

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ СРЕДЛ.А. Кудряшова, О.В. Алейкина, В.В. Ковалева
Фирса им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл.


Фирса 102-104, Ддд. 6

102-110

К оптическим методам анализа относятся физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа.

В настоящей работе приводится некоторый обзор оптических методов применительно к исследованию загрязнения водных сред. Рассматриваются некоторые спектрометрические приборы, которые можно использовать как при изучении загрязнения водных сред, так при исследовании водных растворов с определенным в них содержанием растворенных веществ.

Ключевые слова: Водная среда, спектральные методы, поглощение, отражение, рассеяние, фотометр, фотоголометр, загрязнение, светодiodы.

OPTICAL METHODS IN THE INVESTIGATION OF WATER
ENVIRONMENT POLLUTION

L.A. Kudryashova, O.V. Aleikina, V.V. Kovaleva

Optical methods of analysis include physicochemical methods based on the interaction of electromagnetic radiation with matter. This interaction leads to various energy transitions, which are recorded experimentally in the form of absorption of radiation, reflection and scattering of electromagnetic radiation. Optical methods include a large group of spectral methods of analysis.

In this paper, we give some overview of optical methods for the study of water pollution. Some spectrometric instruments that can be used both for studying the contamination of aqueous media and for studying aqueous solutions with determination of the concentration of dissolved substances are considered.

Key words: Aqueous medium, spectral methods, absorption, reflection, scattering, photometer, photosolometer, pollution, light-emitting diodes.

В настоящее время первоочередную важность приобретает охрана природных вод от антропогенной деятельности человека. Решение всех этих вопросов требует глубоких гидрохимических исследований.

Одним из важных методов исследования водных сред являются оптические методы. В основе оптических методов лежит способность всех веществ поглощать лучистую энергию в виде квантов, соответствующих определенным длинам волн. Линии или полосы поглощения при этом располагаются в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра и могут использоваться для количественной оценки [1, 2].

Спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается излучением, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет частота сигнала (интенсивное свойство), связанная с природой вещества, количественную – интенсивность сигнала (экстенсивное свойство), зависящая от его количества. В зависимости от используемого диапазона электромагнитного излучения и соответствующего ему физического процесса, спектральные методы анализа классифицируются на следующие виды [2]:

- Радиочастотная спектроскопия (ЯМР, ЭПР – изменение спинов ядер и экситонов) – $\lambda = 10^1 \cdot 10^4$ м;
 - Микроволновая спектроскопия (изменение вращательных состояний) – $\lambda = 10^1 \cdot 10^3$ м; • Оптическая спектроскопия (изменение состояний валентных электронов): ультрафиолетовая – $\lambda = 400 \cdot 200$ нм, видимая – $\lambda = 750 \cdot 400$ нм;
 - Инфракрасная спектроскопия (ИК, КР – изменение колебательных состояний) – $\lambda = 10^3 \cdot 10^6$ м;
 - Рентгеновская спектроскопия (изменение состояний внутренних электронов) – $\lambda = 10^8 \cdot 10^{10}$ м;
 - Спектроскопия гамма-излучения (ядерные реакции) – $\lambda = 10^{10} \cdot 10^{13}$ м.
- Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называется электромагнитным спектром. Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим излучением, с разными частотами – полихроматическим. Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. Совокупность всех фотонно-волновой и той же частоты составляет *спектральную линию*. Совокупность всех спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*. Если спектр обусловлен энергетическим переходом из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, то спектр называется спектром поглощения (абсорбционным), а при переходе из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией – спектром испускания. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называются *эмиссионными*. Спектры испускания непермически возбужденных частиц (квантами света, электронами) называются спектрами люминесценции. Последнее разделяют на спектры флуоресценции и фосфоресценции. Быстрое спонтанное испускание фотонов возбужденной частицей (без изменения спина электронов) называется *флуоресценцией*, а замедленное (с изменением спина электронов) – *фосфоресценцией*.
- Методы анализа, основанные на изменении энергетического состояния атомов веществ, входят в группу атомно-спектральных методов, различающихся по способу получения и регистрации сигнала.
- Оптические методы основаны на использовании энергетических переходов внешних (валентных) электронов. Общим для них является необходимость предварительной атомизации (разложение на атомы) вещества. К ним относят атомно-эмиссионную, атомно-флуоресцентную и атомно-абсорбционную спектроскопию.

• Рентгеновские методы основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов. В зависимости от способа получения и регистрации сигнала различают рентгенофлуоресцентную, рентгенодифракционную и рентгенофлуоресцентную спектроскопию. Разновидности этих методов — оже-спектроскопия, рентгеновский электронно-зондовый анализ, электронную спектроскопию — используют в основном для исследования строения веществ. Рентгеновские методы не требуют atomизации вещества и позволяют исследовать твердые пробы без предварительной подготовки.

• Ядерные методы основаны на возбуждении ядер атомов.

Молекулярно-спектроскопические методы анализа основаны на регистрации энергетических состояний молекул, которые сложнее, чем у атома. Кроме движения электронов в атомах происходит и колебательные движения самих атомов, и вращение молекул как целого. Соответственно спектры называются электронными, колебательными и вращательными. Вращение молекул проявляется у веществ лишь в газообразном состоянии, в конденсированном состоянии (жидком и твердом) вращение затруднено. По происхождению аналитического сигнала выделяют несколько молекулярно-спектроскопических методов: абсорбционную молекулярную, инфракрасную, люминесцентную, магнитную резонансную, фотоакустическую, рентгеновую спектроскопию. Спектральные сигналы наблюдают и регистрируют (записывают, фотографируют, измеряют и т.д.) с помощью спектральных приборов.

Для аналитических целей наиболее значимые имеют спектроскопические методы, использующие оптический диапазон спектра электромагнитных волн. Регистрируя сигналы в ультрафиолетовой ($\lambda = 100 - 400$ нм) и видимой ($\lambda = 400 - 750$ нм) части спектра осуществляется фотометрическими методами, которые в зависимости от типа используемого прибора делятся на спектрофотометрический и фотоэлектродоиметрический.

Фотометрический метод является одним из наиболее распространенных и сравнительно простых методов анализа, используемых в настоящее время в гидрохимии. Выполнение определения данным методом включает две основные процедуры: переводение исследуемого компонента в соединение, поглощающее свет, и измерение его концентрации путем определения светопропускания раствора.

В зависимости от технических условий концентрации раствора можно измерять:

- визуально (колориметрически) - путем сравнения цвета и интенсивности окраски исследуемого раствора с цветом и интенсивностью окраски стандартного раствора. Этот способ называется колориметрическим и в настоящее время применяется сравнительно редко;

- фотоколориметрически - с помощью приборов, снабженных фотоэлементами (фотоэлектродоиметры), превращающими световую энергию в электрическую, и световыми приборами, отсекающими определенную часть области спектра. Этот способ называется фотоколориметрическим и имеет существенные преимущества перед колориметрическим, поскольку является объективным и не зависит от особенностей наблюдения, проводимого визуальное сравнение.

Концентрацию определяемого компонента при фотометрическом определении находят по градуировочному графику. Для этого путем последовательного разбавления готовят серию 5-6 стандартных растворов исследуемого компонента и измеряют их оптические характеристики. Строят

градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации стандартных растворов исследуемых компонентов, по оси ординат - оптическую плотность растворов. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и находят ее значение на градуировочный график. Опуская перпендикуляр на ось абсцисс, определяют концентрацию анализируемого компонента. Для измерения светопропускания раствора в настоящее время используют такие фотоколориметры, как КФК-2, ФЭК-60 [3,4] и др.

КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.

Колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете. Колориметр применяется на предприятиях водоснабжения, в металлургической, химической, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине и других областях народного хозяйства. Нормальными условиями работы колориметра являются: температура окружающей среды $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха 45-80%, напряжение питания сети $(220 \pm 4,4)$ В, 50 Гц.

В основу работы ФЭК-60 положен принцип уравновешивания интенсивности двух световых потоков с помощью плавовой диафрагмы. Правый световой канал является измерительным, левый - компенсационным. Прибор снабжен оптической системой, позволяющей проводить измерения оптической плотности и коэффициентов пропускания растворов в диапазоне 360-1000 нм, т. е. в видимой, ближней ультрафиолетовой и инфракрасной областях. В качестве источника излучения используют лампу накалывания РН8-20 или СД-61. Приемником световой энергии служит один из двух сменных фотоэлементов: сурьмяно-цезиевый фотоэлемент СПВ-4 для работы в диапазоне 360-620 нм или кислородно-цезиевый фотоэлемент типа ПВ-4 для работы в пределах 620-1000 нм.

В качестве монохроматора в приборе используется девять пар светофильтров. Из них одна пара применяется для работы в ближней ультрафиолетовой области, пять - для видимой и три пары - для ближней инфракрасной области спектра. Светофильтры имеют ширину светопропускания 20-30 нм, вершина спектральной кривой светофильтров соответствует длине волны, при которой наблюдается максимум пропускания света.

Дифференциальный спектр можно получить с помощью двухволнового фотофотометра, в котором через одну и ту же кювету одновременно проходят два потока излучения с разными длинами волн. Измерение поглощения. Прибор для измерения светопропускания состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить поляриметрический свет по длинам волн и выделить нужные интервалы длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны. Каждый прибор включает источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монохроматор может стоять до кюветы или после нее). Типичные источники излучения в спектрофотометрии - лампа накалывания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (вольфрамовая) лампа, галогеновокислородная лампа или светоодиодная лампа. Эти источ-