника й конкретної моделі мікрохвильової печі. Як правило, одна з посудин, у яких проводять розкладання, має датчики контролю температури й тиску.

Нижче наведена найсучасніша лабораторна мікрохвильова система «Марс» (США) (рис. 3.1).

Використання МХ-випромінювання призводить як до істотного скорочення часу розчинення проби, так і часу концентрування первинного розчину проби. Скорочення часу розчинення зразка обумовлено дією трьох факторів: забезпеченням високої температури, створенням у контейнері-автоклаві (де розміщена проба) високого тиску та специфічного впливу МХ-випромінювання на розчин. Крім того, зменшення часу підготовки проби при використанні МХ-випромінювання може бути пов’язане з деякими специфічними особливостями аналізованої системи. Так, під впливом МХ-випромінювання помітно прискорюються утворення в розчині люмінесцентних комплексів (що важливо при люмінесцентному визначенні елементів, які аналізуються), час вилучення аналізованого іону на сорбенті або хроматографічного поділу іонів та інші процеси.

Сушіння та дегідратація. Традиційним для хімічної практики є використання МХ-випромінювання для сушіння та дегідратації препаратів. Особливості цих процесів полягають у тому, що обробці МХ-полем піддаються діелектрики – високодисперсні матеріали (порошки), що складаються, як правило, з невеликих частинок розмірів (від часток мікрометра до декількох міліметрів). При проходженні МХ-випромінювання через об’єм окремих частинок таких порошків його інтенсивність слабшає незначно. Тому розігрів кожної частки відбувається одразу по всьому об’єму. До того ж, у багатьох випадках основний матеріал, що піддається сушінню, сам по собі МХ-випромінювання практично не поглинає, так що розігрів порошку і вилучення з нього води пов’язані тільки зі здатністю молекул, що видаляються. Як тільки в порошку вологи не виявляється, його розігрів припиняється. Ці особливості призводять не тільки до різкого зменшення тривалості сушіння під дією МХ-випромінювання, але і до деяких додаткових ефектів, які спостерігаються, наприклад, в кристалогідратах.

Мікрохвильові реактори – майбутнє мікрохвильової пробопідготовки. Обмеженням камерних систем можна визнати неможливість одночасного розкладання різнотипних проб у різних реакційних сумішах, оскільки

в цьому випадку, у зв'язку з різним поглинанням мікрохвильового випромінювання різними сумішами, різниця температур між пробами може перевищувати 100 °С. Крім того, автоклави та ротори досить складні за конструкцією і, найголовніше, багато коштують. Цих недоліків позбавлені мікрохвильові реактори – станції високого тиску. Поки що такі системи виробляє тільки компанія Milestone – підлогова UltraCLAVE та настільна UltraWAVE. Принцип роботи таких реакторів – проби у пробірках із кришками у штативах власника автоматично встановлюються у реактор. Перед мікрохвильовим опроміненням в камеру подається надлишок інертного газу (аргон/азот, 40–70 атм), що перешкоджає перехресному забруднюванню проб при нагріванні. Реактор безперервно охолоджується циркулятором водоохолоджувачем, що забезпечує, зокрема, дуже швидке охолодження реакційної зони (7–10 хв) після завершення циклу нагрівання. Системи UltraCLAVE та UltraWAVE дозволяють розкладати великі наважки в один цикл: відповідно до 100 та 60 г мінеральних та 35 і 20 г органічних проб. Типовими робітниками рідко використовуються в автоклавах традиційних камерних систем критичні температури понад 250 °С. Перевага реакторних систем у тому, що реакційні судини в цьому випадку легко підходять до автосемплерів різних виробників і можуть бути використані безпосередньо для елементного аналізу на полум'яних ААС, АЕС-ІЗП та МС-АЕС, без традиційного перенесення проб з автоклавів в інший посуд, наприклад, у мірні колби. Це, у свою чергу, значно знижує можливість забруднення проб ззовні після процедури їх розкладання.

Мікрохвильові муфелі – муфелі, в яких нагрівальні панелі робочої зони та проби, що озолюються, поглинають мікрохвильовим випромінюванням. Завдяки значному внеску специфічних ефектів мікрохвильового випромінювання та покращеній конструкції муфеля типовий час озолення у 5–10 разів менший, ніж у традиційних муфелях, і становить 25–35 хв. Використання муфелів, по суті відкритих систем з усіма наслідками, що стосуються летких елементів і форм, виправдане при необхідності сухого озоління великих наважок.

До спеціальних можливостей мікрохвильових систем можна віднести магнітне перемішування проб під час розкладання (екстракції) з постійною або змінною швидкістю перемішування, що зручно при розкладанні великих наважок, наприклад, 2–4 г ґрунтів.

4 УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ В ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ. ФОТОХІМІЧНА ПРОБОПІДГОТОВКА

Ультрафіолетове випромінювання – електромагнітне випромінювання, що займає спектральний діапазон між видимим і рентгенівським випромінюваннями. Довжини хвиль УФ-випромінювання лежать в інтервалі від 10 до 400 нм ($7{,}5\cdot10^{14}$ – $3\cdot10^{16}$ Гц). Найбільш розповсюджене джерело випромінювання – ртутна лампа низького тиску з найбільш інтенсивними лініями 180 та 253,7 нм.

Фотохімічна пробопідготовка – це підготовка проби до аналізу з використанням фотохімічної реакції. *Фотохімічними* називають реакції, що протікають лише при дії променистої енергії. Сутність фотохімічної реакції полягає в активації молекули реагуючої речовини при поглинанні кванта світла. Фотохімічна реакція має такі особливості: висока селективність, яка може бути збільшена при використанні фільтрованого або монохроматичного світла певної довжини хвилі; можливість отримання продуктів, вільних від домішки надлишку реагенту, оскільки роль реагенту відіграє світло. Таким чином, можна обійтися без додаткового очищення та домогтися одержання особливо чистих речовин; незалежність швидкості фотохімічної реакції від температури, що спрощує проведення процесів та забезпечує кращу відтворюваність результатів.

Сутність фотохімічної реакції полягає в активації молекули, яка реагує при поглинанні кванта світла, в результаті якої молекула долає активаційний бар'єр або утворюються радикали, що зумовлюють перебіг певних реакцій.

Початковим актом будь-якого фотохімічного процесу є поглинання кванта світла молекулою речовини і перехід її в електроннозбуджений (фотозбуджений синглетний) стан. Цей стан досягається в результаті поділу електронів однієї з пар при переході електрона з π-, σ-, n- орбіталі основного стану на збуджену орбіталь. В електронно-збудженому стані молекула знаходиться протягом 10^{-9}–10^{-8} с, після чого внаслідок втрати енергії вона переходить у триплетний (метастабільний) стан, що відрізняється від вихідного незбудженого напрямом спіна оптично активного електрону. Тривалість життя молекули у триплетному стані – $10^{-5} \div 10^{-4}$ с і більше. Перехід електронно-збуджених та триплетних молекул назад у вихідний незбуджений стан відбувається як шляхом фізичної дезактивації, так і внаслідок фотохімічних реакцій. У разі фізичної дезактивації енергія електронного збудження молекули витрачається збільшення кінетичної (теплової) енергії молекули чи випромінюється. Енергія молекули в ефектронно-

збудженому чи триплетному стані може витрачатися в присутності відповідної речовини взаємодію Космосу з ним, тобто фотохімічну реакцію. У відсутності такої речовини молекула, що поглинула квант світла, може зазнавати різних структурних змін (полімеризація, ізомеризація, таутомеризація, перегрупування) або утворювати радикали.

До первинних фотохімічних реакцій належить також міжмолекулярне фотоперенесення електронів. Більшість хімічних реакцій протікають за участю триплетних молекул (що пов'язано з великим часом життя), які характеризуються підвищеною реакційною здатністю. Це зумовлено тим, що молекула в триплетному стані має властивості бірадикалу. Молекули, що утворюються в результаті первинного фотохімічного процесу, можуть вступати у взаємодію між собою і реагувати з іншими речовинами. У присутності кисню може відбуватися приєднання до збудженої молекули. Для органічних речовин характерні реакції фоторозпаду, тобто фотолізу. Поширені реакції фотоокиснення, фотовідновлення, фотодиспропорціонування (перенесення електрона між двома молекулами в електронно-збудженому або триплетному стані призводить до відновлення однієї молекули та окиснення іншої). Речовини, що утворюються в результаті первинних фотохімічних реакцій, часто мають високу реакційну здатність і можуть вступати у звичайні хімічні реакції. Ці реакції називаються вторинними фотохімічними реакціями або темновими, або тепловими (термічними), тобто протікають без дії світла.

Таким чином, кожну фотохімічну реакцію можна розділити на три стадії:

– поглинання кванта світла, внаслідок якого з'являється електронно-збуджений або метастабільний триплетний стан молекули;

– первинні фотохімічні процеси, у яких беруть участь молекули в електронно-збудженому стані;

– вторинні або темнові реакції речовин, що утворюються внаслідок первинних процесів.

Селективність фотохімічної активації речовини обумовлена тим, що світло взаємодіє тільки з речовиною, яка його поглинає. До того ж, не все світло, що поглинається речовиною, є хімічно активним. Для кожної речовини є граничне значення довжини хвилі, вище за яке світло не здатне викликати хімічне перетворення даної речовини. Тому, використовуючи монохроматичне світло певної довжини хвилі, можна обмежити його взаємодію з однією або мінімальною кількістю речовин, що містяться в суміші.

Закони фотохімії

Перший закон фотохімії – фотохімічне перетворення відбувається тільки під дією світла, що поглинається речовиною. Якщо речовина поглинає світло такої довжини хвилі, що його енергія вища за енергію

активації (енергії фотохімічного розкладання), то при опроміненні цим світлом реакційної суміші відбуватиметься фотохімічна реакція.

Другий закон фотохімії – закон фотохімічної еквівалентності: кожна молекула, що бере участь у хімічній реакції, яка відбувається під дією світла, поглинає 1 квант променистої енергії, який викликає реакцію.

Цей закон застосовується лише до первинних фотохімічних процесів, оскільки вторинні ланцюгові реакції можуть призводити до того, що повний квантовий вихід (відношення числа молекул, що прореагували, до поглинених квантів) буде значно більше 1, тобто кожен поглинений фотон або квант світла у первинному акті здатний активувати лише одну молекулу. Це означає, що поглинання світла – одноквантовий процес, і квантовий вихід первинного процесу дорівнює 1.

Відповідно до закону фотохімічної еквівалентності було запропоновано одиницю Ейнштейн. Ейнштейн (міжнародне позначення – *E*) – позасистемна одиниця кількості квантів світла (фотонів) певної частоти, яка використовується у фотохімії. Аналогічна одиниці кількості речовини в Міжнародній системі одиниць (СІ) – молю. В одному Ейнштейні міститься кількість фотонів, що дорівнює кількості Авогадро. Таким чином, 1 $E = 6{,}022140 \cdot 10^{23}$ квантів монохроматичного світла.

Названа на честь Альберта Ейнштейна, який пояснив фотоелектричний ефект і ввів уявлення про кванти світла (фотони).

При довжині хвилі 555 нм (зелений колір) 1 Ейнштейну відповідає енергія 215685 Дж і світлова енергія $1{,}47 \cdot 10^6$ лм·с – це може забезпечити освіченість 100000 л протягом 25 хв.

Визначення квантового виходу має значення для розуміння механізму фотохімічної реакції. За величиною квантового виходу фотохімічні реакції можуть бути поділені на два типи:

– реакції з квантовим виходом ≤ 1; при протіканні цих реакцій кількість речовини, що прореагувала, пропорційна кількості світла;

– реакції з квантовим виходом > 1; ці реакції збуджуються світлом і далі йдуть дуже швидко. Реакції другого типу є екзотермічними. Поглинання кванта світла дає початок процесу, що протікає з виділенням енергії. Вивільнена енергія шляхом зіткнення передається іншій молекулі, що стає реакційноздатною, тобто реакція протікає за ланцюговим механізмом.

Джерела випромінювання, світлофільтри

Сонячне світло. Це джерело характеризується високою інтенсивністю в широкому діапазоні спектра. Застосовуючи світлофільтри, можна виділити світлову енергію необхідного діапазону довжин хвиль. Одним із недоліків є сильна зміна інтенсивності, пов’язана зі станом атмосфери, часом доби та року. Тому в даний час сонячне світло як джерело випромінювання практично не використовується.

Лампи розжарювання не можуть знайти широкого застосування, оскільки основна частка світлової енергії, що випромінюється ними, припадає на інфрачервону область спектру, трохи – на видиму, зовсім мало – на УФ.

Ртутні лампи – джерела УФ-випромінювання. Вони представляють собою трубку, колбу або посудину іншої форми з кварцу або тугоплавкого скла, з якого видалено повітря і введено невелику кількість ртуті та інертного газу (наприклад, аргон, ксенон, криптон). Характер розряду залежить від природи газу, його тиску та прикладеної напруги. Ртуть, що міститься в лампі, випаровується і в результаті збудження електричним розрядом починає люмінесцувати. Після цього напруга на лампі знижується приблизно вдвічі порівняно з напругою запалювання. При накладанні напруги на електроди (напруга запалювання) молекули газу в міжелектродному просторі іонізуються і виникає електричний розряд. Спектр випромінювання ртутних ламп лінійний і містить понад 200 ліній різної інтенсивності. Залежно від тиску газу під час роботи ламп їх поділяють на лампи низького (від 0,01 до 1 мм рт.ст.), високого (від 1 до 3 атм), надвисокого (кілька десятків атм) тиску. Для збудження короткохвильового УФ-випромінювання найкращим джерелом є ртутна лампа низького тиску, в спектрі якої є інтенсивна резонансна лінія ртуті при 253,7 нм.

Для отримання довгохвильового УФ-випромінювання внутрішню поверхню ртутної лампи низького тиску покривають шаром люмінофора, що поглинає резонансне випромінювання парів ртуті і випромінює більше довгохвильової УФ-області.

Реакційні судини. Як реакційні судини в основному використовуються кварцові пробірки, кювети, чашки. Якщо опромінення проводиться зверху, використання кварцу не обов’язково, можливе застосування скла. Опромінення необхідно проводити при перемішуванні проби. При тривалому опроміненні часто використовують теплові фільтри, які запобігають випаровуванню проби, і монтуються безпосередньо на випромінювач або реакційну судину.

Застосування УФ-випромінювання для пробопідготовки зразків

Використання УФ-випромінювання для мінералізації ґрунтується на руйнуванні розчинених органічних речовин та металокомплексів під дією квантів електромагнітної енергії.

Гідність фотохімічного методу пробопідготовки полягає у його універсальності до різних класів органічних речовин. Ефективність методу оцінюється часом опромінення проби, після якого рівень корисного сигналу забезпечує кількісну оцінку домішок відповідно до чутливості конкретного способу визначення. Оптимальний час опромінення для відповідних проб

визначається емпірично як час досягнення постійної та відтворюваної величини аналітичного сигналу та є частиною методики пробопідготовки.

Прямий фотоліз є малоефективним процесом внаслідок високої швидкості релаксації продуктів дисоціації, що перешкоджає їхньому просторовому поділу та подальшому розвитку реакції. Для прискорення фотохімічних реакцій розкладання розчинених органічних речовин (РОР) у пробу вводять реагенти, здатні вступати в реакцію як з розчиненою органічною речовиною, так і з проміжними продуктами фотолізу. З цією метою використовують різні окислювачі: персульфати, перхлорати, перманганати, пероксид водню, газоподібні кисень і озон.

Іншим способом збільшення швидкості фотохімічного розкладання РОР є застосування фотокаталізаторів, що є дрібнодисперсними порошками напівпровідникових речовин: SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3, CdS та ін.

Теорія фотокаталізатора заснована на тому, що при поглинанні кванта світла з енергією, достатньою для прямої іонізації, електрон з валентної зони напівпровідника переходить у зону провідності. Електрони, що утворюються, і «дірка» здатні переміщатися до поверхні напівпровідника, на якій є адсорбовані молекули відновника та окислювача, і прореагувати з ними.

Електрон від молекули відновника перетворюється на валентну зону напівпровідника і нейтралізує дірку, а електрон у зоні провідності відновлює окислювач. Іон-радикали, що утворюються, легко вступають у реакцію.

Необхідною умовою подібних фотокаталітичних реакцій є положення потенціалу окиснення відновника не вище за «стелю» валентної зони. Для більшості органічних речовин ця умова виконується. Дрібнодисперсний фотокаталізатор, будучи хорошим сорбентом, значно збільшує поверхневу концентрацію реагентів і стимулює збільшення швидкості реакції. Фотокаталітичні реакції здатні ініціюватися досить м’яким УФ-випромінюванням, що сприятливо з точки зору застосування дешевшої апаратури зі скла. Однак довгохвильове ультрафіолетове випромінювання викликає генерацію «електронно-діркових» пар у глибині напівпровідника, які можуть, не досягнувши поверхні, рекомбінувати.

Ефективною слід визнати генерацію таких пар у приповерхневому шарі і з цих позицій краще жорстке ультрафіолетове випромінювання. Крім того, жорстке ультрафіолетове випромінювання здатне до прямого фотолізу речовин, що не беруть участь у фотокаталітичних реакціях.

В даний час розроблено пристрої для фотохімічної пробопідготовки вод. Відомі конструкції фотомінералізаторів можна поділити на три типи. Опромінюваний розчин прокачується через змійовик. Обидві ці конструкції забезпечують хороше використання ультрафіолетового випромінювання і мають високу продуктивність (час пробопідготовки – від 5 до 20 хв). Автоматизація процесу передбачає ускладнення та подорожчання конструкції

за рахунок додаткових пристроїв, наприклад клапанів, насосів, дозаторів, з'єднувальних трубок і т.д., та висуває високі вимоги до кваліфікації обслуговуючого персоналу. Третій тип – багатооб'єктний. Це УФ-джерело, в зоні випромінювання якого розміщується набір кювет, виготовлених з прозорого для фотоактивного випромінювання матеріалу та наповнених досліджуваними розчинами. Автоматизація таких пристроїв ускладнена, але конструкція та експлуатація – прості. Їх застосування обґрунтоване універсальністю, можливістю одночасно опромінювати кілька різнорідних проб. Кювети легко промиваються, не потрібна велика кількість реактивів. Обслуговування таких пристроїв дуже просте. Інструментальний контроль щільності випромінювання в робочій зоні (або безпосередньо в кюветі) дозволяє контролювати працездатність фотомінералізатора, якість та придатність окремих оптичних елементів – лампи та кювет. Фотолізна камера ФК-12М призначена для експресної (до 10 проб одночасно) пробопідготовки водних середовищ при проведенні серійних лабораторних визначень елементів різними методами, зокрема, вольтамперометричним у поєднанні з електрохімічним модулем ЕМ-04, полярографом АВС-1.1 (рис. 4.1).

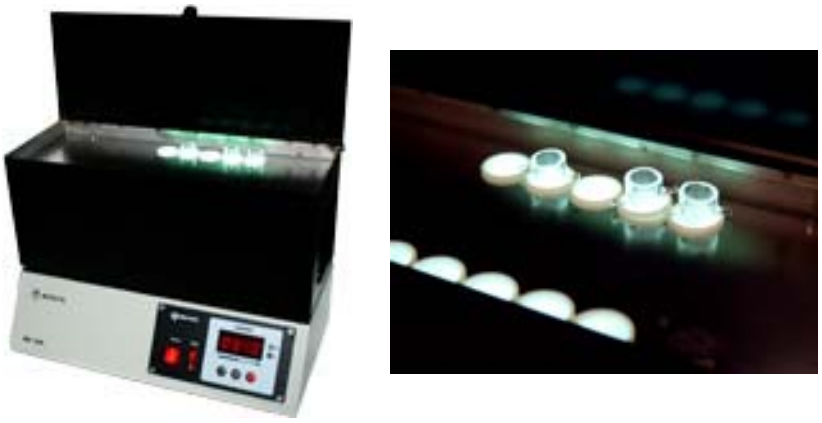


Рисунок 4.1 – Фотолізна камера ФК-12М

Загальні характеристики: об'єм проби – до 20 мл; час пробопідготовки – від 20 до 90 хв; програмований час опромінення – 1–90 хв; дискретність зміни часу опромінення – 1 хв; вага – не більше 12 кг; живлення – 220 В, 50 Гц; споживана потужність – не більше 1100 Вт. Фотолізна камера ФК-12М може бути також використана при пробопідготовці освітлених соків, безалкогольних напоїв, сухих вин (вміст цукру – до 6 %), а також для стерилізації води в медичних та біохімічних дослідженнях. Спосіб пробопідготовки водних середовищ заснований на повному руйнуванні органічних речовин у кислому середовищі шляхом фотолізного окиснення під дією ультрафіолетового випромінювання та добавки хімічного окислювача. ФК-12М для пробопідготовки водних середовищ забезпечує сталість температури в кварцових пробірках з пробами в процесі опромінення, автоматичне відключення УФ-лампи після заданого часу пробопідготовки. Вбудований термодатчик дозволяє уникнути перегріву проб і втрат летких елементів (Hg, As, Se та ін.).

Рисунок 4.2 – Фотомінералізатор ФМ 20

Фотомінералізатор ФМ 20 – пристрій для фотохімічної пробопідготовки (руйнування поверхнево-активних речовин, що заважають, і дезактивації розчиненого кисню під дією жорсткого УФ-випромінювання) зразків проб різних водних розчинів при проведенні кількісного хімічного аналізу різними методами (рис. 4.2).

УФ-озолення рідких проб під впливом мікрохвильового опромінення. УФ-озолення під впливом мікрохвильового опромінення в закритих судинах під тиском за допомогою занурювальної, безелектродної кадмієвої газорозрядної лампи – новий вигідний підхід до підготовки проб. Фотохімічний процес УФ-окиснення є перспективним варіантом розкладання розчиненого органічного вуглецю в рідких пробах, наприклад, у брудній воді, у напоях і в олії. УФ-опромінення розчинів, що містять невеликі кількості H_2O_2, призводить до утворення декількох високоактивних речовин-окислювачів, наприклад, синглетного кисню, супероксидних іонів, гідроксильних або галогенних радикалів, які прискорюють розкладання органічних речовин. Для проведення УФ-озолення під впливом мікрохвильового опромінення кадмієві газорозрядні лампи занурюються в розчин проби всередині кожної з реакційних судин. Мікрохвильове опромінення використовується для передачі енергії газорозрядних ламп. Інтенсивність УФ-опромінення визначається енергією мікрохвильового опромінення, що поглинається вбудованою антеною лампи. Подальшого покращення можна досягти за допомогою додаткової подачі кисню під тиском у посудину для озолення. З кисню під впливом УФ-опромінення утворюється озон, яким підтримується окиснення органічних молекул радикалами $OH^{\bullet}$. У ході таких досліджень озолювання виконувалося з введеними УФ-лампами, а також за різних умов тиску. Ефективність озолення вивчалася за допомогою вимірювання розчиненого органічного вуглецю.

Фотохімічна пробопідготовка під час аналізу води відбувається за таким механізмом:

$$R^{\bullet} + C^{\bullet}O_2H\ (CO_2 + H)$$
$$R{-}COOH \rightarrow\ H^{\bullet} + RC^{\bullet}O_2\ (R^{\bullet} + CO_2)$$
$$O^{\bullet}H + RCO^{\bullet}\ (R^{\bullet} + CO)$$

Реакції рекомбінації:

$$O^{\bullet}H + O^{\bullet}H \rightarrow H_2O_2$$
$$O^{\bullet}H + H \rightarrow H_2O$$

$$RM + O^{\bullet}H \rightarrow M^{z+} + H_2O + R^{\bullet}\ (ROH)$$
$$RM + H_2O_2 \rightarrow M^{z+} + ROOH$$

Основні переваги фотохімічного способу розкладання порівняно з «мокрим»:

– висока швидкість мінералізації (30–40 хв);

– немає необхідності введення додаткових реагентів (низький холостий дослід);

– розчини не розбавляються, тому немає необхідності в їх упарюванні.

5 УЛЬТРАЗВУК ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ

5.1 Основні відомості щодо ультразвуку та його дії на речовину

Ультразвук (УЗ) – це акустичні хвилі, частота яких перевищує 1,5–$2{,}0 \cdot 10^4$ Гц (15-20 кГц) і визначається фізіологічними особливостями людського слуху. У зв'язку з чим, є величиною умовною, тому що верхня межа сприйняття звуку має значний розбіг для різних індивідумів. При поширенні в рідинах верхня межа частоти УЗ досягає величини 10^{13} Гц. Область частот УЗ зазвичай підрозділяють таким чином: низькочастотний УЗ (частоти – 15–100 кГц), середньочастотний (10^2–10^4 кГц), і високочастотний (10^4–10^6 кГц). Пружні хвилі з частотами 10^6–10^9 кГц називаються гіперзвуком.

Хоча УЗ не відрізняється по своїй природі від пружних хвиль чутливого діапазону і його поширення підкоряється загальним законам поширення звукових хвиль, він має специфічні особливості.

Дуже важливою особливістю УЗ є можливість одержання високих значень інтенсивності, тобто середньої за часом енергії, стерпною звуковою хвилею через одиничну площину, перпендикулярну до напрямку поширення хвилі при відносно невеликих величинах амплітуд коливального зсуву. При впливі на розчини УЗ значної інтенсивності(> 1 Вт/см^2) виникають різні нелінійні ефекти. Серед яких найбільш важливими для використання в інтенсифікації аналітичних процесів є акустичні плини і кавітація.

Акустичні плини – це регулярний зсув середовища вихрового характеру, пов'язаний з тим, що стерпна звуковою хвилею кількість руху, зв'язана з коливаннями часток середовища при поглинанні хвилі, передається середовищу, викликаючи її регулярний рух. Акустичні плини сприяють інтенсифікації масообмінних процесів і є найважливішим чинником інтенсифікації процесів концентрування співосадженням і екстракцією при впливі на систему УЗ коливань.

Найважливішим нелінійним ефектом, що виникає в рідині при проходженні УЗ, є кавітація. Кавітація – це утворення в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою, газом і їхньою сумішшю. Кавітаційні пухирці утворюються в тих місцях рідини, де тиск P стає нижче деякого критичного значення тиску $P_к$, при якому починається кавітація. Цей тиск називають *порогом кавітації*. Для ідеально чистої води поріг кавітації дорівнює

-1500 кг/см^2. Однак для реальних рідин поріг кавітації відповідає значно меншим напругам, що розтягують, так, для бідистильованої води $P_к$ = -280 кг/дм^3. Низька міцність реальних рідин пов'язана з наявністю в них зародків кавітації – мікроскопічних пухирців газу, твердих часток, що мають тріщини, заповнені газом, і т.д.

Кавітація виникає через утрату стійкості газових пухирців в УЗ полі (потрапляючи в область зниженого тиску вони втрачають стійкість і починають швидко рости). Це відбувається через те, що тиск пари і газу Q, що містяться в пухирці, стає переважаючим сумарну дію поверхневого натягу і тиску P в рідині. Швидкість розширення пухирця може бути описана формулою

$$u = \sqrt{Q / \rho}\,, \tag{5.1}$$

де ρ – густина рідини, г/см^3.

При постійному вмісті газу в пухирці і тиску навколишньої рідини мінімальний радіус кавітаційного пухирця при схлопуванні визначається формулою

$$R_{\min} = R_{\max}\left[\frac{P}{(\gamma-1)P_0}\right]^{1/3(\gamma-1)}, \tag{5.2}$$

де P – тиск газу в пухирці при максимальному радіусі,

P_0 – гідростатичний тиск,

$$\gamma = C_p/C_v.$$

Тиск у пухирці при цьому виразиться формулою

$$P_{\max} = P\left(R_{\max} / R_{\min}\right)^{3\gamma}. \tag{5.3}$$

При адіабатичному характері схлопування пухирця температура в ньому складає

$$T_{\max} = T_0\left[\frac{(\gamma-1)P_0}{P}\right]^{3(\gamma-1)}, \tag{5.4}$$

де T_0 – температура рідини.

При $R_{\min} = 0{,}1\ R_{\max}$, $P_0 = 10^5$ Па, $\gamma = 3/4$ і $T_0 = 300$ К тиск газу в пухирці при максимальному радіусі складе $P = 3{,}3\cdot10^3$ Па. Звідси, при схлопуванні кавітаційного пухирця з обліком наведених вище припущень, максимальний тиск досягне $3\cdot10^7$ Па, а температура – 3000 К.

При таких температурі та тиску, речовини, що містяться в кавітаційному пухирці і прилягаючої до нього області, розпадаються на атоми, утвориться безліч радикалів, розвивається світіння рідини – *сонолюмінесценція*. Присутні в рідині речовини реагують з радикалами, зі збудженими молекулами газу і води, зі знову утвореними хімічними сполуками. Ступінь розвитку кавітації, характер її протікання змінюються при зміні вмісту газу в рідині, а також її температури і тиску, параметрів УЗ: частоти й інтенсивності. Це дозволяє, змінюючи перелічені вище умови, керувати процесом кавітації.

Для інтенсифікації аналітичних процесів під дією ультразвукових коливань у різних середовищах необхідні джерела ультразвукового випромінювання, здатні працювати в різних середовищах і створювати коливання з необхідними параметрами по частоті та інтенсивності. На частотах ультразвуку від 15 до 100 кГц в аналітичній практиці використовують магнітострикційні ультразвукові випромінювачі. Їх основним недоліком є необхідність водяного охолодження, оскільки магнітострикційні матеріали

Рисунок 5.1 – Ультразвукові генератори
(зверху – ультразвуковий прилад «Ніжність»)

характеризуються низькою температурою Кюрі, температурою втрати магнітострикційних властивостей матеріалів. На частотах ультразвуку вище 100 кГц в аналітичній практиці використовують п’єзоелектричні ультразвукові випромінювачі. Їх основним недоліком є недостатня механічна міцність, що не дає можливості використовувати ультразвук інтенсивністю більше ніж 12 Вт/см^2, навіть при використанні п’єзоелектричних випромінювачів з титаната барію-свинцю. Нижче наведені серійні ультразвукові прилади «Ніжність» – робоча частота 200 кГц та УЗДН-А і УЗДН-2Т – робоча частота 22 кГц (рис. 5.1).

5.2 Застосування ультразвуку при пробопідготовці для посилення аналітичного сигналу

Найважливішою стадією аналізу, на яку витрачається більше 95 % часу, є пробопідготовка. Застосування УЗ у пробопідготовці цікаво для прискорення аналізу. Наприклад, використання УЗ опромінення дозволяє скоротити тривалість розчинення проб у кислотах до кількох хвилин. Навіть малопотужна УЗ установка дозволила скоротити в 4–10 разів час розчинення проб суперфосфату та подвійного суперфосфату при визначенні різних форм фосфору (V).

Вивчено вплив УЗ на вилуговування фосфоритів, вольфрамових шеєлитових концентратів, цинку, міді з руд, розчинення окислених мінералів сурьми та миш'яку. Досліджено вплив УЗ на розкладання окиснених і сульфідних форм свинцю та міді. Автори змогли спростити апаратурне оформлення процесу за рахунок раціонального сполучення нагрівання, звичайного механічного перемішування й УЗ. Розроблено методику експресної низькотемпературної лужної сплавки проб гірських порід і мінералів під впливом УЗ низької частоти. Показано, що при наважці в 2 г, повна сплавка при 200–250 ^{0}C закінчується за 1–2 хв, а вилуговування триває 1 хв замість кількох годин. Для вилучення і подальшого полум'яно-атомно-абсорбційного визначення стронцію в річкових опадах використане розкладання проби кислотами під впливом УЗ частотою 47,6 кГц. Запропоновано методи вилучення мікроелементів сумішшю азотної і соляної кислот із ґрунтів і рослин за допомогою УЗ для подальшого атомно-абсорбційного й атомно-емісійного аналізу, що дозволяє порівняно з використанням сухої мінералізації скоротити час підготовки проб і поліпшити метрологічні характеристики аналізу. УЗ застосовується на стадії пробопідготовки при визначенні ртуті на ртутному аналізаторі «Юлія-2». Крім значного скорочення часу аналізу, УЗ дозволяє зменшити також і піноутворення при аналізі проб органічного походження.

При радіохімічному визначенні торію й ізотопів актиноїдів у природних об'єктах (гірські породи, ґрунти та ін.) був використаний УЗ. У цьому методі кількість ізотопів визначається по еманаціях, що виділяються з проби в результаті продувки повітря з постійною швидкістю через барботер з досліджуваним розчином. Використання УЗ інтенсивністю 500 Вт/см^2 дозволило підвищити значення еманацій на 20–23 %, у той час як без нього вилучається лише 50 %.

УЗ було використано для кислотної мінералізації рослинних кормів. Показана необхідність застосування попередньої УЗ обробки проб природної і питної води при неполум'яному атомно-абсорбційному визначенні алюмінію у воді при його вмісті більше ніж 0,5 мг/л, тому що при

прямому визначенні його результати занижувалися за наявності колоїдних часток.

Описано методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення берилію в кістках з попереднім його концентруванням у вигляді ацетилацетонату метилбутилкетоном з водного розчину після розчинення мінералізованого залишку, який піддали попередньому УЗ опроміненню з частотою 30 кГц, інтенсивністю 40 Вт/см^2 протягом 1 год.

Застосування УЗ в екстракції доцільно при роботі з радіоактивними розчинами й у тих випадках, коли використання безупинно діючих екстракторів з якої-небудь причини ускладнено. Екстракція особливо сильно прискорюється, якщо УЗ коливання спрямовані перпендикулярно до напрямку руху екстрагента. Прискорення екстракційного вилучення пояснюється збільшенням поверхні органічної речовини за рахунок утворення емульсії та коливань пухирців екстрагента, а також зниженням дифузійних обмежень і зміною стану прикордонного шару.

Проведено порівняння ефективності екстракторів з УЗ і механічним перемішуванням. Показано, що швидкість досягнення рівноваги в УЗ полі на 50–94 % вище, ніж в екстракторі для вилучення благородних металів, що дозволило скоротити час обробки золотовмісних руд і витрату ціаніду та тіомочевини. Встановлено, що швидкість екстракції поліциклічних вуглеводів в апараті Сокслета під дією УЗ зростає в 16 разів. Відзначена позитивна роль УЗ при екстракційному концентруванні бітуму та гуматів із суббітумінозного вугілля та лігніну в присутності гідроксидів калію й амонію і н-бутанолу. Ефект пояснюється тим, що під впливом УЗ відбувається деполяризація органічної маси вугілля з приєднанням основи до залишкового вугілля. Застосування УЗ при десорбції із синтетичних іонітів дозволяє не тільки прискорити процес, але і частково регенерувати смоли.

Вивчено вплив УЗ на сорбцію урану з морської води полімерним адсорбентом, що містить амідоксимні групи. УЗ сприяє утворенню хелатних сполук між лігандом адсорбенту й іонами урану і тим самим збільшує його сорбцію.

Зовнішнє акустичне поле впливає на продуктивність і ефективність процесів ультрафільтрації і регенерації мембран у процесі їхньої експлуатації. Результати практичних іспитів ультрафільтраційної установки з модулем на порожніх волокнах з ацетатцелюлози з поверхнею мембран 1 м^2 і магнітострикційним акустичним випромінювачем показали, що періодична дія УЗ коливань призводить до зростання питомої продуктивності на 15–20 % при практично постійній селективності. Виявлено, що УЗ вплив збільшує питому продуктивність ультрафільтраційних мембран на основі ядерних фільтрів, причому продуктивність збільшується у міру зростання потужності випромінювання.

5.3 Ультразвук в електрохімічних методах аналізу

Можливості електрохімічних методів істотно розширюються при впливі різних фізичних полів на систему електрод – розчин. Особливо цікаве застосування УЗ в інверсійній вольтамперометрії, що дозволяє поліпшити метрологічні характеристики, розширити аналітичні можливості методу, керувати електродним процесом, збільшити співвідношення сигнал – шум. Варіюючи частоту УЗ поля, можна підвищувати коефіцієнт чутливості та селективність інверсійного методу.

УЗ був застосований в електрохімічному аналізаторі для очищення поверхні електроду, в результаті чого підвищується ефективність очищення електродів і поліпшується відтворюваність результатів аналізу.

Вивчено дію УЗ на каталітичні струми гідроксиламіну, що виникають у присутності молібдену (VI) і вольфраму (VI). Використання УЗ дозволяє трохи зменшити вплив молібдену, що заважає при полярографічному визначенні вольфраму до співвідношення Mo:W від 1:1 до 1:3. Досліджено також вплив УЗ на поводження урану при концентруванні його на стаціонарному ртутному електроді. Показано, що при дії УЗ поліпшується селективність і підвищується чутливість методу.

При впливі УЗ на розчин кухонної солі змінюються в'язкість, густина і pH розчину, при цьому також зростає рухливість електроактивних часток, що призводить до збільшення коефіцієнтів дифузії іонів у 1,4–1,6 рази і, як результат, до підвищення величини аналітичного сигналу в полярографії та потенціометрії з іоноселективними електродами.

5.4 Ультразвук у пробопідготовці при аналізі харчових продуктів

Відомий український вчений хімік-аналітік А. А. Бланк сказав: «Антропологічні впливи на навколишнє середовище призводять до поступового нагромадження мікроелементів в органах і тканинах тварин, рослинах і, як наслідок, до забруднення продуктів харчування, які одержують з цієї сировини...». У зв'язку з цим аналітичний контроль харчових продуктів і, насамперед, визначення в них токсичних домішок дуже актуальні. Найважливішою характеристикою аналізу, що визначає здатність вчасно контролювати якість продуктів харчування, є експресність.

Для визначення токсичних елементів у продуктах харчування, вміст яких регламентується медико-біологічними вимогами і санітарними нормами, що діють в Україні згідно з міждержавними стандартами використовують в основному полярографію після мокрої чи сухої мінералізації.

Аналіз харчових продуктів за стандартними методиками тривалий через тривалість стадії мінералізації, що займає від 3 (вина, напої) до 40 год (жири, м'ясо, молокопродукти, кондитерські вироби) і більше. Заміна полярографії на полум'яну атомно-абсорбційну спектрометрію дозволяє скоротити тривалість аналізу усього лише на 15–20 хв.

Завідувач кафедри хімічної метрології, д.х.н., професор О. І. Юрченко, розвиваючи загальну методологію хімічного аналізу, відзначив, що найбільш тривалою його стадією, що визначає до того ж метрологічні характеристики, є пробопідготовка, а також те, що радикальне зменшення тривалості аналізу можна досягти лише застосовуючи *інтенсифікацію пробопідготовки*. Це стосується і аналізу харчових продуктів, пробопідготовка яких займає до 95 % від загального часу аналізу.

Одним з найбільш ефективних засобів інтенсифікації пробопідготовки в аналізі продуктів харчування є використання впливу УЗ. Найбільш тривалою стадією пробопідготовки при аналізі харчових продуктів є мінералізація, що займає залежно від виду продукту і способу ведення процесу від 3 до 40 год.

Ми розділили харчові продукти на дві групи залежно від необхідності мінералізації. При аналізі водорозчинних продуктів (кухонна сіль, деякі сухі напої, цукор, лимонна кислота і т.д.), а також продуктів, що змішуються з водою у всіх відносинах (соки, вина, лікеро-горілчані вироби і т.д.) {група I} мінералізація може бути виключена, а пробопідготовка може складатися з трьох операцій: розчинення (або розведення), руйнування органічних сполук і концентрування. При аналізі водонерозчинних продуктів (хлібобулочні вироби, м'ясо, натуральна кава і т.д.){група II} операція мінералізації обов'язкова, і пробопідготовка включає мінералізацію і концентрування.

Залежно від виду продуктів і обумовлених домішок, а також методів аналізу, ця схема може трохи змінюватися. Наприклад, при визначенні Pb, Cu, Zn за стандартними методиками концентрування можна не використовувати.

5.4.1 Застосування ультразвуку при аналізі харчових продуктів без мінералізації

Лише деякі харчові продукти можуть бути проаналізовані на вміст домішок без використання мінералізації.

При аналізі вин, пива, деяких напоїв і коньяку можливо пряме полум'яне атомно-абсорбційне визначення Cu, Zn і Fe після проведення дегазації розчину інтенсивним перемішуванням протягом 20 хв чи дією УЗ протягом 20–30 с. При цьому порівнюють вміст етанолу в пробах

і стандартних розчинах, чи видаляють етанол кип'ятінням протягом 20 хв. Однак більш зручним є видалення етанолу впливом УЗ. При цьому час, затрачуваний на видалення етанолу, скорочується в 20 разів.

Цукор – один з найбільш складних об'єктів для мінералізації. Суха мінералізація займає 40 годин і більше. З розчинів цукру екстрагуються Pb, Cu і Cd у вигляді діетилдитіокарбамінатів у метилізобутилкетон. Однак екстракція можлива лише при концентрації цукру не більше 15 г/л, при цьому ступінь вилучення не перевищує 90 %. Попередня обробка аналізованих розчинів УЗ призводить до збільшення ступеня вилучення Pb, Cu і Cd до 98–99 % при екстракції з розчинів з концентрацією цукру до 75 г/л.

Потенціометрія з іоноселективними електродами знайшла широке застосування для прямого визначення нітратів, хлоридів і фторидів у питній воді, соках, винах, пиві та напоях. При іонометричному визначенні фтору в кухонній солі використання УЗ для інтенсифікації пробопідготовки сприяє його переведенню в електрохімічно активні форми, підвищенню величини аналітичного сигналу внаслідок зміни структури розчину.

Для інтенсифікації розчинення харчових продуктів використовують перемішування, нагрівання, вплив УЗ коливань, мікрохвильового (МХ) опромінення і магнітних полів. Так, УЗ дозволяє скоротити тривалість розчинення проб кухонної солі, цукру й інших продуктів у воді.

Для інтенсифікації процесів руйнування органічних сполук використовують ультрафіолетове (УФ) опромінення, вплив УЗ, МХ-опромінення. Для руйнування органічних сполук у водорозчинних харчових продуктах значного поширення набуло окиснювання, що відрізняється тривалістю (30–40 хв). При цьому можливе забруднення аналізованих проб домішками за рахунок використовуваних реагентів. Вивчено застосування УФ-опромінення і фотохімічного окиснювання. При обробці вод і розсолів УФ-випромінюванням ртутної лампи потужністю 250–500 Вт протягом 1–2 годин досягається практично повне (більше 95 %) руйнування органічних сполук. УФ-опромінення з введенням окиснювачів скорочує процедуру руйнування органічних сполук до 15–30 хв, сприяє видаленню розчиненого кисню з проб води, що прискорює вольтамперометричний аналіз і поліпшує метрологічні характеристики. Для руйнування органічних сполук в аналізованих розчинах використовується й електрохімічне окиснювання, але в розчинах, що містять значну кількість хлорид-іонів, його застосування недоцільне через насичення проби хлором. Застосування радіолізу для руйнування органічних сполук масового поширення не одержало через високу потенційну можливість опромінення персоналу лабораторій. Застосування спільної дії озонування й УФ-опромінення вимагає для руйнування органічних сполук 5–6 годин, уведення ж каталізаторів дозволяє скоротити процес до 0,5 годин.

Одним з перспективних методів для руйнування органічних сполук у водорозчинних харчових продуктах є використання інтенсивного УЗ. Описано використання УЗ для руйнування органічних сполук при визначенні Pb, Cu, Cd, Zn, B, Hg у розсолах і розчинах кухонної солі.

Інтенсифікація концентрування в аналізі харчових продуктів застосовується рідко. Є роботи з застосування МХ-випромінювання для інтенсифікації сорбції паладію і родію на сорбентах ПОЛІОРГС, що дозволяє скоротити, порівняно з використанням звичайного перемішування, час установлення сорбційної рівноваги з 2 год до 5–10 хв. Електрокогуляційне концентрування мікроелементів з використанням перемінного асиметричного струму сприяє підвищенню ступеня співосадження.

Вплив УЗ при співосадженні Pb, Cu, Cd і Zn з розчинів кухонної солі дозволило підвищити ступінь співосадження з 90 до 99 % [140–145]. Використання УЗ для гомогенізації екстрактів при аналізі кухонної солі на вміст Pb, Cu, Cd і Hg дозволило поліпшити метрологічні характеристики результатів аналізу і підвищити його експресність.

5.4.2 Використання ультразвуку для інтенсифікації мінералізації харчових продуктів

Визначення домішок у харчових продуктах групи II вимагає мінералізації, здійснюваної сухим чи мокрим способом.

Суха мінералізація полягає в повільному спалюванні харчових продуктів до одержання мінеральних сполук при температурі не вище 450 ^{0}C. Переваги сухої мінералізації – низька трудомісткість, доступність, повне руйнування органічної матриці, можливість одночасної мінералізації значної кількості проб. Недоліки: тривалість – 15–40 год і більше; можливі втрати легколетучих елементів. Наприклад, ртуть з використанням сухої мінералізації не визначається.

Мокра мінералізація полягає в окислюванні органічної речовини сильними окиснювачами. Порівняно із сухою мінералізацією втрати обумовлених елементів значно нижче, мінералізація займає 4–12 год. Мокра мінералізація легко піддається інтенсифікації. Для інтенсифікації процесів мокрої мінералізації найбільше поширення одержало використання автоклавів, МХ-опромінення та дія УЗ.

Використання автоклавів дозволяє зменшити втрати обумовлених елементів, збільшити ефективність деструкції харчових продуктів, зменшити кількості використовуваних реагентів і підвищити швидкість мінералізації в 2–3 рази.

Недоліками автоклавного розкриття є ведення процесу при високих тисках, причому унаслідок руйнування органічної матриці відбувається

виділення великих об'ємів CO_2 і NO_2, що, у свою чергу, підвищує тиск у реакторі, а також, неможливість їхнього застосування для розкладання жирів і олій через небезпеку вибуху, внаслідок утворення нітрогліцерину. Застосування запобіжних клапанів, ведення процесу в кілька стадій, використання багатокамерних автоклавів, варіювання величини наважки, температури, кількості окиснювачів дозволило значно підвищити безпеку роботи.

Добре вивчена інтенсифікація мокрої мінералізації МХ-опроміненням. Вплив МХ-опромінення в закритих системах дозволяє підвищити експресність розкладання в 15–30 разів. Так, МХ-опромінення в закритих системах, порівняно з використанням автоклавів, дозволяє скоротити час атомно-флуоресцентного аналізу в 1,5–2,0 рази.

У випадку МХ-пробопідготовки розчинення зразка відбувається за рахунок впливу на систему трьох факторів: температури, тиску і МХ-опромінення.

Проведено порівняльне вивчення двох методів інтенсифікації процесів мокрої мінералізації харчових продуктів: МХ-опромінення й УЗ. Порівняння отриманих результатів показало, що для більшості видів харчових продуктів УЗ більш ефективний. Застосування УЗ дозволяє в 20–30 разів підвищити швидкість мокрої мінералізації м'ясопродуктів, хлібопродуктів і молокопродуктів, а МХ-опромінення (відкрита система) дозволяє прискорити цей процес усього лише в 10 разів. Це пояснюється більш високими енергетичними можливостями УЗ порівняно з МХ-опроміненням. Однак МХ-опромінення в автоклавах (закрита система) має переваги перед використанням УЗ за рахунок одночасного впливу на хід хімічних реакцій трьох факторів: температури, тиску і МХ-опромінення. Так, час розкладання вуглеводів у МХ печах з автоклавами в 30 разів менший, ніж у випадку мокрої мінералізації, а УЗ дозволяє прискорити цей процес тільки в 20 разів.

Використання впливу УЗ для інтенсифікації мокрої мінералізації комбікормів, кукурудзи, м'ясо-кісткового борошна, отрубів пшеничних прискорює її в 4–6 разів. Вплив УЗ частотою 18–44 кГц, інтенсивністю > 8 Вт/см^2 протягом часу не менше 3 хв дозволяє прискорити мінералізацію молокопродуктів у 20–30 разів. Застосування УЗ дозволило збільшити ступінь і експресність витягу мікроелементів зі зразка в розчин при аналізі ґрунтів і рослин порівняно із сухою і мокрою мінералізацією у 15–20 разів. УЗ інтенсифікація кислотної мінералізації жирів і олій, хлібопродуктів у 20–40 разів скорочує час мінералізації, ступінь вилучення Pb, Cu, Cd підвищується з 90 до 98–99 %. УЗ був використаний також і для інтенсифікації стадії мінералізації при визначенні миш'яку в різних харчових продуктах. Застосування УЗ у сотні разів прискорює стадію мінералізації, загальну тривалість аналізу – в 15 разів, витрата окиснювачів, що вводяться, зменшується у 2 рази.

5.4.3 Аналіз харчових продуктів із застосуванням техніки карбонізації та ультразвуку

Електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія з графітовим атомізатором дозволяє застосовувати безпосереднє введення проби у вигляді водної суспензії. Техніка введення проб у вигляді суспензії – «Slurry» була використана в комбінації з сорбційним концентруванням при аналізі вод, з досягненням при цьому задовільних метрологічних характеристик. Описано використання неповної сухої мінералізації (карбонізації) як методу підготовки проб харчових продуктів для подальшого ефектротермічного атомно-абсорбційного аналізу. При цьому проба після висушування і подальшої термообробки в муфельній печі піддавалася подрібненню і вводилася в електротермічний атомізатор у вигляді водної суспензії. Проте для стабілізації суспензії застосовувалося лише її перемішування мікропіпеткою перед введенням в графітовий атомізатор. Крім того, визначення проводилося без введення модифікаторів матриці, а використання як модифікатора матриці сажі, що виділяється в процесі піролізу зразка, виявилася недостатньою для збереження кадмію і свинцю в графітовій печі на стадії піролізу. У зв'язку з цим, метрологічні характеристики визначення свинцю і кадмію були незадовільними для аналізу харчових продуктів ($S_r > 0{,}18$).

Було досліджено використання цієї техніки для визначення свинцю і кадмію в зразках цукрового піску, м'яса, молока, ряжанки, борошна пшеничного, рису, крупи гречаної, хліба, яблук і буряка червоного з використанням і без використання модифікаторів матриці.

Визначення проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі AAS–3 з електротермічним атомізатором ЕА–3 (Німеччина). Застосовували графітові кювети з піролитичним покриттям, лампи з порожнистим катодом типу "Marva" і мікропіпетки виробництва Німеччини. Як захисний газ застосовували гелій (сорт «вищий»). Були вибрані такі режими роботи спектрометра: вид роботи – моносвітовий із компенсацією неатомного поглинання дейтерієвим коректором фону, довжина хвилі: при визначенні свинцю – 283, 3 нм; кадмію – 228,8 нм; ширина щілини монохроматору – 0,20 нм; величина струму лампи: для свинцю – 4 мА, для кадмію – 3 мА. Стандартні розчини готували на основі державних стандартних зразків розчинів металів виробництва Фізико-хімічного інституту ім. Богатського (м. Одеса). УЗ обробку розчинів здійснювали за допомогою модернізованого УЗ диспергатора УЗДН-1М, що дозволяє змінювати частоти ультразвуку від 18 до 47 кГц з регулюванням інтенсивності від 0,05 до 25 Вт/см^2. При вивченні можливості використання УЗ високої частоти використовували стандартні фокусуючі п'єзоелектричні випромінювачі з робочими частотами

1 і 2 МГц типу ЦТС–19, виготовлені з цирконату титану-свинцю із захисним покриттям з фторопласту. Дані п'єзокерамічні випромінювачі були вибрані за достатню механічну міцність і стабільність випромінювання на високих частотах УЗ (1 і 2 МГЦ) при інтенсивності до 12 Вт/см^2. Живлення п'єзоелектричного випромінювача здійснювали від лампового генератора типу 24–УЗГІ–К–1,2, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц. Розмір частинок суспензії визначали з використанням скануючого мікроскопа типу СМ–12м, що дозволяє вимірювати розмір частинок суспензії величиною від 1 до 200 мкм.

Наважки зразків (1,00–5,00 г) поміщали в тиглі кварцові місткістю 10 см^3. Рідкі зразки обережно упарювали на електроплитці насухо, при цьому до проби заздалегідь додавали 0,5 см^3 розчину магнію або амонію азотнокислого (10 г/дм^3). Пробу цукру заздалегідь розчиняли в рівному об'ємі бідистильованої води і підливали 0,5 см^3 0,1 М розчину сірчаної кислоти. Проби обережно обвуглювали на електроплитці до припинення виділення диму і потім поміщали в муфельну піч, заздалегідь прогріту до 200 ^{o}С, і поступово підвищували температуру до 300 ^{o}С. Час знаходження в печі (загальний) проб цукру, м'яса, молока і ряжанки – 40 хв, решти продуктів – 20 хв. Твердий залишок, отриманий після карбонізації, зважували і розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану. Наважку порошку 0,030–0,050 г поміщали в мірну пробірку, місткістю 5 см^3 і підливали 1–2 см^3 бідистильованої води або 1–2 см^3 модифікаторів (0,01 г/дм^3 розчини NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, $Pd(NO_3)_2$, або їх сумішей). Пробірку закривали кришкою з просіканим мікроотвором. На систему впливали УЗ частотою 18 до 47 кГц, інтенсивністю від 0,05 до 10,00 Вт/см^2, або УЗ частотою від 1 або 2 МГц, інтенсивністю від 0,05 до 12 Вт/см^2. 20 мкл отриманої суспензії вводили в електротермічний атомізатор і визначали вміст свинцю або кадмію за програмами. Також одні і ті ж проби харчових продуктів паралельно аналізували за стандартними методиками з використанням сухої мінералізації.

При вивченні впливу модифікатору матриці на величину аналітичного сигналу користувалися величиною $\Delta A = (A - A_{хол}) / A_0$, де A_0 – величина аналітичного сигналу даного елементу у воді; ΔA – дораценя аналітичного сигналу елементу в даному об'єкті порівняно з водним розчином. При випаровуванні металів з карбонізованого в графітову піч надходить разом з елементом, що визначається, і велика кількість органічної речовини, при деструкції якої виділяється значна кількість газоподібних речовин, в основному С і CO_2, які можуть викликати неселективне поглинання. Оцінка рівня неселективного поглинання по методиці, розробленої авторами роботи (просвічування матеріалу дейтерієвою лампою), – показала, що величина неселективного поглинання сильно залежить від температури піролізу, при

ьому основна частина продуктів деструкції матеріалу всіх вивчених карбонізатів харчових продуктів, практично повністю віддаляється при температурі 550–650 °С.

Отже, підвищення температури піролізу до максимально допустимого рівня (при якому не спостерігається втрат визначуваних елементів) сприятиме зменшенню величини неселективного поглинання і покращенню метрологічних характеристик аналізу. Низький рівень неселективного поглинання (в інтервалі довжини хвиль 200–350 нм не перевищував 0,1 одиниці оптичної густини) дозволяє виділити аналітичний сигнал з використання дейтерієвого коректору фону. Розмір частинок суспензії й її концентрація впливали на величину відносного стандартного відхилення визначення свинцю і кадмію (S_r). Мінімальна величина S_r спостерігалася при зменшенні розміру частинок суспензії близько 10 мкм, при цьому найкращі результати були отримані при використанні для стабілізації суспензії і зменшення розміру частинок при дії УЗ частотою 18–47 кГц, інтенсивністю 3–5 Вт/см^2 протягом 1 хв.

Саме такі параметри дії УЗ забезпечували отримання стійкої дрібнодисперсної суспензії з розміром частинок близько 10 мкм. При використанні високочастотного УЗ частотою 1 або 2 МГц отримані результати визначення свинцю і кадмію мали гірші метрологічні показники, що пояснюється слабкішою диспергуючою здатністю високочастотного УЗ, при цьому основна маса частинок суспензії (більше 80 %) мала розміри частинок від 20 до 15 мкм, крім того використання дії УЗ частотою 2 МГц приводило до злипання частинок і погіршення метрологічних характеристик результатів аналізу.

Поліпшення метрологічних характеристик результатів аналізу при зменшенні розміру частинок, ймовірно, обумовлене більшою повнотою і кращими умовами випаровування дрібнодисперсних частинок суспензії. Густина суспензії впливала на метрологічні характеристики результатів аналізу.

При збільшенні концентрації суспензії понад 30 мг/мл метрологічні характеристики результатів аналізу погіршувалися, що можна пояснити збільшенням величини неселективного поглинання в результаті збільшення кількості органічної матриці. Слід вказати про значний вплив органічної матриці зразка на атомізацію кадмію і свинцю. На поверхні печі в результаті деструкції зразка, утворюється активний вуглець, який може служити платформою і перешкоджати дифузії елементів в середині печі, а також брати участь в процесах відновлення елементів, перешкоджаючи їх втратам на ранніх стадіях нагріву, унаслідок летючості деяких молекулярних сполук.

При визначенні кадмію у суспензії карбонізованого зразка можливе підвищення температури піролізу з 270 до 350 °С, а свинцю – з 400 до

500 °С, порівняно з визначенням їх у азотнокислих розчинах (матриця –0,10 М розчин HNO_3). Аналітичні сигнали 0,005 мкг/мл кадмію і 0,04 мкг/мл свинцю у присутності матриці карбонізованого зразка були дещо більше і зрушені в область високих температур, порівняно з визначенням їх в азотнокислих розчинах. Аналогічну дію надавало введення таких же кількостей сажі.

Основними чинниками, що визначають ефективність використання модифікаторів матриці (ММ), є термічна стабілізація аналіту на стадії піролізу і переведення різноманітних форм аналіту у з'єднання одного типу.

Методика визначення свинцю і кадмію в харчових продуктах рослинного і тваринного походження (м'ясі, молоці, крупах, фруктах і овочах, цукрі).

Наважку харчового продукту (1,00–5,00 г) поміщають в тиглі кварцеві місткістю 10 $см^3$. Рідкі зразки обережно упарюють на електроплитці насухо, при цьому до проби заздалегідь додають 0,5 $см^3$ розчину магнію азотнокислого (10 $г/дм^3$). Пробу цукру заздалегідь розчиняють в рівному об'ємі бідистильованої води і підливають 0,5 $см^3$ 0,1 М розчину сірчаної кислоти. Проби обережно обвуглюють на електроплитці до припинення виділення диму, потім поміщають в муфельну пекти, заздалегідь прогріту до 200 °С, і поступово підвищують температуру до 300 °С. Час знаходження в печі (загальний) проб цукру, м'яса, молока і ряжанки – 40 хв, решти продуктів – 20 хв. Твердий залишок розтирають в агатовій ступці. Наважку порошку 0,030 г поміщають в мірну пробірку, місткістю 5 $см^3$ і підливають 1 $см^3$ 0,01 $г/дм^3$ розчину $Pd(NO_3)_2$. Пробірку закривають кришкою з мікроотвором. На систему впливають УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 4 $Вт/см^2$. 20 мкл отриманої суспензії вводять в електротермічний атомізатор і визначають вміст свинцю і кадмію по температурно-тимчасових програмах.

5.5 Використання ультразвуку середніх і високих частот в інтенсифікації стадії мінералізації харчових продуктів рослинного і тваринного походження

Найбільш тривалою стадією аналізу є пробопідготовка (мінералізація). Мокра мінералізація легко піддається інтенсифікації дією зовнішніх фізичних полів різної природи. Раніше нами була показана можливість інтенсифікації мокрої мінералізації дією низькочастотного УЗ (18–47 кГц). Також було встановлено, що інтенсифікація мокрої мінералізації під дією УЗ відбувається в результаті протікання звукохімічних реакцій за участю радикалів, що утворюються унаслідок явищ кавітації. Застосування УЗ середніх і високих частот для інтенсифікації мокрої мінералізації харчових продуктів не вивчене і в літературі не знайдене.

Досліди проводили в пробірках, на які одягали, з використанням фторопластових ущільнювачів, відповідні кільцеподібні п'єзоелектричні випромінювачі типу ЦТС–19. Пробірки закривалися пробками, забезпеченими клапанами безпеки, поміщалися у водяну сорочку, що забезпечує підтримку постійної температури, – (20±1) ^{o}C, і впливали на систему УЗ відповідних параметрів. При проведенні експериментів використовували оптимальні окисники, знайдені нами при вивченні ультразвукової інтенсифікації мокрої мінералізації низькочастотним УЗ, а також вивчали можливість використання як окисника певних кількостей пероксиду водню.

Методика проведення експерименту при аналізі м'яса (свинина пісна, яловичина нежирна) соків, фруктів, борошна, кави й овочів

4 мл соку або 0,50 г борошна, кави, овочів, фруктів, м'яса поміщали в пробірку. Підливали суміш (1:1) H_2O_2 + HNO_3 (8 мл при аналізі соків і 10 мл при аналізі овочів, кави або борошна).

Методика проведення експерименту при аналізі пива і круп

4 мл пива або 0,5 г розмолотих круп поміщали в пробірку. Підливали 10 мл суміші пероксиду водню і азотної кислоти в співвідношенні (1:1).

Методика проведення експерименту при аналізі молокопродуктів

Наважку продукту масою 2,00 г (при аналізі молока, вершків 8 % і кисломолочних продуктів) або 1,00 г (при аналізі сиру, сухого і згущеного молока, масла вершкового, вершків жирністю більше 8 %) поміщали в пробірку і підливали в першому випадку 3 мл азотної кислоти (1:1); у другому – 3 мл суміші азотної (1:1) і соляної кислот (1:1) в співвідношенні (3:1).

Методика проведення експерименту при аналізі хлібопродуктів

При аналізі цукровмісних хлібопродуктів (здоба донецька, булочка з повидлом), наважку продукту масою 1,00 г поміщали в пробірку і підливали 6 мл суміші азотної кислоти з перекисом водню в співвідношенні (1:1), а при аналізі хліба – 6 мл азотної кислоти (1:1). До отриманого мінералізату підливали 1 мл 0,001 мг/л розчину $Pd(NO_3)_2$, розбавляли бідистильованою водою до об'єму 10 мл і встановлювали вміст свинцю і кадмію неполум'яним атомно-абсорбційним методом за температурно-тимчасовою програмою. Одночасно одні і ті ж проби аналізували стандартним атомно-абсорбційним методом після мінералізації сухим і мокрим способами. Як критерій повноти вилучення токсичних елементів використовували поняття ступеня вилучення, який визначали таким чином:

$$X = \frac{m}{n} \cdot 100\%, \qquad (5.5)$$

де m – середнє арифметичне шести вимірювань вмісту визначуваного елементу по запропонованому методу, мг/кг;

$$n = \frac{p + g}{2}, \tag{5.6}$$

де p – середнє арифметичне шести вимірювань вмісту визначуваного елементу, отримане атомно-абсорбційним методом після сухої мінералізації, мг/кг;

g – середнє арифметичне шести вимірювань вмісту визначуваного елементу, отримане атомно-абсорбційним методом після мокрої мінералізації, мг/кг.

У разі використання УЗ середніх і високих частот, з підвищенням частоти УЗ ступінь вилучення свинцю і кадмію зменшувався. Ймовірно, це пов'язано з тим, що для підтримки відповідної активності кавітації при використанні УЗ високих частот необхідно застосовувати УЗ високої інтенсивності, що обмежується 12 Вт/см^2, унаслідок недостатньої механічної міцності сучасних п'єзоелектричних матеріалів.

Вплив часу дії УЗ на ступінь вилучення свинцю і кадмію з різних харчових продуктів при різних частотах УЗ, при цьому інтенсивність УЗ була максимально-можливою – 12 Вт/см^2. Як видно з результатів дослідів, для досягнення ступеня вилучення свинцю і кадмію ≥ 90 %, час дії УЗ повинен бути тим більше, чим вище частота УЗ, оскільки зі зростанням частоти УЗ для підтримки відповідного рівня активності кавітації необхідно і підвищення інтенсивності УЗ, яка обмежується механічною міцністю п'єзоелектричних випромінювачів, що не дозволяє підвищувати інтенсивність УЗ більше 12 Вт/см^2.

Можливість використання для інтенсифікації процесів мокрої мінералізації дії УЗ частотою до 300 кГц для м'яса, кави і крупи гречаної, для молока – до 200 кГц і для вершків – до 150 кГц відповідно, при збільшенні часу дії УЗ більше 6–8 хв. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що при збільшенні частоти УЗ зростає кількість термічно стійких емульсій, до яких більш схильні молокопродукти, що важко руйнуються, причому ця схильність збільшується для продуктів з більшою жирністю. Слід також відзначити, що при збільшенні часу дії УЗ, метрологічні характеристики результатів визначення свинцю і кадмію погіршувалися у всіх пробах.

Причому при зростанні частоти УЗ більше 200 кГц спостерігалося погіршення метрологічних характеристик отриманих результатів для всіх проб. Задовільні метрологічні характеристики результатів визначення свинцю і кадмію досягалися тільки при використанні УЗ частотою до 200 кГц включно для м'яса, кави і крупи гречаної, для молока – до 150 кГц і для вершків – до 100 кГц.

Порівняно з використанням раніше вивченого низькочастотного діапазону УЗ, результати аналізу, що отримуються із застосуванням УЗ середніх

частот, мали дещо кращу відтворюваність. Останнє пояснюється стійкішою роботою п'єзоелектричних випромінювачів порівняно з магнітострикційними. Таким чином, для інтенсифікації мокрої мінералізації харчових продуктів може бути використаний УЗ в діапазоні частот від 18 до 200 кГц для м'яса, кави і крупи гречаної, для молока – до 150 кГц і для вершків – до 100 кГц, причому якнайкращі результати аналізу можуть бути отримані при використанні УЗ в середньому діапазоні частот – 100–200 кГц залежно від виду харчового продукту.

5.6 Використання спільної дії ультразвуку високої і низької частот в інтенсифікації стадії мінералізації харчових продуктів рослинного і тваринного походження

Відомо, що при дії УЗ на розчини утворюються кавітаційні бульбашки двох типів: великі деформаційні бульбашки (ВДБ) і малі сферичні бульбашки (МСБ). При розщеплюванні останніх протікають звукохімічні реакції і виникає сонолюмінесценція. Так, при спільній дії УЗ високої і низької частот кількість МСБ починає переважати над кількістю ВДБ, що підвищує ефективність ультразвукового руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі і посилює інтенсивність сонолюмінесценції. Спільна дія УЗ високої і низької частот для інтенсифікації процесів мокрої мінералізації харчових продуктів не вивчена і в літературі не описана.

Для створення низькочастотних коливань використовували трубчасті магнітострикційні випромінювачі, в які встановлювали пробірку з досліджуваним розчином. На верхню частину пробірки одягали, з використанням фторопластових ущільнювачів, кільцеподібний п'єзоелектричний випромінювач (робочою частотою 1 МГц) типу ЦТС–19, виготовлений з цирконату титану-свинцю. Магнітострикційний випромінювач приєднували до модернізованого ультразвукового диспергатора УЗДН–1М, що дозволяло створювати в розчинах, що вивчалися, ультразвукові коливання частотою від 18 до 44 кГц з інтенсивністю від 0,05 до 15 Вт/см^2 (обмежувалася міцністю пробірки). Живлення п'єзоелектричного випромінювача здійснювали від лампового генератора типу 24–УЗГІ–К–1,2, що дозволяло створювати в розчинах, що вивчалися, ультразвукові коливання частотою 1 або 2 МГц з інтенсивністю до 12 Вт/см^2 (обмежувалася міцністю випромінювача).

В результаті проведених досліджень встановлено, що при використанні спільної дії УЗ високої і низької частот ступінь вилучення свинцю і кадмію був дещо вище (98–100 %), ніж при використанні тільки одного низькочастотного УЗ (94–98%) при проведенні вилучення з використанням оптимальних окисників, підібраних для кожного виду харчового продукту (вказані вище в методиках проведення експериментів). Проте при вико-

ристанні спільної дії УЗ високої і низької частот ступінь вилучення склав 97–100 % залежно від виду харчового продукту навіть при використанні тільки одного пероксиду водню. Зміна частоти низькочастотного УЗ від 18 до 47 кГц на величину ступеня вилучення впливу не надавало, порівняння результатів, отриманих з використанням високочастотного УЗ частотою 1 і 2 МГц показало, що кращі результати були отримані в першому випадку. Оптимальна інтенсивність високочастотного УЗ і низькочастотного УЗ залежали від виду харчового продукту і частоти високочастотного УЗ і не перевищувала 2,0 Вт/см^2 для високочастотного і 2,5 Вт/см^2 для низькочастотного. При цьому під оптимальною інтенсивністю розуміли таку інтенсивність, яка забезпечує досягнення максимально можливої величини аналітичного сигналу. Слід зазначити, що оптимальна інтенсивність при використанні тільки одного низькочастотного УЗ була значно вище і складала від 3,5 Вт/см^2 для соків до 7 Вт/см^2 – для молокопродуктів. Час дії двочастотного УЗ повинен бути не менше 1 хв для соків, 2 хв для продуктів рослинного походження і 3 хв для продуктів тваринного походження при використанні як окисника пероксиду водню. Слід зазначити, що навіть при збільшенні часу дії УЗ в 3 рази величина аналітичного сигналу не змінювалася. Порядок включення УЗ низької і високої частот на отримані результати впливу практично немає.

Таким чином, використання спільної дії УЗ високої і низької частот дозволяє, порівняно з використанням тільки низькочастотного УЗ, підвищити ступінь вилучення, використовувати один окисник для всіх харчових продуктів, що дозволяє створити уніфіковану методику аналізу харчових продуктів. Вищу інтенсифікуючу здатність спільної дії УЗ високої і низької частот, порівняно з УЗ тільки однієї низької частоти, можна, очевидно, пояснити переважанням в першому випадку сумарної маси малих сферичних бульбашок (сприяють протіканню звукохімічних реакцій) над великими деформаційними (сприяють масообмінним процесам, диспергування, емульгування).

Розроблено уніфіковану методику визначення свинцю і кадмію в різних харчових продуктах. Правильність методики перевіряли аналізом одних і тих же проб стандартним відомим методом.

Уніфікована методика визначення свинцю і кадмію в харчових продуктах рослинного і тваринного походження

Наважку продукту тваринного походження масою 0,50 г або рослинного походження масою 1,00 г поміщають в пробірку і додають 5 мл пероксиду водню (90 %). Пробірку поміщають в магнітострикційний випромінювач і впливають УЗ з частотою 22 кГці 1 Мгц з інтенсивністю 2,0 і 2,5 Вт/см^2 відповідно. Час дії УЗ при аналізі продуктів рослинного походження – 2 хв, а при аналізі продуктів тваринного походження – 3 хв.

До отриманого мінералізату додають 1 мл 0,01 мг/л розчину $Pd(NO_3)_2$, розбавляють бідистильованою водою до об'єму 10 мл і встановлюють вміст свинцю і кадмію неполум'яним атомно-абсорбційним методом за температурно-тимчасовою програмою.

5.7 Використання спільної дії ультразвуку високої і низької частот в інтенсифікації пробопідготовки цукру та продуктів на його основі до визначення токсичних мікроелементів

При аналізі цукру на токсичні елементи використовується суха мінералізація, яка полягає в обвуглюванні продукту на електроплитці з подальшою термообробкою в муфельній печі при температурі від 150 до 450 ^{0}C. Відомо, що цукор є продуктом, який важко мінералізується (час сухої мінералізації займає більше 30 год). Причому при сухій мінералізації цукру можливі втрати елементів, що визначаються.

Відомо застосування екстрагування свинцю, міді і кадмію безносередньо з розчинів цукру. Проте процес можливий лише з розчинів цукру з концентрацією не більше 15 г/л, при цьому ступінь вилучення не перевищує 80 %.

Раніше нами було запропоновано використання попередньо оброблених розчинів, що аналізуються, ультразвуком частотою 20–44 кГц протягом не менше ніж 3 хв. Це дало можливість проводити екстрагування свинцю, міді та кадмію з розчинів концентрацією до 50 г/л. Однак використання інтенсивного УЗ, інтенсивністю > 10 Вт/см^2, не забезпечувало задовільних метрологічних характеристик аналізу, $S_r > 0{,}10$.

Відомо використання одночасної дії УЗ високої та низької частот у пробопідготовці кухонної солі до визначення токсичних елементів.

Використання одночасної дії УЗ високої та низької частот у пробопідготовці цукру та продуктів на його основі для визначення токсичних елементів не відомо, у будь-якому разі, у літературі нами не знайдено.

Пропонується дослідження можливості використання одночасної дії УЗ високої і низької частот у пробопідготовці для атомно-абсорбційного визначення свинцю, міді та кадмію в цукрі та продуктах на його основі.

УЗ обробку проводили у хімічному реакторі, конструкція якого дозволяє одночасно діяти на розчин, що досліджується, УЗ частотою 18–100 кГц і 1,0–5,0 МГц. Джерелами УЗ слугували магнітострикційні і п'єзоелектричні випромінювачі з робочими частотами від 18 кГц до 5,0 МГц, що підключаються до лампового генератора 24–УЗГІ–К–1,2 і до ультразвукового модернізованого диспергатора УЗДН-1М. Використовували атомно-абсорбційний спектрометр AAS-3.

Методика експерименту. Наважку продукту розчиняли у воді, розбавляли водою до 1000 мл і діяли УЗ частотою 18–100 кГц і 1,0–5,0 МГц відповідної інтенсивності протягом певного часу. Одержаний розчин переносили в ділильну лійку і далі діяли згідно з описаного нами у попередньому розділі. Паралельно проводили «нульовий» дослід для визначення домішок металів, що визначаються у використовуваних реагентах, а також досліди без дії УЗ.

Попередня обробка УЗ розчинів цукру дозволяє кількісно екстрагувати свинець, мідь і кадмій з розчинів з концентрацією цукру до 100 г/л. При цьому час екстрагування може бути скорочений з 8–10 до 5–7 хв порівняно з використанням УЗ однієї частоти за рахунок переходу свинцю, міді і кадмію в більш кінетично лабільні з'єднання.

Зміна частоти низькочастотного УЗ від 18 до 100 кГц на ступінь вилучення свинцю, міді та кадмію майже не впливає. Порівняння результатів, одержаних з використанням високочастотного УЗ частотою 1–5 МГц показало, що кращі результати були отримані при використанні УЗ частотою 1,0–2,5 МГц. При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5–2,0 Вт/см^2, а високочастотного – 2,5–4,0 Вт/см^2. Час дії УЗ повинен бути не менше, ніж 1 хв.

При дії УЗ на водні розчини, які насичені CO_2, звукохімічні реакції не йдуть, оскільки CO_2 проникає в кавітаційну порожнину вже на ранній стадії її розвитку і перешкоджає електричному пробою або ефективно дезактивує збуджені стани.

При проведенні дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій позитивного ефекту не спостерігалося.

Отже, в основі спостережуваного ефекту лежить протікання звукохімічних реакцій, що призводять до певних структурних змін розчину. На користь цього припущення також говорить той факт, що перехід свинцю, міді і кадмію в кінетично лабільні з'єднання кип'ятінням проб з оцтовою кислотою до підвищення ступеня вилучення не привів.

Методика аналізу. Близько 100 г цукру (або продукту на його основі) зважують з точністю до 0,01 г, розчиняють у воді. Об'єм розчину розбавляють до 1000 мл, і діють УЗ частотою 18–100 кГц і 1,0–1,5 МГц, при цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5–2,5 Вт/см^2, а високочастотного – 1,5–3,0 Вт/см^2 , час дії УЗ повинен бути 1–3 хв.

Одержаний розчин переносять в ділильну лійку, додають 3 М розчин NaOH до pH 9; 5 мл 3 % розчину діетилдитіокарбамінату натрію, 10 мл хлороформу і екстрагують мікроелементи протягом певного часу з використанням механічного підтрушувача (120 струшувань в хв). Після розділення шарів, екстракт зливають у фарфорову чашку. Екстракцію повторюють і екстракти об'єднують. Далі екстракти обережно упарюють на

електроплитці у присутності 5 мл азотної кислоти (1:1). Сухий залишок розчиняють в 5 мл соляної кислоти (1:1). В одержаному розчині визначають вміст свинцю, міді і кадмію полум'яним атомно-абсорбційним методом. Умови визначення свинцю, міді і кадмію: довжина хвилі 283,3, 324,7, 228,8 нм відповідно, величина струму ламп "Narva"– 5, 3, і 3 мА, ширина спектральної щілини монохроматору – 0,20 мм, витрата ацетилену – 2, повітря – 13 л/хв.

Чутливість визначення свинцю, міді і кадмію – 0,067, 0,013 і 0,004 мг/кг відповідно.

Правильність методик перевіряли методом добавок на розчинах цукру та різних напоях. Крім того, ті ж проби аналізувалися стандартним атомно-абсорбційним методом після сухої мінералізації. Паралельно проводили «нульовий» дослід для визначення домішок металів, що можуть бути у реагентах, які використовуються.

Розроблена експресна методика визначення свинцю, міді, кадмію в цукрі і продуктах на його основі з виключенням стадії мінералізації. Показано, що попередня обробка УЗ високої і низької частот розчинів, що аналізуються призводить до збільшення чутливості і експресності визначення та покращання метрологічних характеристик результатів аналізу. Експериментально встановлено, що в основі ефекту підвищення чутливості й експресності аналізу цукру з використанням попередньої ультразвукової обробки розчинів лежить протікання відповідних звукохімічних реакцій.

5.8 Ультразвук в інтенсифікації сухої мінералізації харчових продуктів окисниками у пароподібній формі

Суха мінералізація, що полягає в спалюванні проб харчових продуктів в електропечах при температурі 450–00 ^{o}C, широко застосовується в лабораторній практиці внаслідок простоти апаратурного оформлення та можливості одночасної мінералізації значної кількості проб (до 60-ти та більше) без необхідності постійної присутності персоналу. Суттєвим недоліком сухої мінералізації є її тривалість, що становить від 5 до 40 год залежно від виду харчового продукту.

Процес сухої мінералізації протікає у дві основні стадії: 1) суха перегонка органічної речовини, наприкінці якої озолена проба повністю обвуглюється; 2) окислення всього вуглецю до CO_2 і, як наслідок, отримання золи. Підвищення температури на першій стадії має бути таким, щоб забезпечити повільне обвуглювання проби, при бурхливому протіканні сухої перегонки проба розбризкується і як наслідок – губляться визначувані компоненти. Температура на другій стадії мінералізації повинна бути 450–500 ^{o}C, щоб забезпечити окислення всього вуглецю до CO_2, при цьому зола

забарвлюється в білий або біло-сірий колір. Чинними державними стандартами допускається інтенсифікація сухої мінералізації ІЧ-випромінюванням від ІЧ лампи потужністю 500 Вт. Це дозволяє скоротити процес на 10–12 %.

Нами раніше було запропоновано метод прискореної сухої мінералізації харчових продуктів, який полягає в такому. Перша стадія сухої мінералізації інтенсифікується ІЧ-опроміненням, а на другій стадії – обвуглена проба харчового продукту піддається безперервній обробці парами окислювачів – оксидами азоту або хлором протягом 10–30 хв. Далі проба переноситься в муфельну піч і витримується при температурі 450–500 °С до появи золи білого або біло-сірого кольору. При цьому експресність сухої мінералізації порівняно з класичним варіантом підвищується в 20–35 разів. Недоліком такого методу є складність процесу – зважена проба обробляється на електроплитці, потім обробляється в реакторі парами окислювачів, далі переноситься в муфельну піч. Крім того, метод також тривалий і займає від 2 до 15 год. Тривалість другої стадії мінералізації обумовлена тим, що обвуглена проба знаходиться в реакторі у вигляді щільної маси і пари окислювачів не можуть одночасно впливати на всю пробу, у зв'язку з чим тільки впливом парами окислювачів неможливо окислити всю пробу до CO_2 і необхідна тривала обробка в муфельній печі за температури 450–500 ^{o}C.

У хімічній технології відоме сушіння різних продуктів у «киплячому шарі». При цьому кожна частка матеріалу, що піддається сушінню, «кипить» в шарі теплоносія, і процес інтенсифікується за рахунок значного поліпшення контакту матеріалу з теплоносієм. В аналітичній хімії цей прийом не використовувався, принаймні відомостей про це нами в літературі не знайдено. З метою прискорення процесів сухої мінералізації пропонується використовувати спільну дію ІЧ-опромінення і безперервного потоку окислювачів у пароподібній формі в киплячому шарі обвугленої проби харчового продукту. Для створення ефекту киплячого шару пропонується використовувати вплив ультразвуку. Використовували скорочення часу мінералізації харчових продуктів за рахунок використання ефекту киплячого шару.

Експериментальна частина. Суху мінералізацію харчових продуктів проводили з використанням приладу, схема якого наведена на рис. 5.1.

Тверді продукти харчування подрібнювали, рідкі перемішували. Відбирали наважку харчового продукту тваринного походження масою 7,00 г, рослинного – 10,00 г і поміщали в циліндричний кварцовий реактор – 1, що містить вплавлені ніхромові термоелементи – 2, які підключаються до лабораторного автотрансформатора – 3, завдяки чому можливе плавне підвищення температури до 300 °С. На кварцовий реактор одягали кільцеподібні п'єзоелектричні випромінювачі ультразвуку – 4, підключені до генератора ультразвуку – 5, що дозволяють створювати ультразвукові коливання частотою від 500 кГц до 5 МГц.

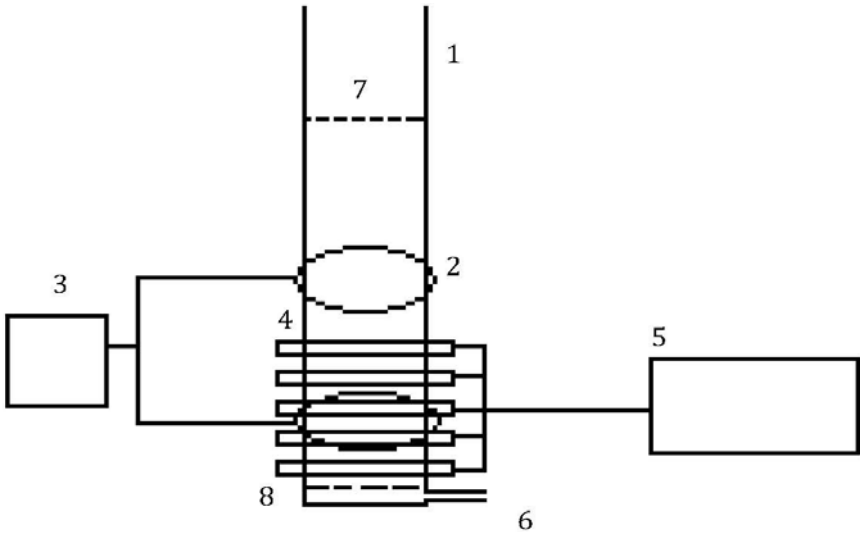


Рисунок 5.1 – Прилад для інтенсифікації мінералізації харчових продуктів впливом ультразвуку: 1 – циліндричний кварцовий реактор; 2 – ніхромові термоелементи; 3 – лабораторний автотрансформатор; 4 – п'єзоелектричні випромінювачі ультразвуку; 5 – генератор ультразвуку; 6 – подача газоподібних окислювачів; 7 – сітка з пористого скла; 8 – сітка з нанопористого скла

Пробу харчового продукту обережно висушували, потім, поступово підвищуючи температуру, обвуглювали, не допускаючи розбризкування. При цьому пробу опромінювали від ІЧ-лампи 500 Вт. Відстань від лампи до проби в реакторі і температуру нагрівання регулювали таким чином, щоб не допустити розбризкування проби. Після обвуглювання, пробу обережно подрібнювали за допомогою скляного маточка, який обполіскували бідистильованою водою. Воду обережно випаровували. Далі на систему впливали ультразвуком частотою 2,0–5,0 МГц, інтенсивністю 9–14 Вт/см^2, візуально контролювали появу ефекту киплячого шару. Систему підігрівали до 50–80°С і подавали газоподібний окислювач. Як окисники використовували: 1) хлор, отриманий при взаємодії соляної кислоти і пероксиду водню; 2) оксиди азоту (пари), одержані при кип'ятінні азотної кислоти; 3) оксиди азоту (пари), отримані при нагріванні нітрату амонію та концентрованої азотної кислоти; 4) оксиди азоту (пари), отримані при нагріванні суміші азотної та сірчаної кислот.

Процес закінчували з появою золи білого чи світло-сірого кольору без виразних темних включень. Після охолодження пробу розчиняли в 5–6 мл азотної кислоти (1:1) і переносили в мірну пробірку місткістю 15 мл, доводили об'єм розчину бідистильованою водою до 10 мл і перемішували. Свинець та кадмій визначали в отриманому мінералізаті неполум'яним атомно-абсорбційним методом.

Визначали ступінь вилучення свинцю та кадмію як відношення знайденої кількості свинцю та кадмію (%) від введеної кількості при різних параметрах ультразвуку: частота – 2,0–5,0 МГц, інтенсивність – 9–14 Вт/см^2.

Свинець та кадмій вводили у пробу перед мінералізацією у вигляді розчину та перемішували. Кожен дослід повторювали тричі. Слід зазначити, що попередньо визначали вміст свинцю і кадмію в цих же пробах.

Також ступінь вилучення свинцю та кадмію перевіряли в такий спосіб. Для цього в харчових продуктах визначали вміст свинцю та кадмію після мокрої та сухої мінералізації, кожне визначення повторювали тричі. За дійсний вміст свинцю та кадмію приймали середнє арифметичне отриманих результатів. Ступінь вилучення визначали як відношення знайденої кількості свинцю і кадмію від дійсної кількості (%).

Слід також зазначити, що без використання окислювачів повна мінералізація неможлива. Навіть підвищення температури до 300 °С протягом 20 год не забезпечує отримання золи білого або біло-сірого кольору.

Без дії ультразвуку повна мінералізація неможлива. Навіть дія парів окислювачів протягом 10 год не забезпечує отримання золи білого або біло-сірого кольору.

Показано, що кращі результати були отримані при використанні ультразвуку частотою 2,5–4,5 МГц. Слід також зазначити, що саме при цих параметрах ультразвуку спостерігався найбільш виражений ефект киплячого шару, завдяки чому кожна частка проби піддавалася впливу газоподібного окислювача.

Показано, що кращі результати були отримані при використанні ультразвуку інтенсивністю 8,5–12,0 Вт/см^2. Візуально спостерігався ефект киплячого шару при інтенсивності ультразвуку починаючи з 8,5 Вт/см^2, при інтенсивності ультразвуку більше 12,5 Вт/см^2 спокійне «кипіння» переходило в різку стадію з розбризкуванням проби, призводило до втрат проби та елементів, що визначаються.

Зменшення температури процесу менше 60 °С призводить до зменшення швидкості хімічних реакцій окислення проб харчових продуктів і як результат, до часу аналізу. Підвищення температури процесу більше 70 °С переводить його в бурхливу фазу і, як результат, призводить до втрат частини проб харчових продуктів і до отримання недостовірних результатів аналізу.

В результаті проведених дослідів нами запропоновано новий прийом в аналітичній хімії харчових продуктів – використання спільної дії парів окислювачів та впливу ультразвуку для інтенсифікації сухої мінералізації харчових продуктів. Причому ультразвук використовувався для створення ефекту киплячого шару, завдяки чому кожна частинка проби обвугленого харчового продукту вступає в хімічні реакції окислення безперервно з окислювачем в газоподібній формі. У зв’язку з цим необхідність у третій стадії мінералізації – тривалій обробці проби в електропечі при температурі 450–500 ^{o}С – відпала, і швидкість мінералізації зросла в 10–12 разів.

На підставі нового способу мінералізації нами розроблено методику експресного визначення свинцю і кадмію в харчових продуктах електротермічним атомно-абсорбційним методом. Правильність методики перевірялася порівнюванням результатів аналізу одних і тих же проб з використанням методики, заснованої на використанні сухої мінералізації тільки парами окислювачів.

Найбільш точні результати аналізу харчових продуктів можуть бути отримані при використанні способу мінералізації парами окислювачів з інтенсифікацією процесу ультразвуком. Так, при використанні способу сухої мінералізації тільки парами окислювачів, відносне стандартне відхилення результатів аналізу становить S_r = 0,081–0,089 щодо кадмію і S_r = 0,093–0,101 при визначенні свинцю; а у способі, що пропонується, відповідно S_r =0,072–0,079 і S_r = 0,080–0,090.

Методика визначення свинцю та кадмію у харчових продуктах. Тверді продукти харчування подрібнюють, рідкі – перемішують. Відбирають наважку харчового продукту тваринного походження масою 7,00 г; рослинного – 10,00 г. Пробу харчового продукту обережно підсушують, потім, поступово підвищуючи температуру, обвуглюють на електроплитці, не допускаючи розбризкування. При цьому пробу опромінюють ІЧ-лампою 500 Вт.

Відстань від лампи до проби і температуру нагріву регулюють таким чином, щоб не допустити розбризкування проби. Після обвуглювання, пробу обережно подрібнюють. Наважку обвугленої та подрібненої проби масою 2,00 г переносять у скляний реактор. Далі на систему діють ультразвуком частотою 3,0 МГц, інтенсивністю 11 Вт/см^2, візуально контролюючи появу ефекту киплячого шару. Систему підігрівають до 65 °С подають газоподібний окислювач – хлор, отримуючи при взаємодії соляної кислоти і пероксиду водню. Процес закінчують з появою золи білого або світло-сірого кольору без виразних темних включень. Після охолодження, пробу розчиняють в 5–6 мл азотної кислоти (1:1), переносять у мірну пробірку місткістю 15 мл і доводять об’єм розчину бідистильованою водою до 10 мл і перемішують.

Вміст свинцю та кадмію визначають атомно-абсорбційним методом.

Результати роботи свідчать, що використання ультразвуку частотою 2,5–4,0 МГц, інтенсивністю 8,5–12,0 Вт/см2 для інтенсифікації процесу окислення обвуглених харчових продуктів парами газоподібних окислювачів – хлору або оксидів азоту при температурі 60–70 °С дозволяє зменшити час, який витрачається на мінералізацію, спростити спосіб за винятком однієї стадії мінералізації – спалювання в електропечі при температурі 450–500 °С та покращити метрологічні характеристики результатів аналізу.

5.9 Інтенсифікація концентрування гумінових речовин із розсолів дією високочастотного ультразвуку

Природні хлоридно-натрійові розсоли є сировиною для отримання важливого харчового продукту – кухонної солі чренним або вакуум-випарним способами. При цьому вміст важких металів, таких як свинець, мідь та кадмій нормується санітарно-протиепідемічними нормами та правилами. Природні хлоридно-натрієві розсоли містять гумінові речовини – гумінові та фульвокислоти, що утворюють міцні комплексні з'єднання з важкими металами, ускладнюючи їхнє попереднє концентрування екстракцією, сорбцією, співосадженням і, як результат, кількісне визначення. У зв'язку з цим інформація про вміст гумінових речовин у природних розсолах є дуже важливою.

Основним етапом визначення гумінових речовин (ГР) у розсолах є їхнє попереднє концентрування. Найбільш ефективним вважається сорбція на сорбентах вофатиті та диетиламіноетилцелюлозі (ДЕАЕЦ). Однак ступінь вилучення гумінових речовин із природних розсолів не перевищував 80 %.

Нами раніше було показано, що використання низькочастотного ультразвуку частотою 35–45 кГц, інтенсивністю 0,5–3,0 Вт/см^2 протягом часу більше 1,0 хв для інтенсифікації сорбційного концентрування дозволяє підвищити ступінь вилучення гумінових речовин із розсолів концентрацією 150 г⁄л, порівняно з використанням механічного перемішування, на сорбенті вофатит з 73–76 % до 91–93 %, а на сорбенті ДЕАЕЦ – з 78–80 % до 93–95 %. Без дії ультразвуку кількісна сорбція (ступінь вилучення $\geq$ 90 %) гумінових речовин із розсолів можлива на сорбенті вофатит до концентрації по хлориду натрію 40 г/л, а на сорбенті ДЕАЕЦ – 100 г⁄л.

Відомо, що використання високочастотного ультразвуку для інтенсифікації масообмінних процесів вважається більш ефективним, ніж низькочастотного, завдяки більшій інтенсивності акустичних течій. Так, використання високочастотного ультразвуку частотою 2–4 МГц для інтенсифікації співосадження свинцю, міді та кадмію дозволяє отримати ступінь вилучення 98–99 %, а низькочастотного – 94–95 %.

Використання високочастотного ультразвуку для інтенсифікації сорбційного концентрування ГР із розсолів не відомо і, в усякому разі нами, в літературі не знайдено.

Вміст ГР встановлювали спектрофотометрично за їх власним поглинанням з використанням спектрофотометра СФ-46 і сорбції на сорбентах вофатит та диетиламіноетілцелюлозі виробництва фірми "Reanal" (Угорщина), що рекомендується для аналізу природних вод.

Для приготування модельних розчинів ГР приготували препарати умінових кислот (ГК) та фульвокислот (ФК), виділених з розсолів соляного озера Барса-Кельмес (Казахстан) і соляних басейнів Геніческого солезаводу (Україна).

Використовували п'єзоелектричні випромінювачі УЗ з резонансними частотами 10, 11, 12 та 13 МГц виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості типу ЦТС-19М, виготовлені з цирконату титану-свинцю із захисним покриттям із фторопласту, що підключалися до лампового генератора ультразвуку типу 24-УЗГІ-К-1,24М (Україна).

Інтенсивність УЗ визначали розрахунковим та експериментальним методами з використанням ультразвукових торзійних ваг ІМУ-3 та ультразвукового аналізатора швидкості ультразвуку УЗАС-7 (Україна). Результати обох методів виявилися досить близькими.

Досліди проводили в такий спосіб. Модельні розчини ГК або ФК (50 мг/л) приливали до розчинів хлориду натрію, встановлювали необхідну величину pH розчину за допомогою соляної кислоти або гідроксиду натрію, вводили сорбент та діяли ультразвуком з частотою 10,5–13,0 МГц та інтенсивністю 7,0–9,0 Вт/см^2 протягом 1,5–3,5 хв.

Після відділення сорбентів фільтруванням десорбували гумінові речовини розчином 0,1 М гідроксиду натрію. Десорбцію проводили під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см^2 протягом 2 хв. В отриманому розчині спектрофотометрично визначали вміст гумінових кислот та фульвокислот.

Поділ ГР на ГК та ФК проводили підкисленням концентрату соляною кислотою до pH 1,0 з нагріванням розчину до 60 ^{o}C. Фракцію ГК відокремлювали мембранною фільтрацією (0,45 мкм). Осад ГК розчиняли на фільтрі 0,1 М розчином натрію гідроксиду. Концентрації ГК і ФК встановлювали спектрофотометрично при довжинах хвиль 415 і 280 нм відповідно.

При дії високочастотного УЗ ступінь вилучення ГР із розчинів з концентрацією хлориду натрію 150 г⁄л підвищується, порівняно з використанням УЗ низької частоти на сорбенті вофатит з 91,3–93,2 % до 97,3–98,2 %, а на сорбенті ДЕАЕЦ з 93,2–95 % до 98,1–99,0 %. Крім того, вплив високочастотного УЗ дозволяє кількісно (ступінь вилучення $\geq$ 90 %) сорбувати ГР з більш концентрованих розсолів. Причому на сорбенті вофатиті кількісна сорбція ГР можлива до концентрації хлориду натрію 200 г⁄л, а на сорбенті ДЕАЕЦ – 250 г⁄л.

Оптимальними параметрами УЗ є: частота 11,0–12,0 МГц, інтенсивність 7,5–8,5 Вт/см^2, час дії – не менше ніж 1 хв.

Найкращі результати були отримані при використанні ультразвуку частотою 11,0–12,0 МГц. Саме при цих параметрах ультразвуку спостері-

гаються найбільш інтенсивні акустичні течії, що сприяють найбільш ефективному перемішуванню, що є визначальним фактором в інтенсифікації даного процесу.

Підсумки дослідів з вивчення впливу інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин показали, що найкращі результати були отримані при використанні УЗ інтенсивністю 7,5–8,5 Вт/см^2. Слід зазначити, що при інтенсивності ультразвуку більше ніж 8,5 Вт/см^2 спостерігається різке зниження ступеня вилучення ГР, що свідчить про їхнє руйнування при таких параметрах ультразвуку, частоті та інтенсивності. Менші значення ступеня вилучення при інтенсивності ультразвуку менше ніж 7,5 Вт/см^2, імовірно, пов'язані з недостатньою інтенсивністю акустичних течій при таких параметрах ультразвуку.

Отримані результати досліджень впливу часу дії ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин показали, що час дії ультразвуку повинен бути не менше ніж 2,0 хв.

Слід також зазначити, що використання низькочастотного ультразвуку для інтенсифікації десорбції гумінових речовин виявилося більш ефективним ніж використання високочастотного ультразвуку, що, імовірно, пов'язано з необхідністю часткового руйнування сорбенту під час десорбції.

Додатково вивчено сорбцію ГР з розсолів на сорбентах вофатиті та ДЕАЕЦ при інтенсифікації дією високочастотного ультразвуку. Встановлено, що найкращим сорбентом для концентрування ГР із розсолів є ДЕАЕЦ. Експериментально встановлені оптимальні параметри ультразвуку: частота – 11,0–12,0 МГц, інтенсивність – 7,5–8,5 Вт/см^2, час дії – не менше 2,0 хв. При дії високочастотного УЗ ступінь вилучення гумінових речовин із розсолів з концентрацією хлориду натрію 150 г/л підвищується, порівняно з використанням УЗ низької частоти на сорбенті вофатит з 91,3–93,2 % до 97,3–98,2 %, а на сорбенті ДЕАЕЦ з 93,2–95 % до 98,1–99,0 %. Крім того, вплив високочастотного УЗ дозволяє кількісно (ступінь вилучення $\geq$ 90 %) сорбувати ГР з більш концентрованих розсолів. Причому на сорбенті вофатиті кількісна сорбція ГР можлива до концентрації хлориду натрію 200 г/л, а на сорбенті ДЕАЕЦ – 250 г/л. Розроблена методика спектрофотометричного визначення вмісту гумінових речовин у розсолах з нижньою межою визначення гумінових кислот 0,002 мг/л, фульвокислот – 0,001 мг/л.

Правильність запропонованої методики визначення ГР у розсолах перевірено методом добавок на зразках природних розсолів. Вміст ГК у розсолах не перевищує 0,043 мг/л, а вміст ФК – 12,008 мг/л. Таким чином, в розсолах в розчиненому та колоїдному стані присутні в основному ФК.

5.10 Двочастотний ультразвук в підготовці проб природних розсолів до визначення ртуті абсорбцією холодної пари

Найбільш ефективним для визначення мікрокількостей ртуті вважається метод, заснований на відновленні її до атомарного стану хлоридом олова (II) і визначенні її вмісту абсорбцією «холодної пари».

Для зниження межі виявлення ртуті запропоновано її екстрагувати розчином дитизону в метилізобутилкетон з подальшою гомогенізацією екстракту етанолом і відновленням ртуті до атомарного стану хлоридом двохвалентного олова. Однак наявність в водах, розсолах і розчинах кухонної солі органічних речовин не дозволяє повністю перевести ртуть в екстракт; крім того, повнота відновлення ртуті до атомарного стану з хелатного комплексу знижується.

Запропоновано метод визначення ртуті у водах, розсолах і розчинах кухонної солі, який включає руйнування ртутьорганічних сполук дією УЗ частотою 18–44 кГц, інтенсивністю 10–15 Вт/см^2 протягом 60–80 с, екстракційне концентрування ртуті розчином дитизону в чотирихлористому вуглецю, руйнування екстракту ртуті дією ультразвуку частотою 18–24 кГц, інтенсивністю 12,5–20 Вт/см^2, відновлення ртуті до атомарного стану хлоридом олова (II) і визначення вмісту ртуті абсорбцією «холодної пари». Недоліками методу є низька точність і недостатня відтворюваність результатів визначення ртуті (відносне стандартне відхилення результатів $S_r \geq 0{,}15$), що пов'язано з неможливістю повного руйнування ртутьорганічних з'єднань дією УЗ тільки однієї частоти.

Було запропоновано використання УЗ двох частот для руйнування ртутьорганічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і природних водах, а також для руйнування екстрактів ртуті перед її відновленням. Більш висока ефективність двохчастотного УЗ, порівняно з УЗ однієї частоти, пояснюється особливостями утворення і схлопування кавітаційних бульбашок. При дії двохчастотного УЗ, при якому переважно (більше 90 %) утворюються і схлопуються малі сферичні кавітаційні бульбашки, інтенсифікуються саме такі процеси.

УЗ обробку проводили модернізованим УЗ диспергатором УЗДН-1М з набором магнітострикційних трубчастих випромінювачів, що працюють в діапазоні від 18 до 100 кГц при інтенсивності від 0,5 до 25 Вт/см^2. Використовували також ультразвуковий генератор типу 24–УЗГІ–К–1,2 до якого підключали магнітострикційні та п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 440, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 880, 900, 950, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000 та

5000 кГц. Застосовували стандартні магнітострикційні та п'єзоелектричні ультразвукові випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені із цирконату титану-свинцю із захисним покриттям із фторопласту виробництва компанії «Релтек» (Молдова), також використовували описані вище ультразвукові випромінювачі, виготовлені за ліценцією компанії «Релтек» (Молдова) на дослідно-експериментальному машинобудівному заводі Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості. Слід зазначити, що п'єзоелектричні ультразвукові випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені із цирконату титану-свинцю із захисним покриттям із фторопласту виробництва компанії «Релтек» (Молдова), забезпечували паспортні частотні характеристики до інтенсивності ультразвуку в 15 Вт/см^2, а виготовлені на дослідно-експериментальному машинобудівному заводі Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості – до 12 Вт/см^2, що пов'язано, на нашу думку, з менш якісними матеріалами.

Параметри зовнішнього акустичного поля визначали розрахунковим і експериментальним шляхом. Використовували реактиви кваліфікації не нижче х.ч. Розчини готували на бідистильованій воді.

Методика роботи. З досліджуваних розсолів загальною мінералізацією 280–320 г/л попередньо видаляли ртуть. Далі розсоли підкисляли до pH 1, вводили стандартний розчин ртуті (II) 0,050 мкг/л, впливали двочастотним УЗ і проводили екстракційне концентрування ртуті з подальшим її визначенням в екстракті методом «холодної пари». Розраховували ступінь вилучення ртуті як відношення кількості знайденої ртуті до кількості введеної (%). Також проводили дослідження з використанням синтетичних розсолів на основі хлориду натрію х.ч. для спектрального аналізу – 300 г/л, куди вводили відповідні кількості фульвокислот та ртуті 0,050 мкг/л. Фульвокислоти виділяли з розсолу озера Джакси-Клич (Казахстан).

Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні ртутьорганічних з'єднань з 18 до 100 кГц практично не впливає на величину вилучення ртуті.

Вміст ФК впливає на ступінь вилучення ртуті: чим більше вміст ФК, тим менший ступінь вилучення ртуті. Раніше нами було встановлено, що більшість органічної речовини (більше ніж 99 %) природних розсолів представлена фульвокислотами, вміст яких може сягати від 5,00 до 100,00 мг/кг.

Порівняння результатів, отриманих з використанням високочастотного УЗ частотою 0,9–5,0 МГц показало, що найкращі результати можна отримати при використанні УЗ частотою 1,5–2,5 МГц. При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5–2,5 Вт/см^2, а високочастотного – 2,5–3,0 Вт/см^2.

Час дії УЗ має становити 20–40 с. При екстракції ртуті під дією УЗ максимальний ступінь вилучення ртуті спостерігався при частоті 500–800 кГц і інтенсивності 0,3–0,5 Вт/см^2 протягом 1–3 хв.

При руйнуванні екстрактів ртуті (дитизонати ртуті (II) в чотирихлористому вуглецю) максимально можлива величина вилучення ртуті досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот – УЗ частотою 18–100 кГц і інтенсивністю 1,5–2,5 Вт/ см^2 і УЗ частотою 1,5–2,5 МГц, інтенсивністю 2,5–3,0 Вт/см^2 протягом 15–30 с.

В результаті проведених досліджень розроблено методику визначення вмісту ртуті у природних розсолах з використанням ультразвуку для руйнування розчинних органічних речовин ртуті, для інтенсифікації екстракції ртуті і для руйнування екстракту ртуті. Правильність методики перевіряли методом «введено-знайдено», а також аналізом одних і тих же проб за стандартною методикою.

Найбільш точні результати визначення ртуті в природних розсолах досягаються при використанні розробленої методики за умови вмісту у розсолах фульвокислот ≤ 20 мг/кг. При використанні стандартної методики відносне стандартне відхилення результатів аналізу становить S_r = 0,12–0,17, а з використанням розробленої методики із застосуванням ультразвуку на стадії екстракції та на стадії руйнування S_r становить 0,06–0,09. Поліпшення відтворюваності отриманих результатів дозволяє більш точно простежити тенденцію коливання вмісту ртуті в природних розсолах як внаслідок антропогенного забруднення, так і внаслідок використання розсолів різних родовищ і з різною глибиною свердловин.

Також з результатів експериментальних досліджень показано, що вміст у розсолах ФК понад 20 мг/кг вимагає для отримання достовірних результатів аналізу проведення додаткових досліджень.

Методика визначення вмісту ртуті у природних розсолах.

У хімічний реактор місткістю 1500 мл приливають: 1000 мл природного розсолу і діють УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 1,5–2,5 Вт/см^2 і УЗ частотою 1,5–2,5 МГц, інтенсивністю 2,5–3,0 Вт/см^2 протягом 20–40 с. Потім підкислюють оброблений розчин азотною кислотою до pH 1–2, доливають 10 мл 0,002 %-вого розчину дитизону в чотирихлористому вуглецю і діють УЗ частотою 500–800 кГц, інтенсивністю 0,3–0,5 Вт/см^2 протягом 1–3 хв. Екстракти за допомогою центрифугування при 2000 об./хв відокремлюють від розчину і переносять в хімічний реактор місткістю 50 мл. Перший реактор промивають 5 мл чотирихлористого вуглецю і з'єднують промивний розчин з екстрактом. До екстрактів доливають 5 мл бідистильованої води і проводять руйнування органічного екстракту ртуті одночасною дією УЗ частотою 18–100 кГц і інтенсивністю 1,5–2,5 Вт/см^2 та УЗ частотою 1,5–2,5 МГц і інтенсивністю 2,5–3,0 Вт/см^2 протягом 15–30 с. Цей процес проводять під тягою у зв'язку з виділенням хлору. Отриманий розчин переносять в реактор аналізатора ртуті і встановлюють вміст ртуті методом абсорбції «холодної пари».

6 МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Метрологія хімічного аналізу має суттєве значення для підвищення якості продукції, інтенсифікації виробництва та прискорення науково-технічного процесу в цілому. Одним із розділів метрології є законодавча метрологія. Розглядаючи метрологічні аспекти хімічного аналізу, необхідно розглядати три напрямки робіт по розвитку та впровадженню аналітичної хімії:

1. Розвиток теоретичних основ та внутрішніх можливостей самої аналітичної хімії як однієї із природничих наук.

2. Отримання достовірно точних відомостей про склад речовини при проведенні фундаментальних та прикладних наукових досліджень.

3. Контроль якості сировини та продукції в тих випадках, коли ця якість залежить від вмісту визначуваних макро- та мікрокомпонентів, а також аналізу зразків з метою захисту навколишнього середовища, охорони здоров'я людини, науково забезпеченого проведення сільського господарства та інше.

В роботах всіх трьох напрямків необхідно об'єктивно забезпечити достовірність висновків, кожного із наведених доказів. При обговоренні результатів та прийнятті рішень необхідно враховувати, що результати аналізу або розрахунки мають похибки. Метрологія аналітичного контролю є тією загальною мовою, володіння якою необхідно всім спеціалістам, які беруть участь в комплексних роботах, тому що вони не зможуть розуміти одне одного та об'єктивно формулювати та погоджувати свої рішення.

В даний час вимоги до переліку контрольованих макро- та мікрокомпонентів, норм їх вмісту в сировині, готовій продукції, об'єктах навколишнього середовища (повітря, води, ґрунту); до методів та методик аналізу, які використовуються для контролю цих вмістів, та до метрологічних характеристик цих методик необхідно прописувати в державних та галузевих стандартах, технічних умовах, та інших обов'язкових нормативних документах. Необхідні об'єктивні докази переліку контрольованих основних компонентів та домішок. Норми вмісту основних компонентів або домішок, які не пройшли вивчення залежності склад – властивість, не можуть характеризувати оптимальний склад речовини або матеріалу. До тих пір, поки об'єктивно не встановлені перелік та норми вмісту кожного компоненту, що контролюється, тобто невирішені складні задачі обґрунтованого призначення інтервалу допустимих вмістів компонентів (від… до…) або їх границь (не менше, не більше), навіть аналітичний контроль не гарантує оптимальної якості продукту.

Практично немає необхідності пред'являти жорсткі вимоги до точності аналітичних приладів або до точності аналізу, коли похибки, що вносяться, дуже незначні щодо похибок, які виникають при відборі та підготовці проб. Звідси випливає висновок про те, що вимоги стандарту до точності результатів аналізу не можуть бути сформульовані без врахування конкретних особливостей контрольованої речовини або матеріалу, від їх призначення та конкретних особливостей, а також точність методик випробування та аналізу.

Необхідно зупинитися на двох напрямках, пов'язаних зі способами отримання градуювальних характеристик та способами виявлення систематичних похибок аналізу. Ці напрямки об'єднує необхідність мати точні оцінки дійсного вмісту макро- та мікрокомпонентів в досліджуваних зразках. Основну увагу приділяють способам, що використовують традиційно офіційно атестовані стандартні зразки складу (СЗС). Необхідно продовжувати вивчення способів виготовлення та атестації стандартних зразків, звертаючи особливу увагу на розробку підходів до формування систем стандартних зразків, кожна із яких забезпечує цілу область об'єктів аналізу.

Але традиційні стандартні зразки складу створені не для всіх об'єктів аналізу, оскільки їх неможливо виготовити. Це стимулює необхідність розвитку та використання інших підходів до отримання градуювальних характеристик і до виявлення та усунення систематичних похибок аналізу для тих випадків, коли немає стандартних зразків складу. Подібні роботи вже розпочаті при аналізі органічних речовин, біологічних препаратів, об'єктів навколишнього середовища, при локальному аналізі, який виконуються з метою виявлення розподілу елементів у поверхневих шарах напівпровідникових матеріалів, при аналізі газів та матеріалів високої чистоти і т.п. Не потрібно забувати підходи, які традиційно використовуються в аналітичній хімії та закладені в Держстандартах на методи аналізу. Це виготовлені зразки відомого складу методами прецизійного змішування, розчинення або синтезу із стандартизованих матеріалів за процедурою, описаною в самій стандартизованій методиці. Для забезпечення широкого використання синтетичних зразків при градуюванні та виявленні систематичних похибок аналізу необхідно суттєво розширити випуск речовин достатньо високої чистоти та надати можливість їх отримання аналітичними лабораторіями.

6.1 Межа виявлення та нижня границя визначуваних вмістів

Способи оцінки

При визначенні малих вмістів компонентів важливими характеристиками є $C_н$ та $C_{\min}$. Перша з цих характеристик є найменшою концентрацією, яка може бути визначена з похибкою, що не перевищує задану.

$C_н$ (або кількість), як правило, відповідає досягненню деякого регламентованого рівня відносного стандартного відхилення (S_r) відповідно з експериментально отриманою залежністю від вмісту визначуваного компоненту $C_{\min}$ є найменшою концентрацією, при якій за заданою методикою можна виявити статистично значущу присутність визначуваного компоненту в аналізованому зразку. В рекомендаціях Європейського стандарту в розділі «Оптичні методи аналізу для межі виявлення» наводиться розрахункова формула

$$y_{\min} = \bar{y}_{хол} + kS_{хол}; \quad C_{\min} = kS_{хол} / S, \tag{6.1}$$

де $y_{\min}$ – мінімальний аналітичний сигнал, що виявляється;

$\bar{y}_{хол}$ – усереднений сигнал холостого досліду;

k – коефіцієнт;

$S_{хол}$ – стандартне відхилення сигналу від його середнього значення в холостих дослідах;

$C_{\min}$ – межа виявлення;

S – коефіцієнт чутливості.

Для правильного використання інтерпретації подібних співвідношень в різних методах аналізу та вибору значення коефіцієнту k необхідно враховувати не тільки прості, але і комбіновані методи аналізу, які включають в загальному випадку пробовідбір, розкладання проби, розподіл, концентрування та кінцеве визначення.

Однією із характерних особливостей визначення мікрокількостей є необхідність враховувати аналітичний сигнал холостого досліду, тобто сигналу від холостої проби, яку аналізують за фіксованою методикою. В ідеалі холоста проба повинна бути ідентична реальному аналізованому зразку за складом та фізико-хімічними властивостями та містити, можливо, малі кількості визначуваного компоненту.

Сигнал холостого досліду ($y_{хол}$) можна враховувати різними способами. Найбільш поширеним є врахування у вигляді усередненої величини, визначеної з серії ($n > 20$) холостих дослідів, які виконувались. Різнісний (перетворений) аналітичний сигнал розраховують за співвідношенням

$$\Delta y_i = y_i - \bar{y}_{хол}, \tag{6.2}$$

де y_i – аналітичний сигнал для даної аналізованої проби;

$\bar{y}_{хол}$ – усереднений сигнал холостого досліду.

Оскільки $S_\Delta^2 = S_y^2 + S_{\bar{y}_{хол}}^2$ та $S_y >> S_{\bar{y}_{хол}}$, то для цього способу врахування холостого досліду $S_\Delta \approx S_y$.

Це співвідношення можна використовувати і для другого способу, що практикується для врахування холостого досліду:

$$C = C_{ан} - \overline{C}_{хол}, \qquad (6.3)$$

де концентрації $C_{ан}$ та $\overline{C}_{хол}$ визначають окремо за відповідними значенням y та $\overline{y}_{хол}$.

Для подальших розрахунків важливою величиною є стандартне відхилення різнісного сигналу для зразків, близьких за вмістом до холостих ($S_{\Delta,0} \equiv S_{\Delta y \to 0}$). При врахуванні холостого досліду $S_{\Delta,0} = S_{y_{хол}}$. Величину $S_{y_{хол}}$ знаходять як стандартне відхилення від середнього аналітичного сигналу при аналізі серії холостих зразків.

Другий спосіб полягає в індивідуальному врахуванні холостого досліду

$$\Delta y_i = y_i - y_{i,хол}, \qquad (6.4)$$

де y_i – аналітичний сигнал проаналізованого зразку;

$y_{i,хол}$ – відповідний йому сигнал холостого досліду, отриманий в максимально близьких умовах.

Різнісний сигнал Δy_i або розраховують або вимірюють. Стандартне відхилення різнісного сигналу (S_{Δ}) залежить від стандартних відхилень сигналів для холостих та аналізованих зразків ($S_{y,хол}$, S_y) та коефіцієнту кореляції між цими сигналами. Раціональна схема вимірювання та високий коефіцієнт кореляції в області малих різнісних сигналів (коли $S_y \approx S_{y,хол}$) можуть забезпечити зменшення величини S_{Δ} та межу виявлення. Спосіб, що розглядається, для врахування сигналу від холостого зразку цікавий цими принциповими можливостями.

В даному випадку величину S_{Δ} необхідно оцінювати із серії (m) парних паралельних визначень сигналів холостих зразків ($y_{i,хол} - y_{i-1,хол}$):

$$S_{\Delta,0} = \sqrt{\frac{1}{m}\sum_{m}\left(y_{i,хол} - y_{i-1,хол}\right)^2} \qquad .(6.5)$$

Залежно від способу врахування сигналу холостого досліду необхідно використовувати відповідний спосіб оцінки $S_{\Delta,0}$.

Достовірність виявлення аналітичного сигналу повинна характеризуватися двома значеннями: ймовірність похибки I роду – сигнал, що виникає, перевищує вміст компоненту в зразку над його вмістом в холостому досліді («від'ємна тривога») та ймовірність похибки II роду – сигнал, який надає холостий зразок («пропуск сигналу»).

При встановленні межі виявлення необхідно обирати критичний рівень достатньо високим, для того щоб ймовірність похибки I роду була малою. В більшості випадків обирають $\Delta y_{крит} = 3S_{\Delta,0}$ (рекомендації Європейського стандарту).

Аналітичний сигнал $\Delta y_{\min} = \Delta y_{крит} = 3S_{\Delta,0}$ можна прийняти за мінімально виявлений. Відповідну концентрацію визначуваного компоненту встановлюють за градуювальним графіком або розраховують за формулою

$$C_{\min} = \frac{\Delta y_{\min}}{S} = \frac{3S_{\Delta,0}}{S}, \qquad (6.6)$$

де S – кутовий коефіцієнт градуювального графіку для $\Delta\hat{y} = \Delta\hat{y}_{крит}$.

Очевидно, що ймовірність похибки II роду для сигналу $\Delta\hat{y} = \Delta\hat{y}_{крит}$ завжди буде великою, яким би високим не було обрано значення $\Delta y_{крит}$. В зв'язку з цим для зменшення ймовірності похибки II роду, тобто для більш надійної характеристики здібної для виявлення, зберігаючи обраний критичний рівень $\Delta y_{крит}$ вносять більш високу межу, яку можна назвати межею надійного виявлення сигналу $\Delta y_{над}$:

$$\Delta y_{над} = \Delta y_{крит} + 3S_{\Delta} = 3S_{\Delta,0} + 3S_{\Delta}, \qquad (6.7)$$

де S_{Δ} належить до рівня сигналу $\Delta y_{над}$.

ААА (атомно-абсорбційний аналіз) найбільш розповсюджений в аналітичній хімії. Пониження межі виявлення є важливою задачею. Для оцінки $C_н$ необхідно встановити залежність стандартного відхилення середнього значення сигналу від його величини (в області малих значень сигналу) при виконанні всіх умов та операцій, які закладені в методиці аналізу. Найкращим способом виявлення цієї залежності є обробка даних аналітичного архіву, який накопичений за тривалий термін часу.

6.2 Терміни та визначення

Нижче наведено терміни та визначення згідно з Європейським стандартом ISO.

1. **Кількісний хімічний аналіз зразку речовини (матеріалу); кількісний хімічний аналіз; аналіз**: експериментальне кількісне визначення вмісту (масова концентрація, масова доля, об'ємна доля тощо) одного або ряду компонентів в зразку хімічними, фізико-хімічними, фізичними методами.

2. **Методика кількісного хімічного аналізу; методика аналізу**: сукупність операцій та правил, виконання яких забезпечує отримання результатів кількісного хімічного аналізу зі встановленими характеристиками похибки (невизначеності).

3. **Результат аналізу**: середнє значення (середнє арифметичне або медіана) результатів одиничного аналізу.

4. **Результат одиничного аналізу**: значення вмісту компоненту в зразку речовини (матеріалу) отримане при процедурі аналізу.

5. **Точність**: ступінь близькості результату аналізу до істинного (або в його відсутності прийнятому опорному) значення.

6. **Правильність**: ступінь близькості середнього значення, одержаного на основі великої серії результатів одиничного аналізу, до істинного (або у його відсутності прийнятого опорного) значення.

7. **Прецизійність**: ступінь близькості одне до одного результатів одиничного аналізу (результатів аналізу), одержаних в конкретних регламентованих умовах.

8. **Повторюваність**: прецизійність в умовах повторюваності.

9. **Умови повторюваності**: умови, за яких результати одиничного аналізу одержують за однією і тою ж самою методикою на ідентичних зразках в однакових умовах та практично одночасно (результати паралельних визначень).

10. **Відтворюваність**: прецизійність в умовах відтворюваності.

11. **Умови відтворюваності**: умови, за яких результати аналізу одержують за однією і тією ж самою методикою на ідентичних зразках, але в різних умовах (різний час, різні аналітики, різні партії реактивів одного типу, різні набори мірного посуду, різні лабораторії).

12. **Внутрішньолабораторна прецизійність**: прецизійність в умовах, за яких результати аналізу одержують за однією і тією ж самою методикою на ідентичних зразках при варіації різноманітних факторів (часу, аналітиків, реактивів і т.п.), що формують розкид результатів при використанні методики в конкретній лабораторії.

13. **Показники якості методики аналізу**: (показники точності, правильності, повторюваності, відтворюваності): приписані характеристики похибки методики аналізу та її (похибки) складових.

14. **Середнє квадратичне (стандартне) відхилення повторюваності**: середнє квадратичне відхилення результатів одиничного аналізу, одержаних за методикою в умовах повторюваності.

15. **Межа повторюваності**: допустимий для прийнятої ймовірності 95 % абсолютний розбіг між найбільшим та найменшим із n результатів одиничного аналізу, одержаних в умовах повторюваності.

16. **Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності**: середнє квадратичне відхилення результатів аналізу, одержаних в умовах відтворюваності.

17. **Межа відтворюваності**: допустимий для прийнятої ймовірності 95 % абсолютний розкид між двома результатами аналізу, одержаний в умовах відтворюваності.

18. **Систематична похибка аналізу**: різниця між математично очікуваним результатом одиничного аналізу, одержаного у всіх лабораторіях, що використовують дану атестовану методику, та істинним (або за його відсутності прийнятим опорним) значенням вимірюваної характеристики.

19. **Систематична похибка лабораторії**: різниця між математично очікуваним результатом одиничного аналізу, одержаного в окремій лабораторії, та істинним (або за його відсутності прийнятого опорним) значенням вимірюваної характеристики.

20. **Лабораторна складова систематичної похибки**: різниця між математично очікуваним результатом одиничного аналізу, одержаного вокремій лабораторії при реалізації методики аналізу, та математично очікуваним результатом одиничного аналізу, одержаного у всіх лабораторіях, що використовують дану методику аналізу.

21. **Прийняте опорне значення:** значення, яке виступає як погоджене для порівняння.

22. **Норми характеристик похибки аналізу; норми похибки**: значення характеристики похибки аналізу, задане як необхідне або допустиме.

23. **Похибка результату аналізу (результату одиничного аналізу)**: відхилення результату аналізу (результату одиничного аналізу), одержаного за атестованою методикою, від істинного (або за його відсутності прийнятого опорного) значення.

6.3 Метрологічні характеристики методів аналізу

Як і в будь-якому вимірюванні, в результатах аналітичного визначення завжди міститься деяка похибка. Оцінка похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – дуже важливою характеристикою. У зв'язку з цим розгляд основних методів аналізу включає й їх метрологічні характеристики.

Класифікація похибок

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від істинного значення величини, яку вимірюють:

$$\Delta x_i = x_i - \mu, \tag{6.8}$$

де Δx_i – абсолютна похибка вимірювання,

x_i – результат аналізу,

μ – істинний вміст аналізованого компоненту в пробі.

Відношення абсолютної похибки вимірювання до істинного значення вимірюваної величини називається *відносною похибкою вимірювання*:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\%. \tag{6.9}$$

Похибка вимірювання залежить від багатьох факторів: від класу точності вимірювальних приладів, методики вимірювання, індивідуальних особливостей спостерігача.

Похибка вимірювання, яка при повторних вимірюваннях залишається постійною або закономірно змінюється, називається *систематичною похибкою*. Систематична похибка або занижує, або завищує результат.

Похибка, яка при повторних вимірюваннях змінюється випадковим чином, називається *випадковою похибкою вимірювання*. Знак випадкової величини в серії вимірювань не залишається постійним від досліду до досліду.

Грубі похибки, що істотно перевищують очікувані за даних умов, називають *промахами.* Вони зазвичай бувають наслідком грубих оперативних похибок аналітика (наприлад: втрата розчину з осадом в процесі фільтрування, втрата осаду при прокалюванні або зважуванні).

Систематичні похибки

Джерела систематичних похибок досить численні. Найбільше значення з них мають похибки, обумовлені приладами, які використовуються, та реактивами, похибки методу та похибки, пов’язані з індивідуальними особливостями аналітика. Прилади, які використовуються в аналітичній практиці, характеризуються певним класом точності, й часто вдається знизити похибку визначення при використанні приладів з більш високим класом точності. Джерелом систематичної похибки може бути використання неперевірених важок, некаліброваного мірного посуду, зміщення призми спектрофотометру та ін. Часто систематичні похибки можна суттєво зменшити введенням поправок, які знаходять при калібруванні або порівнянні отриманих результатів, з показаннями іншого приладу, що має більш високий клас точності й явно меншу систематичну похибку. Використання реактиву, що містить визначуваний компонент або домішки, які заважають, також викликає систематичну похибку. Ретельна попередня очистка реактиву зменшує цю похибку практично до нуля.

Істотне значення мають також оперативні та приватні похибки, які пов’язані з операціями, що виконуються в ході аналізу та залежать, головним чином, від кваліфікації аналітика та його здібностей. Якщо аналітик не в змозі, наприклад, точно розрізнити зміну кольору при титруванні з кольоровими індикаторами, він завжди буде перетитровувати розчини. Слід відзначити так звані *похибки упередження*. Вони проявляються, наприклад, в тому, що при повторних визначеннях аналітик з двох рівноймовірних показників приладу при відліку «на око» обере те значення, яке знаходиться ближче до попереднього результату. Систематичні похибки повинні бути виявлені й враховані в першу чергу, оскільки оцінка випадкової похибки має

сенс при відсутності систематичної похибки, або якщо вона перевищує систематичну.

Найбільш розповсюдженими практичними прийомами виявлення систематичної похибки є виконання аналізу незалежним методом, проведенням холостого досліду та аналіз стандартних зразків.

Стандартними зразками називають різні матеріали, міскість визначуваних елементів в яких відомо з високим ступенем точності. Їх використовують в різних аналітичних методах для побудови градуювальних графіків і встановлення таким чином складу речовини, а також для контролю правильності аналізу, для об'єктивної метрологічної характеристики різних методів. До стандартних зразків пред'являється низка вимог. Вміст еталонованих елементів в межах регламентованих та вказаних похибок не повинно відрізнятися від істинного. При зберіганні протягом тривалого часу склад стандартного зразка не повинен змінюватися. Він повинен мати високу однорідність хімічного складу по всій масі, щоб забезпечити тотожність відбору проб для аналізу. Вміст еталонованих елементів в стандартних зразках встановлюється з точністю, що свідомо переважає точність визначення цих елементів у виробничих зразках. Коливання в складі проб та еталонів не повинно викликати систематичних похибок, що перевищують випадкові.

Випадкові похибки

Випадкові похибки не мають певного знаку, й сама назва «випадкові» вказує на відсутність будь-якої закономірності в появі похибки цього типу. Існування випадкових похибок проявляється, наприклад, в тому, що результати паралельних аналізів майже завжди дещо відрізняються один від одного, навіть якщо всі джерела систематичних похибок враховані за допомогою відповідних поправок. Випадкові похибки піддаються обробці на основі теорії вірогідності та математичної статистики.

Правильність, відтворюваність та точність аналізу, середнє значення та стандартне відхилення

Правильністю вимірювання називають якість вимірювань, які відображають близькість до нуля систематичних похибок.

Збіжністю вимірювань називають якість вимірювань, які відображають близькість один до одного результатів вимірювань, що виконуються в однакових умовах. Більш широкий сенс вкладається в поняття відтворюваність.

Відтворюваністю вимірювань називають кількість вимірювань, що відображають близькість одне до одного результатів вимірювань, виконаних в різних умовах (в різний час, різними методами та ін.).

Точністю вимірювань називають кількість вимірювань, які відображають близькість їх результатів до істиного значення вимірюваної величини.

Висока точність вимірювань відповідає малим похибкам всіх видів – як систематичних, так і випадкових. Кількісно точність може бути виражена оборотною величиною модулю відносної похибки. Якщо, наприклад, відносна похибка вимірювання характеризується значенням 0,01 %, то точність дорівнюватиме $1/10^{-4} = 10^4$.

В аналітичній хімії число паралельних визначень зазавичай невелике й сукупність отриманих результатів називають *вибірковою сукупністю або випадковою виборкою*. Середнє значення результатів випадкової виборки називають вибірковим середнім.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \,. \qquad (6.10)$$

Різниця між окремими результатами та середнім значенням називають випадковим відхиленням або одиничним відхиленням *d*:

$$d_i = x_i - \bar{x} \,. \qquad (6.11)$$

Вибіркове стандартне відхилення окремого визначення ***S*** розраховують за формулою

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1}} \,. \qquad (6.12)$$

Квадрат стандартного відхилення називають *дисперсією:*

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1} \,. \qquad (6.13)$$

Для оцінювання відтворюваності розраховують вибіркову дисперсію середнього значення $S_{\bar{x}}^2$

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n(n-1)} \qquad (6.14)$$

та стандартне відхилення середнього результату

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n(n-1)}} \,. \qquad (6.15)$$

Оцінка правильності середнього значення (при відсутності систематичних похибок) проводиться вирахуванням довірчого інтервалу, всередині якого з певною вірогідністю P, знаходиться істинне значення визначаємої величини:

$$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}},$$

де t_p – таблична величина розподілення Стьюдента для певного значення P – 0,95 або 0,99 та числа ступенів свободи f ($f = n–1$).

Розглянемо статистичну обробку вимірювань на прикладі титриметричного визначення *HCl* при використанні як титранту *NaOH*. В цьому випадку можна обробити кінцеві результати визначень (масу *HCl*), а можна зробити статистичну обробку вимірюваних об'ємів титранту. Мінімальна кількість вимірювань, яку обробляють, n = 3. Нехай, наприклад, $V(HCl)$ = 15,00 мл (піпетка) $C(NaOH)$ = 0,1040 М. Титрування проводилось 3 рази і відповідні об'єми *NaOH* дорівнюють:

V_1 = 14,66 мл; V_2 = 14,60 мл; V_3 = 14,68 мл знаходимо середній об'єм;

$\bar{V} = \frac{14,66 + 14,60 + 14,68}{3} = 14,65$ мл кожного відхилення від середнього:

$|d_1| = 14,66 – 14,65 = 0,01$; $|d_2| = 14,60 – 14,65 = 0,05$; $|d_3| = 14,68 – 14,65 = 0,03$;

далі розраховуємо розсіяння: $\frac{\sum_{i=1}^{3} d_i^2}{n-1} = \frac{0,01^2 + 0,05^2 + 0,03^2}{n-1} = \frac{35 \cdot 10^{-4}}{2}$

та стандартне відхилення $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3} d_i^2}{n-1}} = 4,2 \cdot 10^{-2}$, величина t_p для різного значення P та n надається в таблицях. Для n = 3 та P = 0,95 коефіцієнт t_p = 4,3. Значить довірчий інтервал із заданою довірчою вірогідністю, в середині якого лежить значення шуканої величини $\bar{x} \pm \frac{S \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}}$.

В даному прикладі $V(NaOH) = 14,65 + \frac{4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 4,3}{\sqrt{3}}$ = (14,65 ± 0,11) мл.

Маса *HCl* розраховується так:

$$m_{HCl} = \frac{V(NaOH) \cdot C(NaOH) \cdot M(HCl) \cdot V_к}{V(HCl) \cdot 1000,00}, \qquad (6.16)$$

де $V(HCl)$ – об'єм піпетки, $V_к$ – об'єм колби 50 мл.

Отже, $m_{HCl} = \frac{C(NaOH) \cdot M(HCl) \cdot V_к}{V(HCl) \cdot 1000,00} \cdot (14,65 \pm 0,11)$.

Підставивши відповідні значення, отримаємо

$$m_{HCl} = \frac{0{,}1040 \cdot 36{,}46 \cdot 50}{15{,}00 \cdot 1000{,}00} \cdot (14{,}65 \pm 0{,}11) = (0{,}1846 \pm 0{,}0014) \text{ г.}$$

Всі ці дані зазвичай представляють у вигляді таблиці:

$V(NaOH)$, мл	n	$\overline{V}(NaOH)$	S	$\frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$
14,66 14,60 14,68	3	14,65	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,11	$14{,}65 \pm 0{,}11$

Якщо опрацювати ці ж дані для встановлення довірчого інтервалу з вірогідністю $P = 0{,}99$, то він виявиться більш широким:

$$\bar{x} \pm \frac{9{,}33 \cdot S}{\sqrt{n}} = (14{,}65 \pm 0{,}20) \text{ мл.}$$

В той же час збільшення числа вимірювань n за тієї ж вірогідності звужує довірчий інтервал.

Методи математичної статистики використовуються при порівнянні даних аналізу, які одержані двома методами або різними дослідниками. В таких випадках важко встановити, чи є різниця результатів статистично значущою. При розгляданні цього питання спочатку з'ясовують, наскільки значуща різниця в дисперсіях порівняльних значень. Перевірка відбувається за допомогою F-критерію: $F = S_1^2 / S_2^2$, S_1^2 – більша за значенням дисперсія, S_2^2 – менша за значенням дисперсія, тому F завжди більше одиниці.

F – функція Фішера, що є відношенням дисперсій двох серій дослідів.

Якщо розраховане значення F-критерію на основі експериментальних даних перевищує табличне при заданій вірогідності та числі ступенів свободи, то між дисперсіями існує значуща різниця.

Якщо, наприклад, в одній серії аналізів з 4 визначень було отримано вміст олова в бронзі з дисперсією 0,0132, а в ін. серії з 6 паралельних – дисперсія склала 0,0284, то $F = 0{,}0284/0{,}0132 = 2{,}15$. З табл. знаходимо, що при

$f_1 = 5$; $f_2 = 3$ та $P = 0{,}99$; $F_{0{,}99;5;3} = 28{,}24$;
$f_1 = 5$; $f_2 = 3$ та $P = 0{,}95$; $F_{0{,}95;5;3} = 9{,}01$.

Отже, різниця у відхиленнях речовин незначна та обидві величини слід віднести до однієї й тієї ж вибірки.

Виявлення промахів

В ряді кількох паралельних визначень часто виявляється результат аналізу, що різко відрізняється від інших результатів та від середнього арифметичного всієї серії. Довільне відкидання вимірювання, яке є «надто» високим або «надто» низьким, може істотно спотворити результат аналізу, так само, як і включення помилкових даних в розрахунок середнього арифметичного. Для виявлення промахів в ряді паралельних визначень при невеликій кількості дослідів може бути використаний критерій Q:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \qquad (6.17)$$

де x_1 – сумнівне значення,

x_2 – сусіднє з ним значення,

R – розмах варіювання, що дорівнює різниці між максимальним та мінімальним значеням $\boldsymbol{x}$ в розглянутому ряді.

Розрахована величина Q порівнюється з $Q_{табл.}$ при даних вірогідності та числі ступенів свободи. Якщо $Q > Q_{табл.}$, підозрюваний результат є грубо помилковим, і його слід виключити при розрахунку середнього арифметичного.

В сумнівних випадках, наприклад, якщо величина Q, розрахована за рівнянням, близька до $Q_{табл.}$, використовують більш точні критерії, які потребують розрахунку стандартного відхилення. Підозрюваний результат x_1 є грубим промахом, якщо $\left|x_1 - \bar{x}\right| > 3\frac{S}{\sqrt{n}}$ або $\left|x_1 - \bar{x}\right| > t_{P,f}\frac{S}{\sqrt{2}}\cdot\sqrt{2}$ коефіцієнт 3 іноді замінюють на 4, як більш точно задовільний вимогам статистики.

Наприклад, при визначенні свинцю в сплаві були одержані такі результати (%): 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Припускаємо, що значення 14,25 та 14,58 є результатами грубої похибки. Розрахуємо Q – критерій для цих величин:

$$Q_1 = \frac{14,40 - 14,25}{14,58 - 14,25} = \frac{0,15}{0,33} = 0,45$$

$$Q_2 = \frac{14,58 - 14,54}{14,58 - 14,25} = \frac{0,04}{0,33} = 0,12$$

При P = 0,95 та n = 10 $Q_{табл.}$ = 0,42. $Q_1 > 0,42$, тому значення C_1 = 14,25 вважаємо недостовірним з числа статистично оброблених величин. До вимірювання C_{10} = 14,58 груба похибка відсутня, оскільки $Q_2 < 0,42$. Розраховуємо середнє арифметичне з 9 визначень:

$$\overline{C} = \frac{14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58}{9} = 14,48;$$

$$\left(\overline{x} = \sum_{i=1}^{9} x_i / 9 \right).$$

Знаходимо стандартне відхилення

$$S = \sqrt{\frac{(0,08)^2 + (0,05)^2 + (0,04)^2 + (0,03)^2 + (0,01)^2 + (0,02)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2 + (0,10)^2}{9-1}} =$$

$$= 5,82 \cdot 10^{-2}; \left(S = \sqrt{\sum_{i=1}^{9} (x_i - \overline{x})^2 / (n-1)} \right).$$

Стандартне відхилення середнього результату дорівнює

$$S_{\overline{C}} = \frac{5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 1,94 \cdot 10^{-2} = \left(\frac{S}{\sqrt{n}} \right).$$

Розраховуємо довірчий інтервал.

Знаходимо значення $t_{P,f}$ (при $P = 0,95$ та $f = 8$) = 2,31.

$$\frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}.$$

Оцінюємо ще раз наявність грубих похибок за критерієм $3 \cdot S$: $3 \cdot S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17$.

Порівнюємо величини $(C_i - \overline{C})$ та $3 \cdot S = 0,17$, бачимо, що жодне з відхилень від середнього не виходить за межі $3 \cdot S$. Отже, величини C_i не містять грубих похибок.

Середнє значення результату аналізу свинцю при $P = 0,95$ визначається довірчим інтервалом (14,48 ± 0,04) %.

Перевірка правильності аналізу шляхом аналізу стандартного зразка

Щоб виявити систематичну похибку методу, аналізують стандартні зразки складу, склад яких відомий та близький до складу аналізованого матеріалу. Стандартні зразки повинні бути приготовлені дуже ретельно, так, щоб концентрація визначуваного елементу була відома з високим ступенем надійності. Нажаль, виготовити зразок, склад якого дійсно правильно представляв би складну природну речовину, часто важко або зовсім

неможливо. При цьому необхідно, щоб саме метод виготовлення гарантував точне значення концентрації компонента, який нас цікавить.

Наприклад: при аналізі стандартного зразка, який містить 1,47 % Ag, були отримані такі результати (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Визначити стандартне відхилення, довірчий інтервал та зробити висновок про можливість систематичної похибки у використаному методі визначення срібла.

Знаходимо середнє арифметичне значення

$$\overline{C} = \frac{1{,}31 + 1{,}45 + 1{,}42 + 1{,}32 + 1{,}30}{5} = 1{,}36.$$

Розраховуємо стандартне відхилення

$S = \sqrt{\frac{(0{,}05)^2 + (0{,}09)^2 + (0{,}06)^2 + (0{,}04)^2 + (0{,}06)^2}{5-1}} = 6{,}96 \cdot 10^{-2}$. При $P = 0{,}95$ та $f = 5–1 = 4$, $t_{P,f} = 2{,}78$ та розраховуємо довірчий інтервал значення $\overline{C}$

$$\overline{C} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = 1{,}36 \pm 2{,}78 \cdot \frac{6{,}96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 1{,}36 \pm 0{,}09.$$

Істинне значення вмісту срібла не потрапляє в довірчий інтервал Ag = 1,47% – 1,36 ± 0,09, де 1,27–1,45 інтервал.

Отже, цей метод визначення срібла має систематичну похибку.

Перевірка правильності аналізу іншим методом аналізу

Виконання аналізу незалежним методом з відомою точністю паралельно з використаним при дослідженні методом особливо важливо, якщо відсутні зразки з відомим ступенем чистоти. Незалежний метод не повинен бути схожим на використаний для зменшення вірогідності однакового впливу будь-якого фактору на обидва методи.

Наприклад: масову частку (%) CuO в мінералі визначили методом йодометрії та методом комплексонометрії. За першим методом отримали результати: 38,20; 38,00; 37,66. За другим – 37,70; 37,65; 37,55. Чи значущо різняться результати даних методів?

Розрахуємо середнє значення для кожного методу:

$$\overline{C}_1 = \frac{38{,}20 + 38{,}00 + 37{,}66}{3} = 37{,}95,$$

$$\overline{C}_2 = \frac{37{,}70 + 37{,}65 + 37{,}55}{3} = 37{,}63.$$

Розраховуємо дисперсії:

$$S_1^2 = \frac{(38,20-37,95)^2 + (38,00-37,95)^2 + (37,66-37,95)^2}{3-1} = 0,07453,$$

$$S_2^2 = \frac{(37,90-37,63)^2 + (37,65-37,63)^2 + (37,55-37,63)^2}{3-1} = 0,00583.$$

Проводимо порівняння точності обох методів, використовуючи *F*-розподіл:

$$F_{експ.} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,07453}{0,00583} = 12,78.$$

Одержане значення $F_{експ.}$ співставляємо з табличним значенням *F*-розподілом при $P = 0,95$ та числах ступенів свободи $f_1 = 2$ та $f_2 = 2$. Оскільки $F_{0,95;2;2} = 19,00 > F_{експ.}$, то розходження між дисперсіями незначне і, відповідно, методи мають однакову точність.

За допомогою *t*-критерія оцінюємо розходження між $\overline{C}_1$ та $\overline{C}_2$. Середнє зважене двох дисперсій розраховуємо за формулою

$$\overline{S}^2 = \frac{(n_1-1)\cdot S_1^2 + (n_2-1)\cdot S_2^2}{n_1+n_2-2} = \frac{2\cdot 0,07453 + 2\cdot 0,00583}{3+3-2} = 0,04018.$$

$$t_{експ.} = \frac{\overline{C}_1 - \overline{C}_2}{\sqrt{\overline{S}^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1+n_2}} = \frac{37,95-37,63}{\sqrt{0,04018}} \cdot \sqrt{\frac{3\cdot 3}{3+3}} = 1,96.$$

Співставляємо одержані значення $t_{експ.}$ з табличними $t_{0,95;4} = 2,776$ ($P = 0,95$; $f = 3+3-2=4$), оскільки $t_{експ.} < t_{табл.}$, то різниця між $\overline{C}_1$ та $\overline{C}_2$ незначна.

Отже, всі результати обох методів відображають істинне значення CuO в мінералі. Тому дані аналізу можуть бути представлені у вигляді

$$\overline{C} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де $\overline{C}$ – середнє арифметичне з усіх n_1+n_2 результатів:

$$\overline{C} = \frac{38,20+38,00+37,66+37,70+37,65+37,55}{6} = 37,79;$$

$$S = 0,25;\ t_{P,f} = 2,571.$$

Результат аналізу: (37,79 ± 0,26) %.

Перевірка правильності аналізу методом добавок

Наприклад: в ході розробки методики визначення сірки в сплаві методом спалювання одержані такі результати паралельних визначень сірки в наважках проби сплаву (в сотих частках відсотка за масою): 7,2; 6,8; 8,1; 7,0; 6,9; 6,3; 6,7; 7,5; 6,0 та 6,5 і наступні результати визначення сірки в наважках проби з добавкою, яка еквівалентна 0,1 % (по масі): 15,2; 15,8; 15,1; 17,3; 15,8; 13,8; 14,0; 16,6; 17,3 і 15,4. Розподіл результатів визначеня передбачається нормальним.

Встановити з $P = 0{,}95$, чи є мультиплікативна від'ємна систематична похибка визначення. Розрахуємо середні результати визначення сірки в пробі

$$\overline{C_1} = \frac{7{,}2 + 6{,}8 + 8{,}1 + 7{,}0 + 6{,}9 + 6{,}3 + 6{,}7 + 7{,}5 + 6{,}0 + 6{,}5}{10} = 6{,}9 \cdot 10^{-2}\%.$$

Розраховуємо середні результати визначення сірки в пробі з домішками

$$\overline{C_2} = \frac{15{,}2 + 15{,}8 + 15{,}1 + 17{,}3 + 15{,}8 + 13{,}8 + 14{,}0 + 16{,}6 + 17{,}3 + 15{,}4}{10} = 15{,}6 \cdot 10^{-2}\%.$$

Далі розраховуємо відповідні значення вибіркових стандартних відхилень

$$S_1 = 0{,}60 \cdot 10^{-2}\% \quad \text{та} \quad S_2 = 1{,}21 \cdot 10^{-2}\%.$$

Перевіряємо на однорідність обидві дисперсії.

Оскільки $\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(1{,}21 \cdot 10^{-2})^2}{(0{,}60 \cdot 10^{-2})^2} = 4{,}1 > F_{0{,}95;9;9} = 3{,}2$, то ці дисперсії неоднорідні.

Методика має мультиплікативну від'ємну систематичну похибку.

7 ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ1

Лабораторна робота № 1

Суха мінералізація солодких вин та її особливості

Короткі теоретичні відомості

Вино (vinum) – алкогольний напій (міцність: натуральних – 9–16 %, кріплених – 16–22 % об.), одержуваний повним або частковим спиртовим шумуванням виноградного або плодово-ягідного соку (іноді з додаванням спирту й інших речовин – «кріплене вино»). Відповідно до стандартів за вмістом етилового спирту й цукру вина підрозділяються на такі види:

1. *Сухі* вина – вина, приготовлені шляхом повного шумування сусла із залишковим вмістом цукру не більше 0,3 %. (спирт – 9–13 % об., цукор – до 3 г/дм^3). Вино називають «сухим» тому, що в ньому «досуха» (повністю) відпрацьовано цукор. Особливості сухого вина: спирт – 14–16 % б., цукор – до 3 г/дм^3; напівсухих вин: спирт – 9–13 % об., цукор – 5–30 г/дм^3; напівсолодких вин: спирт – 9–12 % об., цукор – 30–80 г/дм^3.

2. *Спеціальні* (тобто кріплені): міцні (спирт – 17–21 % об., цукор – 30–120 г/дм^3); солодкі (спирт – 14–20 % об., цукор – до 120 г/л); напівдесертні (спирт – 14–16 % об., цукор – 50–120 г/дм^3); десертні (спирт – 15–17 % об., цукор – 160–200 г/дм^3); лікерні (спирт – 12–16 % об., цукор – 210–300 г/дм^3); ароматизовані (спирт – 16–18 % об., цукор – до 6–16 г/дм^3).

3. *Гристі* вина – це вина, насичені в процесі вторинного шумування вуглекислим газом. Найвідоміше у світі гристе вино – шампанське, що виготовляється за технологією, відкритою й уперше реалізованою у французькій провінції Шампань: брют-кюве (спирт – 9–13 % об., цукор – 0 г/дм^3); екстрабрют (спирт – 9–13 % об., цукор – 0–1 г/дм^3); брют (спирт – 9–13 % об., цукор – до 2 г/дм^3).

Дана лабораторна робота присвячена особливостям пробопідготовки до атомно-абсорбційного визначення токсичних елементів згідно з СаНПіН 42-123-4089-97, тобто купруму, плюмбуму, кадмію та цинку у солодких винах. Складність процесу аналізу вин визначає вміст цукру і барвників. При вмісті цукру до 1 г/л можливе пряме полум’яне атомно-абсорбційне визначення купруму та цинку у білому та червоному винах, до 5 г/л тільки у білому вині. При вмісті цукру більше 5 г/л визначення купруму, плюмбуму, кадмію та цинку можливо тільки після мінералізації. При аналізі солодких вин рекомендується використання сухої мінералізації за державним стандартом «Сировина та продукти харчові. Підготовка проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів». Спосіб сухої

мінералізації заснований на повному розкладанні органічних речовин шляхом спалювання проби сировини або продуктів в електропечі при контрольованому температурному режимі й призначений для всіх видів сировини й продуктів, крім тваринних та рослинних жирів і олій. Переваги цього способу мінералізації – простота й доступність, а також можливість одночасної мінералізації значної кількості проб (до 50) без присутності лаборанта. Недолік – тривалість (для цукрів не менше 30 год), а також можливі втрати летких елементів. Головними особливостями солодких вин є наявність цукру, діоксиду вуглецю (у винах, які піддаються процесам шампанізації), а також барвників (для червоних вин). Все це ускладнює процес аналізу і робить його неможливим без повної мінералізації.

Апаратура, матеріали та реактиви

Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 200 г 3-го класу точності для взяття наважки масою до 10 г.

Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 500 г або 1 кг 4-го класу точності для взяття наважки масою 10 г і більше.

Шафа сушильна лабораторна, що забезпечує підтримку заданого температурного режиму, 40–150 °С при відхиленнях температури від номінального значення, що не перевищує ±5 °С.

Електропіч муфельна лабораторна, що забезпечує підтримку заданого температурного режиму, 150–500 °С, при відхиленнях температури від номінального значення, що не перевищують ±25 °С.

Апарат для струшування рідини.

Всмоктувач водоструменевий або насос вакуумний з електродвигуном.

Щипці тигельні

Електроплитка побутова.

Лазня водяна.

Колба з тубусом (для видалення діоксиду вуглецю із продукту).

Чаші або тиглі кварцові місткістю 50, 100, 250 $см^3$ або чашки (тиглі) порцелянові.

Піпетки.

Циліндри.

Колби мірні об’ємом 50 або 100 $см^3$.

Склянка В-1-1000 ТХС або В-1-2000 ТХС.

Фільтри обеззолені «біла стрічка».

Вода дистильована.

Вода бідистильована.

Кислота сірчана, х.ч., розчин (1:9).

Кислота оцтова, х.ч., розчин (1:19).

Кислота соляна, х.ч., 1 % розчин та розчин (1:1) за об'ємом.

Кислота азотна, х.ч., 1 % розчин та розчин (1:1) за об'ємом.

Спирт етиловий ректифікований технічний.

Примітка. Допускається використання інших апаратури, реактивів і матеріалів з технічними й метрологічними характеристиками не нижче зазначених.

Підготовка до мінералізації

Новий або сильно забруднений лабораторний посуд (колби, піпетки, чаші або тиглі) після звичайної мийки в розчині будь-якого мийного засобу промивають водопровідною й обполіскують дистильованою водою.

Безпосередньо перед використанням посуд додатково обробляють гарячим розчином азотної кислоти (1:1), потім обполіскують дистильованою водою, обробляють гарячим розчином соляної кислоти (1:1), обполіскують 3–4 рази дистильованою водою, потім 1–2 рази бідистильованою водою й сушать. Обробку гарячим розчином кислоти проводять у такий спосіб: посуд поміщають у термостійку хімічну склянку місткістю 1000 $см^3$, заливають розчином кислоти, нагрівають до кипіння й відключають підігрів. Витримують до повного охолодження й промивають, як зазначено вище. Замість обробки посуду одним з розчинів кислот допускається витримування чаш або тиглів з розчином оцтової кислоти на киплячій водяній лазні протягом 1 год. Вина, що містять вуглекислий газ (шипучі й гристі вина), звільняють від нього. При аналізі вина, поміщеного в колбі з тубусом, створюють вакуум за допомогою водоструминого або масляного всмоктувача протягом 2–3 хв до зникнення піни й появи великих міхурів на поверхні рідини. Для видалення вуглекислого газу допускається використовувати дію ультразвуку частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 0,1–0,5 $Вт/см^2$ протягом 2 хв або до припинення виділення вуглекислого газу після закінченя дії ультразвуку. Для видалення вуглекислого газу допускається також обережне струшування проби протягом 10–20 хв до припинення виділення пухирців вуглекислого газу. Процес видалення газу проводять у відкритому посуді.

Мінералізація солодких вин для атомно-абсорбційного визначення міді, свинцю, кадмію та цинку

Вина, що містять вуглекислий газ (шипучі й гристі вина), звільнюють від нього як це описано вище. В чашу додають піпеткою 50 $см^3$ проби вина і зважують її з точністю до 0,01 г. Далі, при вмісті цукру більше 10 $г/дм^3$, додають розчин сірчаної кислоти (1:9) з розрахунку 5 $см^3$

на 1 г цукру, закривають годинниковим склом і витримують 0,5–1,0 год. при вмісті цукру до 15 г/дм^3, ≥ 2,0 год при вмісті цукру до 15–30 г/дм^3, ≥ 3,0 год при вмісті цукру до 30–50 г/дм^3 й ≥ 5 год при вмісті цукру більше 50 г/дм^3. Потім на водяній бані або на електроплитці (обрежно) упарюють розчин до сухого залишку. Далі проби обережно обвуглюють на ефектроплитці до припинення виділення диму, не допускаючи запалення й викидів. Охолоджують до кімнатної температури і поміщають проби в холодну муфельну електропіч і, підвищуючи її температуру на 50 °С щопівгодини, доводять температуру печі до 400 °С. При цій температурі продовжують мінералізацію протягом 4–7 год до одержання сірої золи. Охолоджену до кімнатної температури золу змочують по краплях азотною кислотою (1:1) з розрахунку 0,5–1,0 см^3 кислоти на пробу, випарюють на водяній лазні й досушують на електроплитці зі слабким нагріванням. Поміщають золу в муфельну електропіч, доводять її температуру до 300 °С та витримують 0,5 год. Цей цикл (обробка кислотою, сушіння, озолення) може бути повторено ще раз. Мінералізацію вважають закінченою, коли зола стане білого або злегка пофарбованого кольору без обвуглених часток. При подальшому використанні для аналізу електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії, отриману таким чином золу розчиняють в азотній кислоті (1:1), додаючи по краплям до повного розчинення проби і розбавляють отриманий розчин 1 % азотною кислотою до 25 см^3. При подальшому використанні для аналізу полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, отриману таким чином золу розчиняють у соляній кислоті (1:1), додаючи по краплях до повного розчинення проби і розбавляють отриманий розчин 1 % соляною кислотою до 25 см^3.

Паралельно проводять мінералізацію реактивів, що додаються, для контролю їх чистоти.

Лабораторна робота № 2

Ультразвук в інтенсифікації розчинення харчових продуктів на прикладі кухонної солі та цукру

Дана лабораторна робота присвячена використанню УЗ для інтенсифікації розчинення харчових продуктів на прикладі кухонної солі та цукру.

Апаратура, матеріали та реактиви

Установка ультразвукова низькочастотна, що дозволяє генерувати ультразвукові коливання в діапазоні від 18 до 100 кГц, наприклад, ультразвуковий диспергатор УЗДН–1 з магністрикційними ультразвуковими випромінювачами на 22 та 44 кГц.

Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 500 г або 1 кг 4-го класу точності для взяття наважки масою 10 г і більше.

Секундомір окремий механічний або електронний.

Апарат для струшування.

Колби конічні об'ємом 200, 250 $см^3$.

Вода дистильована.

Сіль кухонна виробництва ГП «Артемсіль» подрібнена до пилоподібного стану.

Цукор-рафінад.

Примітка. Допускається використання інших апаратури, реактивів і матеріалів з технічними й метрологічними характеристиками не нижче зазначених.

Проведення процесу розчинення

Наважку кухонної солі масою по 5,00 г поміщають в конічну колбу місткістю 200 $см^3$, додають 50 $см^3$ дистильваної води та діють УЗ частотою 18–100 кГц (залежно від виду ультразвукового приладу) і вимірюють час дії УЗ до повного розчинення кухонної солі. Даний дослід повторюють ще двічі. Якщо прилад дозволяє змінювати інтенсивність УЗ, то дослід повторюють при різних інтенсивностях, визначаючи залежність швидкості розчинення від інтенсивності УЗ.

Наважку кухоної солі масою по 5,00 г поміщають в конічну колбу місткістю 200 $см^3$, додають 50 $см^3$ дистильованої води, поміщають в апарат для струшування і струшують до повного розчинення кухонної солі. Даний дослід повторюють ще двічі, фіксуючи затрачений час.

З упаковки цукру-рафінаду відбирають шматочок цукру, зважують його з точністю до 0,01 г й поміщають у конічну колбу місткістю 200 $см^3$, додають 50 $см^3$ дистильваної води та діють УЗ частотою 18–100 кГц (залежно від виду ультразвукового приладу) і вимірюють час дії УЗ до повного розчинення цукру, фіксуючи потрачений час. Даний дослід повторюють ще двічі. Якщо прилад дозволяє змінювати інтенсивність УЗ, то дослід повторюють при різних інтенсивностях, визначаючи залежність швидкості розчинення від інтенсивності УЗ.

З пачки цукру-рафінаду відбирають шматочок цукру, зважують його з точністю до 0,01 г й поміщають у конічну колбу місткістю 200 $см^3$, додають 50 $см^3$ дистильваної води, поміщають в апарат для струшування й струшують до повного розчинення цукру. Даний дослід повторюють ще двічі, фіксуючи затрачений час.

Визначають швидкість розчинення і роблять необхідні висновки.

Лабораторна робота № 3

Мокра мінералізація харчових продуктів та її інтенсифікація дією ультразвуку

Короткі теоретичні відомості

Мокра мінералізація полягає в окиснюванні органічної речовини сильними окисниками й призначена для всіх видів сировини й продуктів, крім вершкового масла й тваринних жирів. Порівняно із сухою мінералізацією втрати визначуваних елементів значно нижче, мінералізація більш експресна та займає 4–12 год. Мокра мінералізація легко піддається інтенсифікації. Для інтенсифікації процесів мокрої мінералізації найбільше поширення одержало використання автоклавів, МХ-опромінення та дія УЗ. Використання автоклавів дозволяє зменшити втрати визначуваних елементів, збільшити ефективність деструкції харчових продуктів, зменшити кількості використовуваних реагентів і підвищити швидкість мінералізації в 2–3 рази. Недоліками автоклавного розкладання є ведення процесу при високих тисках, причому унаслідок руйнування органічної матриці відбувається виділення великих об'ємів CO_2 і NO_2, що, у свою чергу, підвищує тиск у реакторі, а також робить неможливим їхнє застосування для розкладання жирів і олій через небезпеку вибуху, внаслідок утворення нітрогліцерину. Застосування запобіжних клапанів, ведення процесу в кілька стадій, використання багатокамерних автоклавів, варіювання величини наважки, температури, кількості окисників дозволило значно підвищити безпеку роботи.

Добре вивчена інтенсифікація мокрої мінералізації МХ-опроміненням. Вплив МХ-опромінення в закритих системах дозволяє підвищити експресність розкладання в 15–30 разів. У випадку МХ-пробопідготовки розчинення зразка відбувається за рахунок впливу на систему трьох факторів: температури, тиску і МХ-опромінення. Проведено порівняльне вивчення двох методів інтенсифікації процесів мокрої мінералізації харчових продуктів: МХ-опромінення й УЗ. Порівняння отриманих результатів показало, що для більшості видів харчових продуктів УЗ більш ефективний. Застосування УЗ дозволяє в 4–30 разів підвищити швидкість мокрої мінералізації м'ясопродуктів, хлібопродуктів і молокопродуктів, а МХ-опромінення (відкрита система) дозволяє прискорити цей процес всього лише в 10 разів. Це пояснюється більш високими енергетичними можливостями УЗ порівняно з МХ-опроміненням. Однак МХ-опромінення в автоклавах (закрита система) має переваги перед використанням УЗ за рахунок одночасного впливу на хід хімічних реакцій трьох факторів: температури, тиску і МХ-опромінення. Так, час розкладання вуглеводів у МХ печах з автоклавами в 30 разів

менший, ніж у випадку мокрої мінералізації, а УЗ дозволяє прискорити цей процес тільки в 20 разів.

Дана робота направлена на надбання студентами навичок виконання мокрої мінералізації харчових продуктів на прикладі пробопідготовки соків.

Апаратура, матеріали, реактиви

Установка ультразвукова низькочастотна, що дозволяє генерувати ультразвукові коливання в діапазоні від 18 до 100 кГц, наприклад, ультразвуковий диспергатор УЗДН–1 з магністрикційними ультразвуковими випромінювачами на 22 та 44 кГц.

Ваги лабораторні загального призначення з метрологічними характеристиками з найбільшою межею зважування 200 г 3-го класу точності для взяття наважок масою до 10 г.

Ваги лабораторні загального призначення з метрологічними характеристиками, з найбільшою межею зважування 500 г або 1 кг 4-го класу точності для взяття наважок масою 10 г і більше.

Електроплитка побутова.

Штатив хімічний.

Баня водяна.

Колби плоскодонні.

Склянки.

Циліндри 1–5, 1–0, 1–25, 1–50.

Лійки.

Піпетки.

Колби мірні 2-50-2, 2-100-2.

Колби Кн-2-1000-29 ТХС або Кн-2-1000-34 ТХС.

Кульки скляні, використовувані для забезпечення рівномірності кипіння.

Фільтри обеззолені із синьої стрічкою.

Кислота азотна, х.ч., концентрована й розчин (1:1) за об’ємом.

Кислота сірчана, х.ч.

Кислота соляна, х.ч. і розчин (1:36) за об’ємом.

Кислота хлоридна, х.ч.

Водню перекис, х.ч.

Гідразин сірчанокислий, ч.д.а.

Вода дистильована.

Вода бідистильована.

Примітка. Допускається застосування інших апаратури, реактивів і матеріалів з технічними й метрологічними характеристиками не нижче зазначених.

Проведення мінералізації без УЗ

Скляний посуд миють, як описано для сухої мінералізації. 40 $см^3$ соку поміщають на дно плоскодонної колби (попередньо доведеної до постійної маси і зваженої) і зважують з точністю до 0,01 г. Додають 20 $см^3$ концентрованої азотної кислоти. Потім у колбу вносять 2–3 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривають грушоподібною скляною пробкою і обережно нагрівають розчин на електроплитці для випаровування до об'єму 3–5 $см^3$. Колбу прохолоджують, вносять 10 $см^3$ азотної кислоти, вміст упарюють до об'єму 5 $см^3$, після чого знову прохолоджують. Цю процедуру повторюють 2–4 рази. У колбу вносять 20 $см^3$ азотної кислоти, 10 $см^3$ сірчаної кислоти, 8 $см^3$ перекису водню. Вміст колби упарюють до об'єму близько 5 $см^3$, не допускаючи утворення коричневого фарбування рідини. З появою коричневого фарбування нагрівання припиняють. Колбу прохолоджують до кімнатної температури, додають 5 $см^3$ азотної кислоти й 2 $см^3$ перекису водню та знову нагрівають до появи білих парів сірчаного ангідриду. Якщо при цьому розчин не знебарвився, цю процедуру повторюють. Мінералізацію вважають закінченою, якщо розчин після охолодження залишається безбарвним або блідо-жовтим. Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додають 10 $см^3$ бідистильованої води й кип'ятять 10 хв до моменту виділення білих парів, потім прохолоджують. Додавання бідистильованої води й нагрівання повторюють ще два рази. Якщо при цьому утворюється осад, у колбу вносять 20 $см^3$ бідистильованої води, 2 $см^3$ сірчаної кислоти, 5 $см^3$ соляної кислоти й кип'ятять до розчинення осаду, постійно додаючи гарячу воду. Отриманий мінералізат після охолодження використовують для аналізу, повністю або кількісно переносять в мірну колбу, доводять до мітки бідситильованою водою й перемішують. Паралельно проводять мінералізацію реактивів, що додаються, для контролю їх чистоти.

Проведення мінералізації з УЗ

Скляний посуд миють, як описано для сухої мінералізації. 10 $см^3$ соку поміщають на дно плоскодонної колби (попередньо доведеної до постійної маси і зваженої) і зважують з точністю до 0,01 г. Додають 5 $см^3$ перекису водню та діють УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 3–5 $Вт/см^2$ протягом 5 хв. Отриманий мінералізат використовують для аналізу, повністю або кількісно переносять в мірну колбу місткістю 25 $см^3$, доводять до мітки бідистильованою водою й перемішують. Паралельно проводять мінералізацію реактивів, що додаються, для контролю їх чистоти.

Лабораторна робота № 4

Ультразвукова інтенсифікація сорбційного концентрування кадмію із вод та розчинів кухонної солі

Короткі теоретичні відомості

Сорбція (sorbeo – поглинаючий) – поглинання газів, пару або твердих речовин з розчинів твердими тілами або рідинами.

Розрізняють: 1) *адсорбція* – поглинання поверхнею твердого тіла; 2) *абсорбція* – об'ємне поглинання рідиною або твердим тілом; 3) *хемосорбція* – поглинання з утворенням хімічної сполуки; 4) *капілярна конденсація*, яка полягає в тому, що газ або пари конденсуються в порах і капілярах адсорбенту.

Сорбенти – тверді речовини або рідини, що застосовуються для поглинання газів, пару або розчинених речовин. Сорбентами є активоване вугілля, силікагель, оксид алюмінію, іонообмінні смоли та ін.

Адсорбція – поглинання газів або розчинених речовин з розчину поверхнею твердого тіла або рідини. Адсорбція один з видів сорбції. Адсорбція відбувається під впливом молекулярних сил поверхневого шару адсорбенту. У деяких випадках молекули адсорбата (речовини, яку поглинають) взаємодіють із молекулами адсорбенту й утворюють із ними поверхневі хімічні сполуки (хемосорбція). При постійній температурі фізична адсорбція збільшується при підвищенні тиску або концентрації розчину. Процес, зворотний адсорбції, називається десорбцією.

Адсорбенти – високодисперсні природні або штучні матеріали з великою поверхнею, на якій відбувається адсорбція речовин з дотичних з нею газів або рідин. Найбільш важливі адсорбенти: активоване вугілля, силікагелі, алюмосилікагелі, оксиди й гідроксиди деяких металів, природні мінерали.

Абсорбція – поглинання речовин рідинами або твердими тілами – абсорбентами. На відміну від адсорбції, при абсорбції поглинання речовин відбувається всім об'ємом поглинача. Абсорбція може бути обумовлена хімічною взаємодією (хемосорбція). Застосовується в промисловості для поділу газових сумішей і очищення газів, для одержання різних продуктів.

Хемосорбція – процес поглинання (адсорбції) газів, пару або розчинених речовин твердими або рідкими поглиначами (адсорбентами), що супроводжуються утворенням хімічних сполук. Активоване вугілля модифікують різними хімічними реагентами для підвищення їх активності відносно окремих сполук.

Такі сорбенти мають багато властивостей, корисних в аналітичній практиці. Серед них можна виділити такі:

• сорбенти такого типу легко одержати в лабораторіях будь-якої оснащеності;

• сорбенти компактні й можуть застосовуватися в польових умовах;

• мають високу селективність до відповідних іонів;

• дозволяють на два, три порядки підвищити чутливість методів визначення;

• мають достатню сорбційну ємність;

• є зручним способом консервації домішок, що концентруються;

• легко узгожуються із сучасними фізичними й традиційними аналітичними методами визначення;

• не вимагають застосування спеціалізованого дорогого устаткування;

• піддаються інтенсифікації дією УЗ та МХ-опромінення.

Апаратура, матеріали, реактиви

Установка ультразвукова низькочастотна, що дозволяє генерувати ультразвукові коливання в діапазоні від 18 до 100 кГц, наприклад, ультразвуковий диспергатор УЗДН–1 з магністрикційними ультразвуковими випромінювачами на 22 та 44 кГц.

Центрифуга Т-23 Д або іншого типу, що дає можливість працювати з розчинами об'ємом 100 $см^3$ при частоті 5000 об/хв.

Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 200 г 3-го класу точності для взяття наважок масою до 10 г.

Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 500 г або 1 кг 4-го класу точності для взяття наважок масою 10 г і більше.

Фільтри біла стрічка.

Колби плоскодонні П-2-250-34 ТХС.

Склянки В-1-50.

Циліндри 1-5, 1-10, 1-25, 1-50.

Лійки В-56-80.

Піпетки.

Колби мірні 2-50-2, 2-100-2.

Колби Кн-2-1000-29 ТХС або Кн-2-1000-34 ТХС.

Стандартний розчин кадмію (II).

Розчин А: наважку кадмію металевого масою 1,0000 г розчиняли при нагріванні в 30 $см^3$ розчину HNO_3 (1:1). Розчин охолоджували, переносили в мірну колбу місткістю 1000 $см^3$ і розбавляли бідистильованою водою до мітки, перемішували. 1 $см^3$ розчину містить 1000 мкг кадмію (II).

Розчин Б готували послідовним 100000-кратним розведенням. 1 $см^3$ розчину містить 0,01 мкг кадмію (II).

Сорбент вугільний, подрібнений до пилеподібного стану.
Хлорид натрію, х.ч., розчин 100 г/дм^3, розчин (1:1).
Кислота азотна, розчин (1:1).
Калію гідроксид, розчин 1М.
Кислота соляна, розчин (1:3).

Проведення роботи

В конічні колби об'ємом 150 см^3 додають по 50 см^3 розчину хлориду натрію, по 5 см^3 розчину гідроксиду калію, по 0,20 г сорбенту вугільного і послідовно 5 см^3, 10 см^3 та 20 см^3 розчину Б і діють на систему УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 3–5 Вт/см^2 протягом 15 хв. Далі відокремлюють сорбент від розчину центрифугуванням або фільтруванням і кількісно переносять в конічні колби місткістю 100 см^3, додають по 30 см^3 соляної кислоти і діють на систему УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 3–5 Вт/см^2 протягом 5 хв. Рідину переносять у мірні колби місткістю 50 см^3 і доводять об'єми рідини у колбах бідистильованою водою до риски. У колбах визначають вміст кадмію, порівнюють його із введеним вмістом і розраховують ступінь виявлення кадмію.

Лабораторна робота № 5

Ультразвукова інтенсифікація екстракційного концентрування міді із вод та розчинів кухонної солі

Апаратура, матеріали, реактиви

Бутилацетат, х.ч.
Описана в лабораторних роботах № 2–4.

Методика роботи: наважку кухонної солі масою 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють в 100 мл дистильованої води. Розчин фільтрують і переносять в ділильну воронку об'ємом 250 мл. Додають 2 мл 1-відсоткового розчину піролідиндитіокарбамінату амонію, 20 мл бутилацетату і аліквоти розчинів Cu (II). Екстрагують мідь (II) протягом 5 хв, після чого витримували 20 хв для більш повного поділу фаз; фільтрують органічну фазу через сухий паперовий фільтр. Паралельно проводять екстракцію дією УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 0,2–0,5 Вт/см^2 протягом 2 хв.

Градуювальні екстракти готують методом добавок. Для цього перед екстракцією додають до ділильної лійки відповідні змінні аліквоти стандартного розчину Cu (II) та проводять екстракцію, як описано вище. Паралельно проводять екстракцію дією УЗ.

Атомно-абсорбційне визначення міді в екстрактах проводять на спектрофотометрі. Виміри проводять за однопроменевою схемою з коректором фону.

Таблиця 7.1

Умови атомно-абсорбційного визначення міді в екстрактах

Визначувальний елемент	Джерело випромінювання	Резонансна лінія	Ширина щілини монохромутору, нм
CU	ЛСП-1	324,7	0,2

Лабораторна робота № 6

Ультразвукова інтенсифікація пробопідготовки шампанських вин. Атомно-абсорційне визначення вмісту цинку у шампанському

Короткі теоретичні відомості

Дана лабораторна робота присвячена використанню ультразвука для видалення вуглекислого газу у шампанському «білий брют», «біле напівсухе» та «червоне напівсухе», а також інтенсифікації мокрої мінералізації шампанського «червоне напівсухе» та визначенню вмісту цинку атомно-абсорбційним методом.

Апаратура, матеріали та реактиви

Установка ультразвукова низькочастотна, що дозволяє генерувати ультразвукові коливання в діапазоні від 18 до 100 кГц, наприклад, ультразвукова ванна типу УЗВ–10 М.

Атомно-абсорбційний спектрометр AAS-1.

Лампа з порожнистим катодом типу Narva.

Газ ацетилен, осч.

Газ вуглекислий, осч.

Ваги лабораторні технохімічні з нижньою межею зважування 0,01 г.

Склянки об’ємом 150 $см^3$.

Вода дистильована.

Шампанське «Артемівське червоне напівсухе», «Артемівське біле брют» та «Артемівське біле напівсухе».

Колби мірні ємністю 100 $см^3$.

Перекис водню, 90 %, хч.

Примітка. Допускається використання інших апаратури, реактивів і матеріалів з технічними й метрологічними характеристиками не нижче зазначених.

1 Приготування розчинів проб

1.1 Проведення процесу видалення вуглекислого газу

В ультразвукову ванну додають таку кількість води, щоб її рівень відповідав приблизно рівню води у склянках місткістю 150 $см^3$ з 50 $см^3$ шампанського.

У склянки (попередньо висушені до постійної маси і зважені) додають по 50 $см^3$ шампанського. Далі зважують склянки з шампанським на технохімічних вагах з точністю до 0,01 г. Потім включають ультразвукову ванну і діють ультразвуком спочатку мінімальної потужності, потім, по мірі видалення вуглекислого газу, потужність підвищують до максимальної до повного видалення вуглекислого газу. Після повного видалення вуглекислого газу діють ультразвуком ще 5 хв. Під час роботи ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ торкатися металевих частин ультразвукової ванни без її ПОВНОГО відключення від електричної мережі (витягнути вилку з розетки).

Вносити проби і витягати проби з ванни слід тільки при повному її відключені від електричної мережі.

1.2 Проведення процесу мокрої мінералізації шампанського

Після видалення вуглекислого газу в пробу шампанського «Артемівське червоне напівсухе» приливають 10 $см^3$ перекису водню і діють ультразвуком, спочатку мінімальної потужності – 4 хв, потім 5 хв – максимальної потужності.

1.3 Приготування розчинів проб

Проби зі склянок кількісно переносять у мірні колби ємністю 100 $см^3$, доводять об’єм розчинів дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

2 Приготування градуювальних розчинів та побудова градуювального графіку

У склянки (попередньо висушені до постійної маси і зважені) додають по 50 $см^3$ дистильованої води. Воду насичують вуглекислим газом, пропускаючи газ протягом 3 хв (щоб можна було рахувати бульбашки). Далі видаляють вуглекислий газ, як описано у пункті 1.1. Додають такі кількості розчину цинку:

№ з/п	Розчин цинку – 1,0 мкг/мл	Розчин цинку – 10,0 мкг/мл	Маса введеного цинку, мкг
1	2		2
2	5		5
3	10		10
4		2	20
5		5	50
6		10	100

Розчини зі склянок кількісно переносять у мірні колби ємністю 100 $см^3$, доводять об'єм розчинів дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

Включають атомно-абсорбційний спектрометр і налаштовують його на аналітичну лінію 213, 9 нм. Вимірюють атомне поглинаня градувальних розчинів у окисному полум'ї «ацетилен–повітря» при спектральній щілині монохроматору 1 нм і будують градуювальний графік (якщо прилад не робить це у автоматичному режимі) у програмі Excel, відкладаючи по осі абсцис масу цинку (мкг), а по осі ординат – величину A (від. од.).

3 Визначення вмісту цинку у пробах шампанського

Вимірюють атомне поглинання в пробах отриманих розчинів шампанського у окисному полум'ї «ацетилен–повітря», як це описано у пункті 2. Далі за градуювальним графіком визначають масу цинку у отриманих пробах шампанського у мкг.

Концентрацію цинку (мг/кг) у пробах шампанського розраховують за формулою

$$X = m / n, \qquad (7.1)$$

де m – маса цинку, визначена за градуювальник графіком, мкг;

n – маса наважки шампанського, г.

Кількість проб – 6. Визначають довірчий інтервал при довірчий імовірності 95 %.

Лабораторна робота № 7

Інтенсифікація дією ультразвуку кислотної екстракції жирів. Визначення вмісту міді в жирах

Короткі теоретичні відомості

Жири є складним об'єктом для класичної сухої мінералізації і небезпечним для класичної мокрої мінералізації внаслідок високої імовірності утворення нітрогліцерину.

Кислотна екстракція займає близько 2 год. При використанні ультразвукової інтенсифікації кислотної екстракції процес аналізу жирів займає 25–30 хв.

Дана робота направлена на надбання студентами навичок виконання кислотної екстракції сполук міді з жирів і атомно-абсорбційного аналізу отриманого концентрату.

Апаратура, матеріали та реактиви

Атомно-абсорбційний спектрометр AAS–3.

Установка ультразвукова низькочастотна, що дозволяє генерувати ультразвукові коливання в діапазоні від 18 до 100 кГц, наприклад, ультразвукова потужна ванна УПВ–1М з п'єзоелектричними випромінювачами на 22 та 44 кГц.

Газ-ацетилен, «хч».

Лампи з порожнистим мідним катодом «Narva».

Ваги лабораторні технохімічні, що забезпечують зважування з точністю до 0,01 г.

Склянки місткістю 100 $см^3$.

Піпетки.

Колби мірні об'ємом 100 $см^3$.

Колби конічні об'ємом 200 $см^3$.

Вода бідистильована.

Кислота соляна, х.ч., 1 % розчин та розчин (1:1).

Примітка. Допускається використання інших апаратури, реактивів і матеріалів з технічними й метрологічними характеристиками не нижче зазначених.

Мінералізації класичним способом

1 Приготування розчинів проб. Проведення процесу мінералізації класичним методом

Даний процес виконують для 6-ти проб жиру кожного виду: жир свинячий; жир барсучий.

У конічну колбу ємністю 200 $см^3$ вносять наважку жиру 20,00 г, додають 40 $см^3$ розчину соляної кислоти (1:1). В колбу додають кілька скляних кульок, вставляють зворотній холодильник, ставлять на еклектроплитку і кип'ятять протягом 1,5 год з часу закипання. Далі вміст колби повільно охолоджують до кімнатної температури. Колбу з екстракційною сумішшю жирів з кислотою ставлять на холодну водяну баню для затвердіння жиру. Після затвердіння жир проколюють скляною паличкою, водний шар фільтрують через фільтр «чорна стрічка» (попередньо промитий соляною кислотою (1:1)) у порцелянову чашку. Жир у колбі розтоплюють на водяній бані, додають 10 $см^3$ соляної кислоти (1:1), струшують 3 хв, охолоджують. Після затвердіння жир проколюють скляною паличкою, водний шар фільтрують через фільтр «чорна стрічка» (попередньо промитий соляною кислотою (1:1)) у порцелянову чашку. Рідину обережно випаровують на електроплитці. Отриману золу розчиняють у 1 % соляній кислоті, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 $см^3$ і доводять об'єм розчину 1 % соляною кислотою до риски.

2 Приготування розчинів проб. Проведення процесу мінералізації з використанням ультразвуку

Даний процес виконують для 6-ти проб жиру кожного виду: жир свинячий; жир барсучий.

В ультразвукову ванну приливають таку кількість води, щоб її рівень приблизно відповідав рівню 40 $см^3$ води у склянках місткістю 100 $см^3$.

У склянки місткістю 100 $см^3$ вносять наважки жиру по 20,00 г, приливають по 40 $см^3$ розчину соляної кислоти (1:1) і обережно діють на систему УЗ, не допускаючи розбризкування проби. Причому спочатку використовують УЗ мінімальної потужності (5 хв), потім середньої потужності (2 хв) і далі максимальної потужності (5 хв). Далі водний шар фільтрують через фільтр «чорна стрічка» (попередньо промитий соляною кислотою (1:1) у порцелянову чашку. У склянки знову додають по 40 $см^3$ розчину соляної кислоти (1:1) і обережно діють на систему УЗ, не допускаючи розбризкування проби. Причому спочатку використовують УЗ мінімальної потужності (5 хв), потім – середньої потужності (2 хв) і далі максимальної потужності

(5 хв). Далі водний шар фільтрують через фільтр «чорна стрічка» (попередньо промитий соляною кислотою (1:1)) у ту саму порцелянову чашку.

Рідину обережно випаровують на електроплитці. Отриману золу розчиняють у 1 % соляній кислоті, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 $см^3$ і доводять об'єм розчину 1 % соляною кислотою до риски.

3 Приготування градуювальних розчинів та побудова градуювального графіку

У мірні колби ємністю 100 мл додають відповідну кількість розчинів міді і доводять об'єм розчину в колбах до мітки 1 % соляною кислотою і перемішують.

Додають такі кількості розчину міді:

№ з/п	Розчин міді – 1,0 мкг/мл	Розчин міді – 10,0 мкг/мл	Маса введеної міді, мкг
1	2,5		2,5
2	5,0		5
3		1,0	10
4		1,5	15
5		2,5	25
6		5,0	50

Включають атомно-абсорбційний спектрометр і налаштовують його на аналітичну лінію 324,7 нм. Вимірюють атомне поглинання градуювальних розчинів у окисному полум'ї «ацетилен–повітря» при спектральній щілині монохроматору 1 нм і будують градуювальний графік (якщо прилад не робить це у автоматичному режимі) в програмі Excel, відкладаючи по осі абсцис масу міді у мкг, а по осі ординат – величину А, від. од. При цьому за нульовий розчин використовують розчин 1 % соляної кислоти.

4 Визначення вмісту міді в пробах жиру

Вимірюють атомне поглинання в пробах отриманих екстрактів у окисному полум'ї «ацетилен–повітря», як це описано у п. 3. При цьому за нульовий розчин використовують розчин, отриманий за п. 1 або п. 2, тільки замість жиру додають 20 $см^3$ бідистильованої води.

Далі за градуювальним графіком визначають масу міді в отриманих екстрактах жиру, мкг.

Концентрацію міді (мг/кг) у пробах жиру розраховують за формулою (7.1), де m – маса міді, визначена за градуювальник графіком, мкг; n – маса наважки жиру, 20,00, г.

Кількість проб – 6. Визначають довірчий інтервал при довірчий імовірності 95 %.

Лабораторна робота № 8

Визначення вмісту основної речовини CsCl у сольовому теплоносії АЕС методом сонолюмінесцентної спектроскопії

Загальні відомості. АЕС мають низку істотних переваг перед іншими типами електростанцій: екологічна чистота, відсутність прив'язки до джерела сировини. Однак екологічна чистота можлива лише за умов нормальної роботи АЕС. Найбільшу небезпеку у роботі АЕС несе система охолодження ядерного реактора. В різних типах АЕС використовують як теплоносії: високочисту воду, розплав натрію, водний розчин хлориду лужного металу – цезію – 400 або 600 г/л або літію – 400 г/л («CsCl-1», «CsCl-2», «LiCl»). Найбільш перспективними вважаються сольові теплоносії – «CsCl-1», «CsCl-2», які мають найбільшу теплоємність і, як наслідок, – найбільшу ефективність. Однак стабільність теплофізичних характеристик сольового теплоносія значною мірою залежать від вмісту основної речовини. Зменшення кількості основної речовини у сольовому теплоносії на 5 % і більше несе зміни у теплофізичних характеристиках роботи системи теплообміну АЕС, що може призвести до негативних наслідків: – від зменшення ефективності роботи реактора до аварійної ситуації, пов'язаної з перегрівом реактора. Тому експресне і точне визначення вмісту основної речовини у теплоносії є важливим як для ефективності роботи АЕС, так і для її безпеки.

Мета роботи: визначення вмісту основної речовини CsCl у сольовому теплоносії АЕС методом сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням для ініціювання сонолюмінесценції високочастотного ультразвуку.

Апаратура та обладнання

Сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометру AAS-3.

Сонолюмінесцентна камера типу СЛК-1М виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу УкрНДІсіль.

Ультразвуковий диспергатор високочастотний УДВ–44 М виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу УкрНДІсіль.

П'єзоелектричні випромінювачи 10, 12, 13 та 15 МГц виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу УкрНДІсіль.

Розчини хлориду цезію концентрацією 100, 200, 400 та 600 г/л.

Теплоносій системи охолодження ядерного реактора.

Побудова градуювальних графіків

1000 мл розчинів хлориду цезію з концентраціями 100, 200, 400 та 600 г/л подають в сонолюмінесцентну камеру місткістю 1200 мл, наси-

чують аргоном протягом 5 хв (швидкість пропускання – 30 мл/хв) і впливають ультразвуком 10, 12, 13 та 15 МГц, інтенсивністю 20 Вт/см^2.

Налаштовують сонолюмінесцентний спектрометр на аналітичну лінію цезію – 852 нм і визначають інтенсивність сонолюмінесценції хлориду цезію залежно від концентрації хлориду цезію для кожної частоти ультразвуку. Результати представляють у вигляді таблиці. Під час роботи подачу газу не припиняють, щоб уникнути дегазації розчину.

Далі будують графіки залежності інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлориду цезію для ультразвуку частотою 10, 12, 13 та 15 МГц (для кожної частоти ультразвуку будують свій графік).

Визначення вмісту хлориду цезію у розчині теплоносія

1000 мл розчину теплоносія подають в сонолюмінесцентну камеру місткістю 1200 мл, насичують аргоном протягом 5 хв (швидкість пропускання – 30 мл/хв) і впливають ультразвуком 10, 12, 13 та 15 МГц, інтенсивністю 20 Вт/см^2.

Налаштовують сонолюмінесцентний спектрометр на аналітичну лінію цезію – 852 нм і визначають інтенсивність сонолюмінесценції хлориду цезію залежно від концентрації хлориду цезію для кожної частоти ультразвуку. Результати представляють у вигляді таблиці. Під час роботи подачу газу не припиняють, щоб уникнути дегазації розчину.

Далі за градуювальними графіками визначають вміст хлориду цезію для ультразвуку частотою 10, 12, 13 та 15 МГц (для кожної частоти ультразвуку згідно зі «своїм» графіком).

Лабораторна робота № 9

Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах

Короткі теоретичні відомості

Атомно-абсорбційна спектроскопія

Спектроскопічні методи аналізу засновані на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що супроводжується поглинанням, випусканням та розсіюванням випромінювання. Частота (довжина) такого випромінювання є характеристичною рисою шуканої речовини, а його інтенсивність пов’язана з її вмістом.

За типом часток, які беруть участь у формуванні аналітичного сигналу, розрізняють атомну та молекулярну спектроскопію. За характером взаємодії

випромінювання з речовиною розрізняють спектроскопію поглинання (абсорбційна), випромінювання (емісійна), розсіювання (комбінаційна) та відображення.

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії заснований на поглинанні світла вільними та незбудженими атомами елемента-аналіту, які знаходяться у газо- чи пароподібному стані. Причому таке поглинання відбувається на резонансній довжині хвилі. Таким чином, у атомно-абсорбційній спектроскопії реєструють ослаблення інтенсивності світла після проходження через поглинаючий шар.

Аналітичним сигналом у атомно-абсорбційній спектроскопії є світлопоглинання (A) атомної пари, що пов'язане з концентрацією аналіту законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \lg\frac{I_0}{I} = -\lg T = k \cdot l \cdot c\,, \qquad (7.2)$$

де A – атомне світлопоглинання;

I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на зразок, при аналітичній довжині хвилі;

I – інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок, при аналітичній довжині хвилі;

T – пропускання, частка випромінювання, що пройшло через зразок;

k – коефіцієнт поглинання, що включає як коефіцієнт поглинання світла вільними атомами, так і коефіцієнт переходу від концентрації атомів елемента, що визначають, до концентрації цієї речовини у розчині. Це емпірична величина, яка знаходиться з досліду (з градуювання);

l – товщина поглинаючого шару атомної пари в атомізаторі;

c – концентрація елемента, що аналізують.

При аналізі за методом атомно-абсорбційної спектроскопії рідка проба розпилюється у комірці атомізатора, переводиться у газоподібний стан та атомізується за високих температур. На аналітичну комірку, що містить атомну пару, від джерела випромінювання направляється випромінювання, що є характерним для вільних атомів елемента-аналіту. Зменшення інтенсивності випромінювання на характеристичній довжині хвилі після проходження через поглинаючий шар реєструється.

Для атомізації проби у приладах використовують полум'я з температурою від 1500 до 3000 °С, залежно від складу горючої суміші, або ефектротермічну атомізацію. Висока селективність аналізу забезпечується за рахунок використання як джерел випромінювання засобів, що генерують монохроматичне випромінювання високого ступеня. На теперішній час для цього використовують розрядні лампи – лампи з порожнистим катодом та безелектродні розрядні лампи, які генерують лінійчаті спектри.

Мета роботи: 1. Ознайомитися з методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

2. Проаналізувати фруктові соки, столові та мінеральні води на домішки важких металів.

1 Загальні відомості

Атомно-абсорбційне визначення вмісту міді (цинку, марганцю) у об'єкті аналізу базується на вимірюванні поглинання вільними атомами відповідного металу випромінювання з характерстичною довжиною хвилі: 324,7 нм для міді, 213,9 нм – для цинку та 279,5 нм – для марганцю.

Утворення вільних атомів металів відбувається у полум'яному атомізаторі з щілинним пальником з використанням горючої суміші ацетилену з повітрям. Як джерело монохроматичного випромінювання використовують лампу з порожнистим катодом. Це скляний або кварцовий балон, який заповнено інертним газом при низькому тиску та у якому розташовано два електроди – катод та анод. Катод виготовляють з чистого металу, та він має форму чаші. При подачі напруги на електроди виникає тліючий розряд, що призводить до іонізації інертного газу. Утворені позитивні іони бомбардують поверхню катода та вибивають атоми металу у газову фазу. Ці атоми збуджуються та випромінюють випромінювання, що є характерним для вільних атомів відповідного елементу-аналіту. Спектр випромінювання лампи з порожнистим катодом – це атомний спектр матеріалу катода та ліній, що випромінюють збуджені іони інертного газу. З цього спектра за допомогою монохроматора виділяють максимально інтенсивну характеристичну довжину хвилі для визначення відповідного металу. Таким чином, при визначенні міді використовують лампу з мідним порожнистим катодом, цинку та марганцю – відповідно, з цинковим та марганцевим порожнистими катодами.

2 Реактиви й обладнання

Атомно-абсорбційний спектрометр.
Лампа з порожнистим мідним (цинковим, марганцевим) катодом.
Ультразвукова баня PS-20.
Ацетилен за ДСТУ 5457-75.
Компресор повітряний.
Мідь металева.
Цинк металевий.
Марганець.
Кислота азотна, хч, за ДСТУ 4461-77.

Вихідні стандартні розчини з вмістом міді, цинку, марганцю 1000 мг/л.

Кислота азотна з масовою часткою 1,5 %.

Піпетки на 5,0; 10,0 мл.

Мірні колби на 100 мл.

Склянки.

Стандартні розчини для атомно-абсорбційних визначень готують, розчиняючи метали або їх солі відомого складу у кислотах або воді. Робочі розчини металів готують з вихідних розчинів розведенням 1,5 % розчином азотної кислоти у воді − це запобігає гідролізу іонів металів.

3 Хід роботи

1. Градуювання

Для приготування градуювальних розчинів необхідно з вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 1000 мг/л приготувати проміжні його розчини А та Б.

Розчин А з концентрацією металу 100 мг/л. 10 мл вихідного розчину міді (цинку, марганцю) з концентрацією 1000 мг/л переносять у мірну колбу ємністю 100 мл та доводять об’єм розчину до мітки 1,5 % розчином азотної кислоти у воді.

Розчин Б з концентрацією металу 10 мг/л. 10 мл розчину А міді (цинку, марганцю) з концентрацією 100 мг/л переносять у мірну колбу ємністю 100 мл та доводять об’єм розчину до мітки 1,5 % розчином нітратної кислоти у воді.

Градуювальні розчини відповідного металу готують з розчину Б в мірних колбах на 100 мл за табл. 7.2. Усі розчини доводять до мітки 1,5 % розчином нітратної кислоти у воді.

Таблиця 7.2

Приготування градуювальних розчинів міді (цинку, марганцю)

№ градуювального розчину металу	Концентрація вихідного розчину металу Б, мг/л	Об’єм аліквоти вихідного розчину металу Б, мл	Концентрація градуювального розчину металу, мг/л
1	10	1,0	0,1
2	10	3,0	0,3
3	10	5,0	0,5
4	10	7,0	0,7
5	10	10,0	1,0

Градуювання приладу виконують за серією градуювальних розчинів. Для цього монтують у спектрометр лампу з порожнистим катодом, який виготовлено з металу, що аналізують. Прилад вмикають та прогрівають упродовж 30 хв. Відповідний розчин розпилюють у полум'ї пальника спектрометра та фіксують показання приладу. Вимірювання градуювальних розчинів проводять у порядку зростання концентрації металу. Кожний розчин вимірюють тричі та кінцеву величину аналітичного сигналу знаходять як середнє арифметичне. Градуювальні вимірювання проводять на початку, в середині та наприкінці аналізу.

За результатами вимірювання світлопоглинання градуювальних розчинів металу (табл. 7.3) будують градуювальний графік у координатах світлопоглинання (A, вісь y) – концентрація металу (c, вісь x).

Таблиця 7.3

Результати вимірювання градуювальних розчинів

№ градуювального розчину металу	Концентрація градуювального розчину металу, мг/л	Показання спектрометра		
		Мідь	Цинк	Марганець
1	0,1	14	25	22
2	0,3	40	97	42
3	0,5	47	218	94
4	0,7	86	259	114
5	1,0	123	343	184

Відповідно, отримують три градуювальні залежності для міді, цинку та марганцю. Градуювальна залежність повинна проходити через початок координат, та кут нахилу її повинен наближатися до 45 °.

2. Аналіз реального об'єкта

При аналізі води пробу треба концентрувати упарюванням в 10 разів. Атомно-абсорбційне визначення вмісту важких металів проводять в соках без м'якоті, пробу не упарюють та не розводять.

При аналізі виноградно-яблуневого соку його обробляють ультразвуком протягом 15 хв. Отримані такі показання приладу: 48 (для міді), 266 (для цинку) та 42 (для марганцю). За попередньо збудованими градуювальними залежностями знайдіть концентрацію міді, цинку та марганцю у зразку соку.

8 ТЕСТОВІ ЗАДАННЯ, ЗАДАЧІ ТА ЗАПИТАННЯ

1. Основне завдання пробіподготовки:

Варіанти відповідей:

1) визначення вмісту аналіту;

2) **підготовка речовини, матеріалів, компонентів для певного виду аналізу;**

3) переведення речовини у розчин;

4) проведення концентрування аналіту співосадженням;

5) проведення концентрування аналіту екстракцією.

2. На яких стадіях аналітичного процесу можливо врахувати похибки пробопідготовки?

Варіанти відповідей:

1) **похибки на стадії пробопідготовки не можливо врахувати, на інших стадіях аналітичного процесу**;

2) на стадії концентрування екстракцією;

3) на стадії переведення проби в розчин;

4) на стадії гомогенізації;

5) на стадії концентрування співосадженням.

3. Ультразвук – це акустичні хвилі частота яких…

Варіанти відповідей:

1) **перевищує 15–20 кГц;**

2) менше 15–20 кГц;

3) перевищує 50 кГц ;

4) менше 50 кГц;

5) перевищує 100 кГц.

4. Кавітація – це…

Варіанти відповідей:

1) утворення в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою, газом і їхньою сумішшю;

2) схлопування в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою, газом і їхньою сумішшю;

3**) утворення і слопування в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою, газом і їхньою сумішшю;**

4) утворення в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою та газом;

5) схлопування в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою та газом.

5. Ультразвук використовується для інтенсифікації таких стадій пробопідготовки:

Варіанти відповідей:

1) розчинення;
2) руйнування органічних речовин;
3) гомогенізації;
4) концентрування;
5) **усіх стадій пробопідготовки.**

6. Абсорбція мікрохвильового випромінювання відбувається за такими механізмами:

Варіанти відповідей:

1) **обертання диполів та йонна проводимість;**
2) на стадії концентрування екстракцією;
3) на стадії переведення проби в розчин;
4) на стадії гомогенізації;
5) на стадії концентрування співосадженням.

7. Правило Стокса формулюється таким чином:

Варіанти відповідей:

1) **люмінесцентне світіння знаходиться в більш довгохвильовій частині спектра, ніж поглинене світло;**
2) за спектрами люмінесценції ідентифікують і визначають небезпечні органічні речовини в об’єктах навколишнього середовища;
3) форма спектра люмінесценції не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, тому що перехід електрона може відбуватися тільки з самого нижнього коливального рівня;
4) енергія фотона, що випускається, нижча, ніж енергія фотона, що поглинається, тому спектр флуоресценції молекули знаходиться в області більш довгих хвиль порівняно зі спектром поглинання;
5) спектри поглинання і флуоресценції дзеркально симетричні.

8. УФ випромінювання – це…

Варіанти відповідей:

1) світло з довжиною хвилі більше 500 нм;
2) світло з довжиною хвилі менше 10 нм;
3) світло з довжиною хвилі більше 800 нм;
4) **світло з довжиною хвилі менше 400 нм**;
5) світло зі змінною довжиною хвилі.

9. Інтенсивність люмінесценції збільшується:

Варіанти відповідей:

1) при зменшенні температури й у присутності деяких речовин;

2) **при підвищенні температури й у присутності деяких речовин;**

3) при зменшенні температури;

4) тільки при коливанні температури;

5) тільки у присутності великої кількості хлориду натрію.

10. Швидкість фотохімічних реакцій …

Варіанти відповідей:

1) **збільшується при зменшенні температури**;

2) зменшується при зменшенні температури;

3) не залежить від температури;

4) при підвищенні температури спочатку збільшується, потім не змінюється;

5) практично не залежить від коливань температури.

11. Правило Коші формулюється таким чином:

Варіанти відповідей:

1) люмінесцентне світіння знаходиться в більш довгохвильовій частині спектра, ніж поглинене світло;

2) за спектрами люмінесценції ідентифікують і визначають небезпечні органічні речовини в об'єктах навколишнього середовища;

3) **форма спектра люмінесценції не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, тому що перехід електрона може відбуватися тільки з самого нижнього коливального рівня;**

4) енергія фотона, що випускається, нижча, ніж енергія фотона, що поглинається, тому спектр флуоресценції молекули знаходиться в області більш довгих хвиль порівняно зі спектром поглинання;

5) спектри поглинання і флуоресценції дзеркально симетричні.

12. При проходженні мікрохвильового випромінювання енергія поглинається відповідно до …

Варіанти відповідей:

1) коефіцієнта поглинання;

2) коефіцієнта збудження;

3**) коефіцієнта розсіювання;**

4) коефіцієнта утворення в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою та газом;

5) коефіцієнта схлопування в рідині пульсуючих пухирців, заповнених парою та газом.

13. Перший закон фотохімії:

Варіанти відповідей:

1) якщо речовина поглинає світло, то його енергія вище енергії активації;

2) **фотохімічні перетворення відбувається тільки під дією світла, що поглинається речовиною;**

3) фотохімічні реакції йдуть тільки при використанні ультрафіолетового випромінювання;

4) кожна молекула, що бере участь в хімічній реакції, яка відбувається під дією світла, поглинає 10 квантів променевої енергії, який викликає реакцію;

5) кожна молекула, що бере участь в хімічній реакції, яка відбувається під дією світла, поглинає 1 квант променевої енергії, який викликає реакцію.

14. Різні речовини переходять в стан плазми при різній температурі, що пояснюється …

Варіанти відповідей:

1**) будовою зовнішніх електронних оболонок атомів речовини: чим легше атом віддає електрон, тим нижча температура переходу у стан плазми;**

2) будовою зовнішніх електронних оболонок атомів речовини: чим важче атом віддає електрон, тим нижча температура переходу у стан плазми;

3) будовою зовнішніх електронних оболонок атомів речовини та будовою ядер атомів речовини: чим більша кількість протонів та нейтронів, тим нижча температура переходу у стан плазми, також чим більше електронів знаходиться на передостанньому рівні, тим нижча температура переходу речовини у стан плазми;

4) будовою ядер атомів речовини: чим більша кількість протонів та нейтронів, тим нижча температура переходу у стан плазми;

5) агрегатним станом речовини, у стан плазми легше переходять гази, важче – рідини та кристалічні речовини.

15. Правило Левшина формулюється таким чином:

Варіанти відповідей:

1) люмінесцентне світіння знаходиться в більш довгохвильовій частині спектра, ніж поглинене світло;

2) за спектрами люмінесценції ідентифікують і визначають небезпечні органічні речовини в об’єктах навколишнього середовища;

3) форма спектра люмінесценції не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, тому що перехід електрона може відбуватися тільки з самого нижнього коливального рівня;

4) енергія фотона, що випускається, нижча, ніж енергія фотона, що поглинається, тому спектр флуоресценції молекули знаходиться в області більш довгих хвиль порівняно зі спектром поглинання;

5) спектри поглинання і флуоресценції дзеркально симетричні.

16. Час, протягом якого орієнтаційний момент діелектрика після раптового видалення зовнішнього поля зменшується в ***e*** раз, називається …

Варіанти відповідей:

1) часом статичності;
2) часом динамічності;
3) **часом релаксації**;
4) часом активації;
5) часом зникнення.

17. Використання мікрохвильової пробопідготовки у закритих системах порівняно з відкритими дозволяє зменшити величину поправки на контрольний дослід через…

Варіанти відповідей:

1) зменшення забруднення проб через видалення бруду дією мікрохвильового опромінення;
2) **зменшення забруднення проб з атмосфери лабораторії, а також через зменшення кількості реактивів, що використовуються;**
3) зменшення кількості реактивів, що використовуються;
4) зменшення викидів проби у навколишнє середовище;
5) зменшення забруднення проб з атмосфери лабораторії.

18. Ультразвукові електроакустичні перетворювачі – це …

Варіанти відповідей:

1) сирени;
2) свистки;
3) **п’єзоелектричні та магнітострикційні перетворювачі**;
4) свистки та сирени;
5) камертони.

19. Якщо фотохімічна реакція залежить від температури, це вказує на те, що …

Варіанти відповідей:

1) **в системі протікають вторинні реакції;**
2) в системі протікає кілька фотохімічних реакцій;
3) це фотохімічна реакція другого порядку, яка використовується як хімічний годинник;
4) в системі протікає справжня фотохімічна реакція;
5) це протікає типова фотохімічна реакція Стокса.

20. На швидкість нагрівання речовини мікрохвильовим опроміненням впливають:

Варіанти відповідей:

1) один фактор;
2) два фактори;
3**) три фактори**;
4) чотири фактори;
5) п’ять факторів.

21. Мікрохвильове випромінювання…

Варіанти відповідей:

1) генерується СВЧ резонатором, передається хвилеводом і потрапляє в магнетрон;
2) **генерується магнетроном, передається хвилеводом і потрапляє в СВЧ резонатор;**
3) генерується СВЧ резонатором, передається через магнетрон і потрапляє у хвилевод;
4) генерується спочатку СВЧ резонатором, далі передається в магнетрон і потрапляє в хвилевод;
5) генерується на першій стадії СВЧ резонатором, на другій стадії – магнетроном і передається у хвилевод.

Задача 1

При дії ультразвуку на розчини солей концентрацією від 5 до 150 г/л отримані такі дані щодо інтенсивності сонолюмінесценції (табл. 8.1). Використовуючи програму Excel, побудувати градуювальні графіки концентрації солей (г/л) від інтенсивності сонолюмінесценції. Використовуючи градуювальні графіки, визначити концентрації наведених солей елементів у водних розчинах, якщо інтенсивність сонолюмінесценції була такою (табл. 8.2). Визначити відносне стандартне відхилення та довірчій інтервал при довірчий імовірності 95 %.

Таблиця 8.1

Інтенсивність сонолюмінесценції
солей елементів у водних розчинах

Розчин з’єднання, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції, * від. од., у водних розчинах, г/дм^3				
	5	10	50	100	150
Цезій (CsCl)	1,62	3,53	17,02	33,53	50,22
Рубідій (RbCl)	0,92	3,40	15,91	31,54	46,53
Калій (KCl)	0,90	3,22	15,23	31,02	45,05
Натрій (NaCl)	0,72	2,64	12,84	26,03	39,52

Таблиця 8.2

Результати визначення інтенсивності сонолюмінесценції солей елементів у реальних розчинах

Розчин з'єднання, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції у водних розчинах, від. од. (номер вимірювання)					
	1	2	3	4	4	6
Цезій (CsCl)	12,23	12,15	12,29	12,09	12,41	12,23
	1,65	1,57	1,58	1,64	1,60	1,63
	3,55	3,59	3,64	3,54	3,60	3,53
	20,3	20,7	20,0	20,0	20,4	20,9
Рубідій (RbCl)	30,00	30,91	31,00	30,43	31,01	30,52
	1,23	1,27	1,20	1,22	1,30	1,24
	4,69	4,72	4,67	4,72	4,75	4,62
	9,56	9,39	9,34	9,45	9,34	9,65
Калій (KCl)	30,03	30,01	31,09	30,15	31,00	30,59
	1,73	1,76	1,78	1,90	1,84	1,72
	4,76	5,02	4,87	4,99	5,04	4,87
	40,23	39,54	40,00	39,92	39,00	39,97
Натрій (NaCl)	0,77	0,75	0,78	0,79	0,80	0,79
	12,45	13,00	12,98	12,32	12,28	12,24
	3,87	3,90	4,01	3,85	4,00	3,98
	7,45	7,54	7,32	7,40	7,51	7,39

Задача 2

На рис. 8.1 наведено гель-хроматограми розчинів фульвокислот, що містять високомолекулярні (I) і низькомолекулярні (II) фракції.

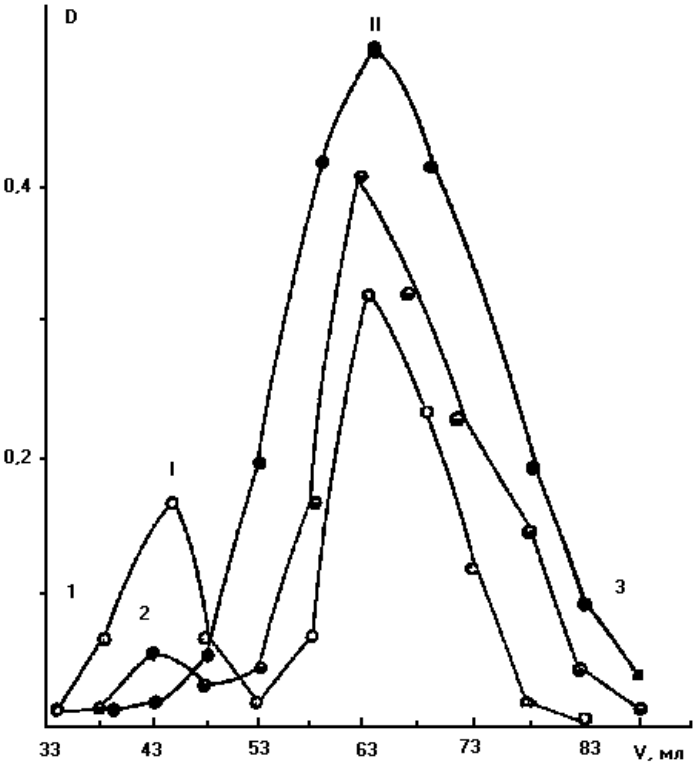


Рисунок 8.1 – Гель-хроматограми розчинів фульвокислот, що містять високомолекулярні (I) і низькомолекулярні (II) фракції
1 – вихідний розчин фульвокислот;
2 – розчин фульвокислот після впливу ультразвуком частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см^2 протягом 1 хв;
3 – розчин фульвокислот після впливу ультразвуком частотою 44 кГц, інтенсивністю 6 Вт/см^2 протягом 1 хв

Побудувати цей графік у програмі Excel, знявши усі необхідні данні.

Задача 3

У табл. 8.3 наведені результати визначення ртуті. Розрахувати довірчий інтервал при $n = 6$, $p = 0{,}95$.

Таблиця 8.3

Результати визначення ртуті в розчинах хлориду натрію, кухонної солі і розсолах

Найменування проби	Введено ртуті, мкг/л, у вигляді			Знайдено ртуті, мкг/л / S_r ($n = 6$, $p = 0{,}95$)		
	Hg^{2+}	ММХ	ФМА	Загальна ртуть	Органічні форми ртуті	Метильні форми ртуті
Розсіл родовища Барса–Кельмес (Казахстан)	0	0	0	1,61/0,036	0,45/0,058	0,32/0,078
	1,50	0,50	0,25	3,82/0,035	1,19/0,056	0,56/0,075
Розсіл Слов'янського родовища	0	0	0	0,44/0,045	0,15/0,058	0,07/0,082
	0,20	0,15	0,10	0,88/0,039	0,40/0,057	0,17/0,080
Кухонна сіль Герой-ського солепід-приємства (Україна)	0	0	0	0,32/0,043	0,12/0,062	—
	0,20	0,15	0,10	0,75/0,036	0,36/0,059	0,10/0,066

ММХ – метилмеркурій хлорид, ФМА – фенилмеркурій ацетат.

Надайте аргументовані відповіді на наведені запитання

1. Перелічіть метрологічні характеристики результатів аналізу.
2. З якими похибками пов'язані поняття правильність та відтворюваність результатів аналізу?
3. Класифікація похибок.
4. Дайте визначення поняттям точність і прецизійність.
5. Дайте визначення поняттям правильність і відтворюваність.
6. Випадкові похибки хімічного аналізу. Генеральна та вибіркова сукупності.
7. Метрологічна оцінка непевності (невизначеності) вимірювань.
8. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
9. В чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гауса та розподілом Стьюдента? Охарактеризуйте розподіл Стьюдента.
10. Назвіть важливіші статистичні критерії методів аналізу.
11. В чому полягають причини відхилення результатів аналізу від нормального розподілу?
12. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
13. Які відомі способи виявлення систематичних похибок? Охарактеризуйте їх.

14. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?

15. Як оцінюють правильність результатів аналізу?

16. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?

17. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?

18. Охарактеризуйте способи оцінювання правильності результатів хімічного аналізу: використання стандартних зразків, метод добавок, метод зміни наважок, зіставлення з іншими методами.

19. Перевірка гіпотези нормальності, гіпотези однорідності результатів вимірювання.

20. Основні характеристики методу аналізу: правильність і відтворюваність, коефіцієнт чутливості, межа виявлення, нижня і верхня межі вмісту, який визначається.

21. Дайте характеристику стадій аналітичного процесу.

22. Етапи пробовідбору.

23. Роль пробовідбору в аналізі.

24. Способи усереднення проб для аналізу.

25. Способи відбору проб речовин у різному агрегатному стані.

26. Основні розчинники, які застосовують в аналітичній хімії.

27. Переваги та недоліки методів розкладання аналізованих проб сплавленням та спіканням.

28. Плавні, які застосовують для розкладання проб.

29. Що таке ультразвук? Які стадії аналітичного процесу він інтенсифікує?

30. Наведіть приклади використання ультразвуку у процесах пробопідготовки.

31. Наведіть приклади використання МХ-опромінення у процесах пробопідготовки.

32. Охарактеризуйте поняття «відбір проб». Види проб: генеральна, лабораторна. Що таке репрезентативна проба?

33. В чому полягає основне завдання пробіподготовки?

34. На яких стадіях аналітичного процесу можливо врахувати похибки пробопідготовки?

35. Для інтенсифікації яких стадій пробопідготовки використовується дія ультразвуку? Перерахуйте і охарактеризуйте.

36. Що таке кавітація?

37. Основні етапи, мета та характер пробідготовки. Від чого залежить вибір методу пробопідготовки?

38. Для інтенсифікації яких стадій пробопідготовки використовується дія мікрохвильового опромінення? Перелічіть і охарактеризуйте.

39. Для інтенсифікації яких стадій пробопідготовки використовується дія ультрафіолетового опромінення? Перелічіть і охарактеризуйте.

40. Для інтенсифікації яких стадій пробопідготовки використовується низькотемпературна плазма? Перелічіть і охарактеризуйте.

41. Кристалізаційне концентрування та його характеристика.

42. Правило Стокса та його використання.

43. Фотохімічна пробопідготовка. Особливості фотохімічних реакцій.

44. Закони фотохімії. Джерела ультрафіолетового випромінювання. Пристрої для фотохімічної пробопідготовки (заглибні, спіральні і т.д.).

45. Швидкість фотохімічних реакцій, від яких факторів вона залежить. Яким чином фотохімічні реакції використовуються у пробопідготовці?

46. Автоклави та автоклавна пробопідготовка. Її переваги та недоліки перед класичною пробопідготовкою.

47. Що таке час релаксації і де він використовується у пробопідготовці?

48. Порівняйте мікрохвильові муфельні печі та мікрохвильові реактори.

49. Порівняйте відкриті та закриті мікрохвильові системи для пробопідготовки.

50. Що таке ультразвукові електроакустичні перетворювачі?

51. Що впливає на швидкість нагрівання речовини мікрохвильовим опроміненням?

52. Порівняйте ультразвукові випромінювачі: п’єзоелектричні, магнітострикційні, свистки, сирени. Які з них використовуються у пробпопідготовці, для чого і чим це обумовлено?

53. Аеродинамічні перетворювачі ультразвуку, їх використання та характеристика.

54. Гідродинамічні перетворювачі ультразвуку, їх використання та характеристика.

55. Порівняйте можливості ультразвуку, мікрохвильового випромінювання, ультрафіолетового випромінювання: 1) для стабілізації суспензій, 2) для руйнування розчинних органічних речовин, 3) для інтенсифікації кислотної мінералізації харчових продуктів, 4) для зміни структури розчинів. Наведіть приклади.

56. Охарактеризуйте можливості ультразвуку як джерела аналітичного сигналу. Наведіть приклади методів аналізу.

57. Які властивості ультразвуку дозволяють інтенсифікувати процеси сухої та мокрої мінералізації? Наведіть приклади.

58. Чим пояснюється, що різні речовини переходять в стан плазми при різній температурі?

59. Порівняйте ультразвукові випромінювачі: п’єзоелектричні, магнітострикційні, свистки, сирени. Які з них використовуються у пробпопідготовці, для чого і чим це обумовлено?

60. Порівняйте з точки зору безпеки відкриті та закриті мікрохвильові системи.

ПЕРЕЛІК
ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Юрченко О. И., Черножук Т. В., Бакланов А. Н., Кравченко А. А. Анализ воды и донных отложений реки Тигр (Ирак) с использованием ультразвуковой обработки, неионных поверхностно-активных веществ и β-дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава. *J. Chem. and Technolog*. 2021. Т. 29. № 2. С. 173–178. URL: http://chemistry.dnu.ua

2. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A., Baklanov A. N. Determination of Zn, Mn, and Cd in Strata Water. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2022. 44(1). P. 44–48. *ISSN 1063-455X*

3. Юрченко О. І., Ніколенко М. В., Бакланов О. М., Черножук Т. В. Використання високочастотного ультразвуку для інтенсифікації сорбції гумінових речовин із розсолів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. № 4. С. 109–114. ISSN 0321-4095. URL: http://dx.doi.org/10.32434/0321 - 4095-2022-143-4-109-114.

4. Yurchenko O., Chernozhuk T., Kravchenko O., Baklanov A. Atomic absorption and atomic emission with inductive connected plasma and X-RAY fluorescent detection of Zink and Copper in Soil. *Journal of Chem. and Technol.* 2022. 30(2). P. 307–311. ISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942. URL: http://chemistry.dnu.dp.ua.

5. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Baklanov A. N., Kravchenko A. A. Sonoluminescent spectroscopy in the determination of the major substance of highly concentrated technological solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2022. 89(3). (Russian Original Vol. 89, No. 3, 2022). DOI 10.1007/s10812-022-01386-6.

6. Yurchenko O., Chernozhuk T., Kravchenko O., Baklanov A. Atomic absorption and x-ray fluorescent detection of chromium and cobalt in pharmaceuticals. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. 31(1). P. 1–7. DOI: 10.15421/jchemtech.v31i1.238921

7. Yurchenko O., Baklanov A., Chernozhuk T. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing. 2021, 185 p.

8. Юрченко О. І., Бакланова Л. В., Черножук Т. В., Бакланов О. М. Сонолюмінесценція в хімічному аналізі : монографія. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. 112 с.

9. Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectroscopy and spectral analysis*. 2002. 22(6). P. 1030–1032.

10. Kenneth S., David J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry* . 2008. P. 659–683.

11. Yurchenko O., Chernozhuk T., Baklanova L. et al. Analysis of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides Using Sonoluminescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2022. 76(2). P. 184–188.

12. Yurchenko O., Chernozhuk T., Baklanov A., Baklanova L. et al. Analytical Signal Amplification Technologies in Sonoluminescence Spectroscopy by Double-Frequency Ultrasound. *Methods and objects of chemical analysis.* 2018. 13(3). P. 103–109. DOI: 10.17721/moca.2018.103-109.

13. Юрченко О. И., Черножук Т. В., Бакланов А. Н., Кравченко А. А. Сонолюминесцентная спектроскопия для определения основного вещества в высококонцентрированных технологических растворах. *Журнал прикладной спектроскопии.* 2022. 89(3). P. 400–404.

14. Снігур Д. В., Чеботарьов О. М. Метрологічні основи хімічного аналізу : курс лекцій. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 106 с.

15. Юрченко О. І. Стандартні зразки у хімічному аналізі. *Стандартизація, сертифікація, якість*. 2002. 2(17). P. 53–57.

16. Юрченко О. І., Каліненко О. С., Бакланова Л. В., Бакланов О. М. та ін. Двохчастотний ультразвук в підготовці проб жирів та олій для визначення Плюмбуму та Кадмію. *Вісник Харківського національного університету*. Серія «Хімія». 2014. Вип. 24 (47). № 1136. С. 126–132.

17. Юрченко О. И., Бакланов А. Н., Белова Е. А., Калиненко О. С. Интенсификация сухой минерализации пищевых продуктов парами окислителей с ИК-облучением. *Український хімічний журнал*. 2015. 81(4). С. 98–102.

18. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Kalinenko O. S. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. Section 9. *Chemistry and chemical technology*. 2015. 7(27). P. 122–129.

19. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Kalinenko O. S., Belova E. A. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. Section 9. *Chemistry and chemical technology*. 2016. 1 (33). 158–163.

20. Юрченко О. И., Калиненко О. С., Бакланов А. Н. и др. Сонолюминесценцентная спектроскопия как новый перспективный метод анализа. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2016. 83(1). С. 118–125.

21. Yurchenko O. I., Titova N. P., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic-absorption and atomic-emission with inductive connected plasma determination of the analyts in oil products with use of modern methods of sample preparation and new standard composition samples. *Theoretical & Applied Science*. 2018. 62(6). P. 11–15. DOI 10.15863\TAS

22. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. New standard composition samples, surfactants and ultrasound treatment at atomic-absorption and atomic-emission with inductive connected plasma determination of cadmium and copper in oil products. *Theoretical & Applied Science*. 2018. 63(7). P. 111–118. DOI 10.15863/T

23. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination of lead and cadmium children's hair. *Theoretical & Applied Science*. 2018. 67(11). P. 11–16. DOI 10.15863\TAS

24. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A., Dobrijan M. O. Atomic absorption and atomic-emission with inductively connected plasma determination of iron and manganese in the oil samples. *Theoretical & Applied Science*. 2019. 69(1). P. 254–260. DOI 10.15863\TAS

25. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductive connected plasma determination of Zinc, Iron and Manganese in salt mines of Bahmut sity. *ISJ Theoretical & Applied Science.* 2019. 74(6). P. 179–185. DOI: 10.15863/TAS

26. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A., Baklanov A. N. Atomic-absorption determination of lead, copper and cadmium in brines using co-precipitation concentrating on two component collector. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. 2022. 106(2). P. 18–25. http://t-science.org/arxivDOI/2022/02-106/PDF/02-106-18.pdf

27. Юрченко О. И., Черножук Т. В., Бакланов А. Н., Кравченко А. А. Сонолюминесцентная спектроскопия для определения основного вещества в высококонцентрированных технологических растворах. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2022. 89(3). С. 400–404. URL: https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-400-404

28. Arti Sharma1, Ritika Anthal1. Fulvic acid isolation and characterisation from water of a Ramsar Lake Mansar, J&K, India. *Applied Water Science*. 2022. 12:1. P. 1–7. URL: https://doi.org/10.1007/s13201-021-01536-9

29. KekeXiao, HaraldHorn, GudrunAbbt-Braun. *Chemosphere.* 2022. 293. P. 13–26. URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133608

30. Ayman A. Gouda, Ragaa El Sheikh, Abdalla M. Khedr. Ultrasound-assisted dispersive microsolid-phase extraction approach for preconcentration of trace cobalt and nickel and sensitive determination in water, food and tobacco samples by flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021. № 5. P. 1–8. URL: https://doi.org/10.1080/03067319.2021. 1928106

31. Чеботарьов О. М., Снігур Д. В. Метрологічні основи хімічного аналізу : підручник. Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. 229 с.

32. D. Harvey Modern analytical chemistry. Boston: Mc Graw Hill, 2000. 798 p.

ДОДАТОК

РОБОЧА ПРОГРАМА
НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Надати теоретичні знання та практичні навички щодо метрологічних аспектів хімічного аналізу: способів отримання градуювальних характеристик, способів виявлення систематичних похибок аналізу, а також у використанні сучасних методів пробопідготовки при визначенні вмісту аналітів у багатокомпонентних системах.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни:

– поглиблене вивчення теоретичних основ та методології метрологічних аспектів хімічного аналізу;

– поглиблене вивчення теоретичних основ та методології сучасних методів пробопідготовки;

– набуття практичних навичок щодо способів отримання градуювальних характеристик та способів виявлення систематичних похибок аналізу;

– з найомство студентів із сучасними методами пробопідготовки з використанням інтенсифікації;

– набуття практичних навичок проведення пробопідготовки сучасними методами шляхом виконання лабораторних робіт.

Студент повинен знати, як:

– використовувати способи отримання градуювальних характеристик та способи виявлення систематичних похибок аналізу;

– використовувати ПАР та стандартні зразки в атомно-спектральних методах аналізу;

– обирати оптимальну систему методів пробопідготовки для різних етапів аналізу, розподілу та кількісного визначення аналітів в багатокомпонентних системах;

– виконувати експериментальні дослідження з використанням методу атомно-абсорбційної спектрометрії та спектрофотометрії.

1.3. Кількість кредитів – 7.

1.4. Загальна кількість годин – 210.

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
Нормативна / за вибором	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й	1-й
Семестр	
1-й	1-й
Лекції	
16 год	-
Практичні, семінарські заняття	
год	год
Лабораторні заняття	
32 год	- год
Самостійна робота	
162 год	190 год
Індивідуальні завдання	
-	20 год

1.6. Заплановані результати навчання – екзамен.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Розділ 1. Лекції (тема 1–7)

Тема 1. Метрологічні аспекти хімічного аналізу. Метрологічні характеристики аналітичного контролю.

Тема 2. Підвищення чутливості, прецизійності, точності атомно-спектрального визначення аналітів в багатокомпонентних системах з використанням ультразвуку, поверхнево активних речовин та β-дикетонатів металів як стандартних зразків складу.

Тема 3. Теорія та практика відбору проб. Якість пробовідбору. Основні поняття щодо пробопідготовки.

1.1. Відбір проб. Проба генеральна, лабораторна та аналітична.

1.2. Методи пробовідбору повітря, вод та твердих матеріалів.

1.3. Основні поняття щодо пробопідготовки. Мета, задачі та етапи пробопідготовки. Обладнання, що використовується у процесі пробопідготовки.

Тема 3. Використання високого тиску та мікрохвильового опромінення (МХ) в інтенсифікації пробопідготовки.

3.1. Автоклави в інтенсифікації пробопідготовки. Типи автоклавів. Приклади практичного використання.

3.2. МХ-опромінення в інтенсифікації пробопідготовки. МХ печі. Приклади практичного використання МХ-опромінення у процесі пробопідготовки. Комбінація автоклавної та МХ пробопідготовки.

Тема 4. Ультразвук в інтенсифікації пробопідготовки.

4.1. Загальні відомості щодо ультразвуку (УЗ) та його дії на речовину. Ультразвукові генератори та УЗ випромінювачі, їх характеристики та використання в інтенсифікації пробопідготовки.

4.2. УЗ в інтенсифікації стадій пробопідготовки: розчинення, руйнування розчинних органічних сполук, мінералізації, стабілізації суспензій, концентрування, зміни структури розчину та інше.

4.3. Приклади практичного використання ультразвуку у процесі пробопідготовки. Порівняння МХ та УЗ пробопідготовки.

Тема 5. Ультрафіолетове та інфрачервоне опромінення і низькотемпературна плазма в інтенсифікації пробопідготовки.

5.1. Ультрафіолетове (УФ) опромінення в інтенсифікації пробопідготовки. Руйнування розчинних органічних речовин дією УФ опромінення.

5.2. Інфрачервоне опромінення в інтенсифікації пробопідготовки харчових продуктів. Інтенсифікація сухої мінералізації харчових продуктів.

5.2. Низькотемпературна плазма в інтенсифікації пробопідготовки. Низькотемпературна плазма в інтенсифікації мінералізації харчових продуктів.

Тема 6. Розкриття проб. Традиційні й сучасні способи, включаючи використання фізичних методів: високого тиску (автоклави), ультрафіолетового та мікрохвильового опромінення, ультразвуку, низькотемпературної плазми.

6.1. Розкладання аналізованої проби. Розкладання речовин без хімічних реакцій. Розчинники для неорганічних речовин.

6.2. «Мокрі» способи розкладання: обробка мінеральними кислотами; обробка органічними кислотами; обробка водними розчинами солей. Розчинення металів в кислотах і розчинах лугів.

6.3. «Сухі» способи розкладання: сплав з лужними плавнями; сплав з кислотними плавнями; розкладання спіканням; розкладання при нагріванні з солями амонію. Сплавлення зі фторидами, фосфатами, боратами, гідроксидами і карбонатами лужних металів.

Тема 7. Використання направленої кристалізації для групового та індивідуального концентрування. Інтенсифікація направленої кристалізації дією зовнішніх фізичних полів.

Розділ 2. Лабораторні заняття (тема 8–12)

Тема 8. Визначення аналітів в нафтопродуктах та ґрунтах біля газодобувних свердловин з використанням ультразвуку, поверхнево активних речовин та β-дикетонатів металів.

Тема 9. Ультразвук в інтенсифікації розчинення харчових продуктів на прикладі кухонної солі та цукру.

Тема 10. Ультразвукова інтенсифікація пробопідготовки шампанських вин.

Тема 11. Суха мінералізація харчових продуктів з інтенсифікацією інфрачервоним опроміненням.

Тема 12. Мокра мінералізація харчових продуктів та її інтенсифікація дією ультразвуку.

3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів і тем	Кількість годин											
	Денна форма						Заочна форма					
	Усього	У тому числі					Усього	У тому числі				
		л.	п.	лаб.	інд.	с.р.		л.	п.	лаб.	інд.	с.р.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Розділ 1. Лекції												
Тема 1	14	4				10	22				2	20
Тема 2	14	4				10	22				2	20
Тема 3	12	2				10	22				2	20
Тема 4	12	2				10	22				2	20
Тема 5	12	2				10	22				2	20
Тема 6	11	1				10	22				2	20
Тема 7	13	1				12	22				2	20
Разом за розділом 1	88	16				72	154				14	140
Розділ 2. Лабораторні заняття												
Тема 8	26			8		18	12				2	10
Тема 9	24			6		18	12				2	10
Тема 10	24			6		18	12				2	10
Тема 11	24			6		18	10					10
Тема 12	24			6		18	10					10
Разом за розділом 2	122			32		90	56				6	50
Усього годин	210	16		32		162	210				20	190

4. Теми семінарських (практичних, лабораторних) занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма	Заочна форма
Тема 8	Визначення аналітів в нафтопродуктах та ґрунтах біля газодобувних свердловин з використанням ультразвуку, поверхнево активних речовин та β-дикетонатів металів	8	2
Тема 9	Ультразвук в інтенсифікації розчинення харчових продуктів на прикладі кухонної солі та цукру	6	2
Тема 10	Ультразвукова інтенсифікація пробопідготовки шампанських вин	6	2
Тема 11	Суха мінералізація харчових продуктів з інтенсифікацією інфрачервоним опроміненням	6	
Тема 12	Мокра мінералізація харчових продуктів та її інтенсифікація дією ультразвуку	6	
Усього		32	6

5. Завдання для самостійної роботи

Назва теми	Кількість годин		Форма контролю
	Денна форма	Заочна форма	
Тема 1	10	20	Опитування
Тема 2	10	20	Опитування
Тема 3	10	20	Опитування
Тема 4	10	20	Опитування
Тема 5	10	20	Опитування
Тема 6	10	20	Опитування
Тема 7	12	20	Опитування
Тема 8	18	10	Допуск до лабораторної роботи
Тема 9	18	10	Допуск до лабораторної роботи
Тема 10	18	10	Допуск до лабораторної роботи
Тема11	18	10	Допуск до лабораторної роботи
Тема 12	18	10	Допуск до лабораторної роботи
Усього годин	162	190	

6. Індивідуальні завдання

Тільки для студентів заочної форми навчання: лекції за темами 1–7 у формі співбесіди – 14 годин; лабораторні заняття за темами 8–10 – 6 годин.

7. Методи контролю

Опитування, допуск до лабораторної роботи, екзамен.

8. Схема нарахування балів

Денна форма начання

Поточне тестування та самостійна робота								Разом	Екзамен	Сума
Розділ 1			Розділ 2					60	40	100
Т1-3	Т4-5	Т4-5	Т8	Т9	Т10	Т11	Т12			
6	7	7	8	8	8	8	8			

Заочна форма начання

Поточне тестування та самостійна робота								Разом	Екзамен	Сума
Розділ 1			Розділ 2					60	40	100
Т1-3	Т4-5	Т4-5	Т8	Т9	Т10	Т11	Т12			
12	12	12	12	12						

Т1, Т2 ... Т12 – теми розділів.

Екзамен вважається складеним, якщо студент набирає на екзамені не менше 10 балів.

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка для екзамену
90–100	відмінно
70–89	добре
50–69	задовільно
1–49	незадовільно

9. Рекомендована література

Основна література

1. Yurchenko O., Baklanov A., Chernozhuk T. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. *Lambert academic publishing*. 2021. 185 p.

2. Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М. Сонолюмінесценція у хімічному аналізі : монографія. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. 165 с.

3. Снігур Д. В., Чеботарьов О. М. Метрологічні основи хімічного аналізу: курс лекцій. Одеса Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 106 с.

4. Юрченко О. І. Стандартні зразки у хімічному аналізі. *Стандартизація, сертифікація, якість*. 2002. № 2 (17). С. 53–57.

Допоміжна література

1. Юрченко О. І., Каліненко О. С., Бакланова Л. В., Бакланов О. М. та ін. Двохчастотний ультразвук в підготовці проб жирів та олій для визначення Плюмбуму та Кадмію. Вісник Харківського національного університету. Серія «Хімія», 2014. Вип. 24 (47). № 1136. С. 126–132.

2. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Kalinenko O. S., Belova E. A. et al. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. *Section* 9. *Chemistry and chemical technology*. 2015. № 7 (27). P. 122–129.

3. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Kalinenko O. S., Belova E. A. et al. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. *Section* 9. *Chemistry and chemical technology*. 2016. № 1 (33). P. 158–163.

4. Yurchenko O. I, Titova N. P., Chernozhuk T. V, Kravchenko O. A. Atomic-absorption and atomic-emission with inductive connected plasma determination of the analyts in oil products with use of modern methods of sample preparation and new standard composition samples. *Theoretical & Applied Science*. 2018. Vol. 62. № 6. P. 11–15. DOI 10.15863\TAS

5. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. New standard composition samples, surfactants and ultrasound treatment at atomic-absorption and atomic-emission with inductive connected plasma determination of cadmium and copper in oil products. *Theoretical & Applied Science*. 2018. Vol. 63. № 7. P. 111–118. DOI 10.15863/T

6. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination

of lead and cadmium children's hair. Theoretical & Applied Science. 2018. Vol. 67. № 11. P. 11–16. DOI 10.15863\TAS

7. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A., Dobrijan M. O. Atomic absorption and atomic-emission with inductively connected plasma determination of iron and manganese in the oil samples. Theoretical & Applied Science. 2019. Vol. 69. № 1. P. 254–260. DOI 10.15863\TAS

8. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductive connected plasma determination of Zinc, Iron and Manganese in salt mines of Bahmut sity. *ISJ Theoretical & Applied Science*. 2019. Vol. 74. № 06. P. 179–185. DOI: 10.15863/TAS

9. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Baklanov A. N., Rebrova T. P. et al. Analysis of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides Using Sonoluminescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2022. 76(2). P. 184–188. DOI: 10.1177/00037028211052091.

10. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A., Baklanov A. N. Atomic-absorption determination of lead, copper and cadmium in brines using co-precipitation concentrating on two component collector. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. 2022. Vol. 106. No 2. P. 18–25. http://t-science.org/arxivDOI/2022/02-106/PDF/02-106-18.pdf

10. Посиланная на інформаційні ресурси в інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення

1. URL: http://www.mrfn.org/ucsb/chem/icp.pdf

2. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy

3. URL: http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/technot2.htm

4. URL: http://www.unn.ru/books/met_files/RFA.pdf

5. URL: http://spectronxray.ru/support/service/basic-rfa/

Навчальне видання

Юрченко Олег Іванович
Черножук Тетяна Василівна
Пантелеймонов Антон Віталійович
Бакланов Олександр Миколайович

ХІМІЧНА МЕТРОЛОГІЯ ТА СУЧАСНІ МЕТОДИ ПРОБОПІДГОТОВКИ

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Пікалова*
Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*
Макет обкладинки *Н. Є. Пруднік*

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 7,02. Наклад 50 пр. Зам. № 145/23.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.02.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна