

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті

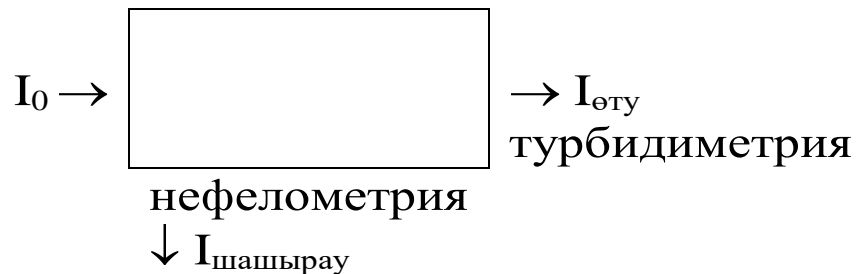
Нефелометрия және турбидиметрия.

Дәріскер - Исмаилова А.Г.



Нефелометрия және турбидиметрия

Жарықтың табиғатына қарай спектроскопиялық әдіс нефелометрия және турбидиметрия болып бөлінеді. Бұл әдістерде зерттелетін компонент аз еритін қосылыс немесе лай ерітінді күйінде зерттеледі. Нефелометрия және турбидиметрия әдісінде орындалатын құбылыс жарықтың қатты немесе коллоидты бөлшектердің (суспензия) бойымен жарықтың шашырауы немесе жұтылу арқылы өту құбылысын қолдануға негізделген. Әдістің айырмашылығы нефелометрияда суспензиядан шашыраған, ал турбидиметрияда оның бойынан өткен жарықтың қарқындылығы өлшенеді (1-сурет).



1-сурет. Нефелометриялық және турбидиметриялық өлшемі үшін жарық ағынының сызбанұсқасы

Әдістегі «шашырау» термині әртүрлі құбылыстарды сипаттайды. Бұл әрқашан сәулелену бағытының кездейсоқ өзгеруін білдіреді. Шашырау келесі факторларға тәуелді:

- а) сәулеленудің толқын ұзындығына;
- б) шашырау бөлшектерінің мөлшері мен пішініне;
- в) кейде – бөлшектердің кеңістіктегі орналасуына.

Жарық ағыны еріткіштегі ұсақ бөлшектердің суспензиясынан өткенде, яғни дисперсті жүйе арқылы жарықтың бүйірлік шашырауы байқалады, соның нәтижесінде орта арқылы өтетін жарық

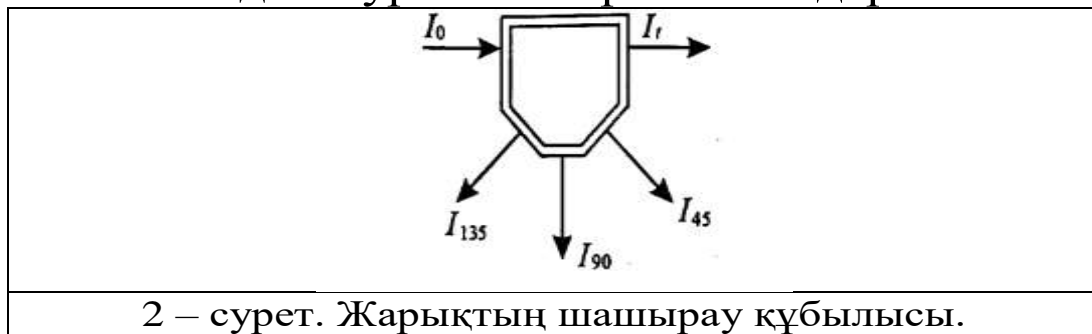
лайлы жолақтың түрін береді. Оның бұлыңғырлығы (лайлылығы) жарық сәулесінің шашырауымен түсіндіріледі және ол әртүрлі себептерге байланысты.

Егер бөлшектердің сызықтық өлшемдері түскен жарық толқын ұзындығынан *үлкен* болса, онда жарықтың шашырауы жарықтың бөлшек-еріткіш шекарасында *сынуы* және бөлшектер арқылы жарықтың *шағылысуы*нан болады.

Егер бөлшектің сызықтық өлшемдері түскен жарықтың толқын ұзындығынан *кіші* болса, онда жарық толқынының бөлшекті айналып өтуіне байланысты, жарықтың дифракциясы байқалады.

Шашыраған жарықтың интенсивтілігі шашырау бөлшектерінің көбеюіне және зерттелетін компоненттің концентрациясына тәуелді. Сонымен сызықтық өлшеуді қолданатын әдіс турбидиметрия, ал 90° бұрышпен немесе баска да бұрышпен өлшеу әдісі нефелометрия.

Барлық дерлік аналитикалық өлшемдер көзге көрінетін сәулеленуді қамтиды. Оны төмендегі суреттен көре аласыздар.



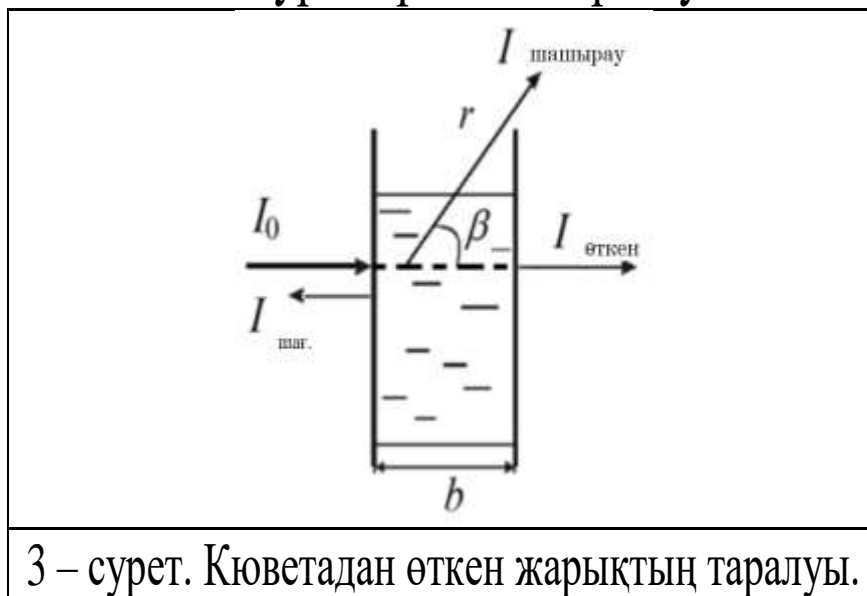
2 – сурет. Жарықтың шашырау құбылысы.

Талдаудың нефелометрлік әдісі

Ол ерітіндіде ұсақ бөлшектерден шашыраған жарық ағынының қарқындылығын өлшеуге негізделген. Осы жағдайда жарық қарқындылығы мынадай:

$$I_0 = I_{\text{шашыраған}} + I_{\text{өткен}} + I_{\text{шағылған}}$$

Осы теңдікті төмендегі сурет арқылы көрсетуге болады.



3 – сурет. Кюветадан өткен жарықтың таралуы.

$I_{\text{шаш}}$ және $I_{\text{өткен}}$ мәндері ұсақ бөлшектердің концентрациясына тәуелді. Шашыраған бөлшектердің қарқындылығы Рэлей теңдеуіне бағынады, ол мына теңдікпен анықталады:

$$I_{\text{ш}} = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot (1 + \cos^2 \beta) \right],$$

мұндағы $I_{\text{ш}}$ және I_0 – шашыраған және түскен жарықтың қарқындылығы; n_1 және n_2 – бөлшек пен ортаның сыну коэффициенті; N – жарық шашырайтын бөлшектердің жалпы саны; V – бір бөлшектің көлемі; λ – түскен жарықтың толқын ұзындығы; r – шашыраған жарықтың қабылдағышқа дейінгі арақашықтық; β – түскен және шашыраған жарық арасындағы бұрыш.

Теңдіктегі n_1, n_2, r және β тұрақты сан мәндерін ескере отырып Рэлей теңдеуін былай жазуға болады:

$$\frac{I_{\text{ш}}}{I_0} = k \cdot C$$

Бұл теңдіктен шашыраған және түскен қарқындылықтардың қатынасы бөлшектердің концентрациясына пропорционал, градуирлеу графигі түзу сызықты. Кей жағдайларда, әсіресе кәсіпорындарда қолданылатын нефелометрлер үшін градуирлеу графигі $A_{\text{байқ}}-C$ координаталарында тұрғызылады. Бұл жердегі $A_{\text{байқ}} = -\lg \frac{I_{\text{ш}}}{I_0}$

$$A_{\text{байқ}} = -\lg C - \lg k$$

Егер $r \leq 0,1\lambda$ болса, Рэлей заңдылығы орындалады, ал $r > 0,1\lambda$ мәнінде заңдылықтан ауытқушылық болады да, тәуелділік түзу сызықты болмайды.

Бұл әдісте зерттелетін қосылыста көзге көрінбейтін дисперсті бөлшектер болғандықтан құбылыс жарықтың шашырау құбылысына негізделген (*жұтылу процесі орындалмайды*), ол мынадай факторларға тәуелді:

- толқын ұзындығы неғұрлым көп болған сайын шашырау қарқындылығы соғұрлым төмен;
- бөлшектердің диаметрлері мен формаларына байланысты бірнеше түрі бар, егер де бөлшек майда болып, бөлшектің радиусы $r \leq 0,1$ болса Рэлей шашырауы байқалады, бұл жағдайда $I_{\text{ш}} = 1/\lambda^4$; ал егер бөлшектер ірі және олардың радиусы $0,1\lambda \leq r \leq 2,3\lambda$ болса, Тиндаль шашырауы орындалады және шашырау дәреже λ қатысты төмендейді; ал үлкен бөлшектер үшін $r > \lambda$, толқын ұзындығына байланыссыз жарықтың шағылуы байқалады.

Бұл процесте сәулеленудің толқын ұзындығы тұрақты, ал жарық ағынының қарқындылығы өзгеріп отырады. Нефелометрия әдісінің негізін 1912 жылы Ф. Кобер қалаған. Әдістерде қолданылатын тұндыру реакциялары мынадай талаптарды қанағаттандырады: селективті тұндыру реакциясы қолданылуы тиіс, реакция өнімі ерімейтін болу керек; реакция өнімі тұнба күйінде емес суспензия ретінде болу керек.

Нефелометриялық және люминесценттік өлшемдерге арналған аспаптардың конструкциялары бірдей, сондықтан нефелометр ретінде кез келген флюориметрді қолдануға болады. Ташырау кезінде толқын ұзындығы өзгермейді, сол себепті екінші монохроматордың немесе сүзгінің қажеттілігі жоғалады, бірақ олар құрылғыда болса, оларды түскен жарықтың толқын ұзындығына сәйкес орнату керек. Көптеген коммерциялық флюориметрлер нефелометриялық өлшеулер үшін арнайы құрылғылармен жабдықталған. Нефелометрлік әдістерді практикалық қолданудың тағы бір саласы қашықтықтан зондтау үшін лазерлерді қолдану болып табылады. Лазер ағынының қарқындылығының төмендеу дәрежесі ауа құрамындағы бөлшектер санына пропорционал. Аз мөлшердегі лазерден және фотоэлементтен сезімтал детектор оңай жиналады, ол 1 м^3 ауада диаметрі 0,1-ден 1 мкм дейінгі түтін бөлшектерін анықтай алады.

Талдаудың турбидиметрлік әдісі

Турбидиметрия зерттелетін суспензиядан өткен жарық қарқындылығын өлшейді, қарқындылықтың төмендеуі жарық ағынының жұтылу және шашырау нәтижесінде төмендейді. Байқалатын оптикалық тығыздық бірнеше факторларға тәуелді, ол мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\lg \frac{I_0}{I_{\text{өткен}}} = k \cdot \frac{C \cdot l \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4}$$

мұндағы k – пропорционалдық коэффициент; l – жұтылу қабатының қалыңдығы; C – ерітіндідегі қосылыстың концентрациясы; d – бөлшектердің диаметрі; α – өлшеу әдісіне байланысты константа; λ – түскен жарықтың толқын ұзындығы. Теңдіктегі барлық тұрақты сан мәндері ескеріле отырып, теңдеу былай өрнектеледі:

$$A_{\text{байқ}} = k l C,$$

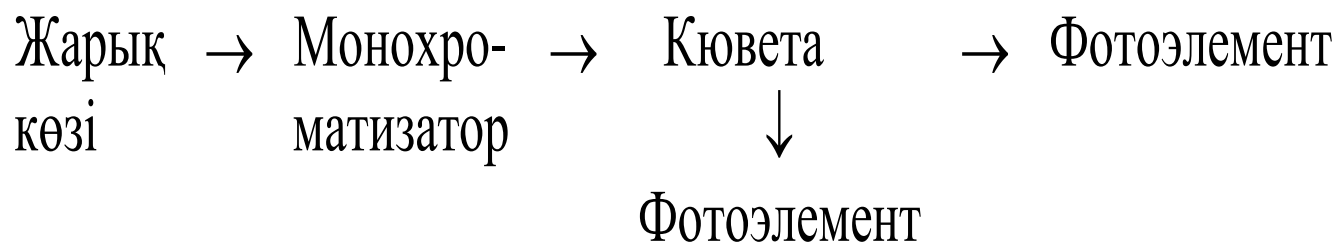
мұндағы k – лайылықтың молярлы коэффициенті.

Осылайша, турбидиметрияның негізгі Бугер-Ламберт-Беер теңдеуіне ұқсас. Турбидиметриялық өлшемдерде лайлылық деп аталатын мән оптикалық тығыздыққа сәйкес келеді.

Әдісте аналитикалық белгі суспензияның құрамындағы бөлшектердің мөлшеріне байланысты болғандықтан, ерітінді дайындау барысында мына талаптар қатаң орындалуы тиіс: реагенттер белгілі ретпен қосылу керек; реагенттер бірдей жылдамдықпен араластырылуы керек; бастапқы ерітіндінің концентрациялары бірдей болу керек; тұрақты температура; тұрақтандырғыш (агар, желатин) қосылу керек; зерттелетін суспензиялар бірдей уақытта дайындалып, өлшену керек.

Нефелометрия мен турбидиметрияда белгісіз ерітіндінің концентрациясын анықтау үшін градуирлеу график және нефелометрлік пен турбидиметрлік титрлеу әдістері қолданылады. Титрлеу процесінде тұнбаның жаңа порциясының пайда болуына байланысты лайлылық өседі, содан соң тұрақталып немесе аздап төмендейді, алдың ала графиктер тұрғызу арқылы белгісіз заттың концентрациясы есептеледі.

Нефелометрлік өлшеу үшін нефелометрлер пайдаланылады, оның фотоколориметрден ерекшелігі шашырайтын жарық түсетін жарыққа перпендикуляр, фотоэлемент кюветаның бүйіріне орналасады. Ал турбидиметриялық өлшеулер үшін фотоколориметрлер, абсорбциометрлер, спектрофотометрлер және де арнайы фототурбидиметрлер пайдаланылады, оның фотоколориметрден ерекшелігі суспензияның құрамындағы зерттелетін бөлшектер тұнып қалмау үшін арнайы араластырғыш қондырғысымен жабдықталған. Құралдардың негізгі сызбасы 4-суретте берілген.



4-сурет. Нефелометрлік және турбидиметрлік әдіс үшін қолданылатын құрал-жабдықтың сызбанұсқасы

Әдісте қолданылатын негізгі түйіндер: жарық көзі ретінде көзге көрінетін аумақта қолданылатын құрышталған лампа; монохроматизатор – жарық сүзгісі немесе дифракциялық тор; кювета – шыны; детектор (қабылдағыш) – фотоэлемент; индикатор (өлшейтін құрылғы) – микроамперметр.

Нефелометриялық және турбидиметриялық әдістердің артықшылығы түсті реакциясы жоқ иондар мен элементтерді анықтауда жоғары сезімталдығымен ерекшеленеді. Практика жүзінде су құрамындағы хлоридтер мен сульфаттарды анықтауда кеңінен қолданылады. Дәлдігі жағынан фотометриялық әдіспен салыстырғанда әлсіздеу қасиетке ие.

Нефелометрия және турбидиметрия әдістерімен анықталатын қосылыстардың концентрациясы 0,1 мг/мл құрайды және де аз еритін қосылыстар ретінде галогенид, сульфат, оксалат, фосфат аниондарын және де кей жағдайларда ақ әрі түсті тұнба түзетін күміс, барий, мырыш, магний, қорғасын, кальций катиондарын анықтауға болады. Бұл әдістердің қолданылуы шектеулі, мысалы кейбір компоненттерді фотометриялық әдіспен анықтау үшін түсті реагенті жоқ (сульфат, хлорид) және де тұндыру арқылы алынған аз еритін қосылыстар өте сезімтал болған жағдайларда нефелометрия және турбидиметрия әдістері таңдалады. Әдістің тағы бір кемшілігі аналитикалық белгі алуда суспензия құрамындағы бөлшектердің диаметрлері мен формалары кедергі келтіреді.

Әдістердің метрологиялық сипаттамалары: дәлдігі 2-10 % аралығында, сезімталдығы өте жоғары, әсіресе нефелометрия әдісімен анықталатын компоненттің минимальды концентрациясы 0,01-0,1 мг/л, орындалуы оңай, құрал-жабдық жағынан ыңғайлы, нәтижелердің қайталанымдылығы төмен.

