

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей химии и хроматографии

А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская

**ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА
В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Издательство «Самарский университет»
2005

УДК 543.3(8)
ББК 24.46
Л68

Рецензент д-р хим. наук, проф. П.П. Пурыгин

Лобачев А.Л.

Л68 **Пробоотбор и пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды** [Текст]: учебное пособие / А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2005. – 32 с.

Настоящее пособие адресовано студентам химического факультета. В нем рассмотрены общие вопросы химического анализа в условиях стационарной или передвижной лаборатории, отдельные стадии химического анализа, такие как пробоотбор и пробоподготовка, а также приведены примеры анализа различных объектов окружающей среды. Представлены варианты использования современных химических и физико-химических методов в анализе объектов окружающей среды. Данное пособие позволит студентам сформировать представление об устройствах, использующихся в пробоподготовке, о приборном парке отечественных и зарубежных производителей аналитического оборудования.

Пособие предназначено для студентов старших курсов химического факультета, изучающих специальные дисциплины. Предлагаемое пособие также будет интересно и полезно студентам биологического факультета, занимающимся изучением разделов мониторинга окружающей среды.

УДК 543.3(8)
ББК 24.46

- ©Лобачев А.Л., Лобачева И.В.,
Ревинская Е.В., 2005
© Самарский государственный
университет», 2005
© Изд-во «Самарский университет», 2005

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Пробоотбор	5
1.1. Отбор газообразной пробы.....	6
1.2. Отбор жидкой пробы.....	8
1.2.1. Отбор проб гомогенных жидкостей.....	8
1.2.2. Отбор проб гетерогенных жидкостей.....	10
1.3. Отбор пробы твердых веществ.....	10
2. Пробоподготовка твердых проб	12
2.1. Общие сведения.....	12
3. Устранение влияния мешающих компонентов	17
3.1. Маскирование.....	17
3.2. Разделение и концентрирование.....	18
3.2.1. Приемы концентрирования микропримесей.....	19
3.3. Комбинированные варианты экстракции. Определение фенола в питьевой воде.....	22
4. Пробоподготовка и определение загрязнителей объектов окружающей среды	26
Библиографический список	29

ВВЕДЕНИЕ

Современное экологическое состояние окружающей среды (ОС) требует пристального внимания и постоянного контроля со стороны химических служб предприятий энергетики, нефтеперерабатывающих комплексов, химкомбинатов, заводов по переработке вторсырья, металлургических заводов и мониторинговых служб.

Надежность и достоверность результатов экоаналитического контроля объектов окружающей среды в большой степени зависит от способа отбора, хранения проб и методов пробоподготовки. Пробоотбор, пробоподготовка являются неотъемлемой и важной частью всего химического анализа. Ошибки, связанные с неправильным отбором и хранением проб и пробоподготовкой, исправить практически невозможно.

Выбор места отбора регламентируется ведомственными инструкциями, а сам отбор проб объектов ОС, а также их пробоподготовка должны проводиться опытными, квалифицированными специалистами. Выбор метода отбора, способа хранения и подготовки проб объектов ОС определяется постановкой задачи, целью исследования, методом анализа.

В настоящем пособии рассмотрены некоторые способы отбора проб различного агрегатного состояния (вода, воздух, почва). Приведены примеры использования современных методов пробоотбора и пробоподготовки в анализе объектов окружающей среды.

1. ПРОБООТБОР

Анализируемое вещество может находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии. В зависимости от агрегатного состояния исследуемого объекта существуют различные способы отбора проб.

Для анализа отбирают пробу в определенном количестве, состав пробы должен строго соответствовать составу всего «объема» анализируемого вещества. Порядок отбора пробы и ее подготовка являются важными процедурами в химическом анализе, от них зависит правильность результатов самого анализа, поэтому существуют гостированные методики отбора проб, их консервирования и пробоподготовки. В случае газообразных или жидких веществ несложно отобрать пробу, отвечающую составу всего анализируемого вещества. Другое дело твердые вещества. Они, как правило, представляют собой разнородную смесь различных компонентов. Вследствие зернистого строения материала при отборе одной пробы тот или иной компонент может находиться в ней в избытке или, наоборот, в недостатке. Отбор пробы затруднен, если анализируемая проба (например, руда) составляет лишь небольшую часть объекта анализа либо отдельные компоненты пробы обладают различной плотностью.

Для проведения анализа берут среднюю пробу (представительную). Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта. Различают пробы: генеральную, лабораторную и анализируемую. Генеральная проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. По объему и весу это самая большая проба 1-50 кг, в случае руды – 0,5-5 тонн.

Лабораторную пробу получают путем сокращения генеральной, в пропорции 25:1. Данную пробу используют частично для предварительных испытаний, частично для возможных арбитражных анализов, и еще часть используют непосредственно для анализа. Для анализируемой пробы проводят несколько определений компонента (либо из отдельных навесок 10-100 мг, либо из отдельных аликвот, если вещество – жидкость).

Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т.е. проба должна быть представительной. Погрешность в отборе пробы часто определяет общую погрешность химического анализа.

Примеры:

1) об эффективности всей партии лекарственного препарата можно судить на основании данных анализа физиологически активного компонента в пробе из одной или нескольких таблеток;

2) чтобы оценить запасы ценного компонента в месторождении, достаточно проанализировать пробу массой 1-10 кг, которая отражает содержание этого компонента в генеральной пробе.

Способы отбора пробы и ее величина определяются физическими и химическими свойствами анализируемого объекта. Но существуют общие рекомендации (правила) при отборе пробы, которые учитывают:

- агрегатное состояние анализируемого объекта;
- неоднородность анализируемого материала и размер частиц (чем однороднее вещество, тем проще пробоотбор);
- требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта;
- возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени.

Способы отбора проб различны для газов, жидкостей и твердых веществ.

1.1. Отбор газообразной пробы

Поскольку газовые смеси достаточно однородны (неоднородность наблюдается на молекулярном уровне), то отбор пробы не представляет трудностей. Газовые пробы отбирают :

- в специальные газовые пипетки различного объема
- в баллоны (создавая в них избыточное давление);
- в стеклянные сосуды, пробки которых снабжены специальными устройствами – мешочек из инертного материала, не сорбирующего на своей поверхности анализируемое вещество, – позволяющими вытеснить газ при отборе пробы;
- в систему сообщающихся сосудов, предварительно заполненных раствором, практически не поглощающим анализируемую смесь.

Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, часто конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах.

По-разному отбирают пробу газа из замкнутой емкости и из потока. Если пробу отбирают в цехе предприятия, рабочем помещении (комната), то емкость считается замкнутой. Пробу газа (воздуха) отбирают в разных точках, в зависимости от задачи объемы газа либо смешивают, либо анализируют отдельно каждую пробу. При отборе пробы из потока газа используют метод продольных струй и метод поперечных сечений. Метод продольных струй применяют, когда состав газа вдоль потока не меняется. В этом случае поток делят на ряд струй вдоль потока и пробы газа отбирают в струях через одну. Если состав газа вдоль потока меняется, то пробы берут на определенных расстояниях (часто через специальные отверстия в трубах) вдоль потока. Пробы газа могут отбираться в разное время суток, анализироваться отдельно, либо пробы газов усредняют. Все зависит от графика работы предприятия, состояния атмосферы, температуры в помещении.

Одним из распространенных приемов отбора газовых проб с одновременным концентрированием определяемого загрязнителя является поглощение их жидкостью (абсорбция; см. 3.2). Для этих целей используются склянки с поглотительными растворами. Так, анализируемый воздух, содержащий органические загрязнители, пропускают через такую склянку с поглотительным раствором. Этот процесс называется барботаж. Техника барботажа пробы через поглотительный раствор хорошо отработана. Для этих целей используются различные аспираторы (например, аспираторы без таймера модели ОП-5100, ОП-240 и т.д. и аспираторы с программируемым автоматическим отбором проб воздуха). У применении барботажа есть недостаток – трудность определения сигнала растворителя от сигналов компонентов пробы. Известен еще один тип аспираторов – сильфонный (сосуд переменной емкости) АМ-5. Модель АМ-5 умещается в руке, его масса с чехлом составляет 380 гр.

Аспиратор сильфонный АМ-5 предназначен для просасывания исследуемой газовой смеси через трубки индикаторные (ТИ) при экспресс-определении содержания газовых компонентов с помощью индикаторных трубок в составе газоопределителей: ГХ-4, ГХПВ-1, ГХПВ-2, ГХ-Е, ГХ-ПВ, Инспектор-1.

Основные технические характеристики АМ-5

1. Объем всасываемого воздуха за один рабочий ход $400 \pm 5 \text{ см}^3$ или $400-500 \text{ см}^3$.
2. Объем всасываемого воздуха за 1 мин при сжатом сильфоне и заглушенном отверстии для подключения трубки, определяющий герметичность аспираторов – не более 3 см^3 .
3. Аспиратор по условиям эксплуатации соответствует исполнению (у категории 5 по ГОСТ 15150-69), но предназначен для работы при температурах от -10 до $+50$ °С.
4. Габаритные размеры насоса соответствуют следующим значениям:
 - длина – от $155-5,0$ до $155+5,0$ мм;
 - ширина – от $56-2,0$ до $56+2,0$ мм;
 - высота – от $90-5,0$ до $90+5,0$ мм.
5. Масса с чехлом – $0,38$ кг.
6. Полный средний срок службы насоса не менее 2600 ходов.

Кроме аспираторов для отбора газообразных проб используются ручные насосы-пробоотборники. Насосы-пробоотборники предназначены для прокачивания дозированного объема газовой среды через средства контроля газовой среды, применяемые совместно с насосом. Насос применяется совместно с индикаторными трубками в составе газоопределителя ГХК, индикаторными элементами и другими средствами контроля.

К современным пробоотборным устройствам можно отнести пробоотборные зонды. Зонды марки ЗП – ГХК – ПВ предназначены для отбора

проб промышленных газовых выбросов и воздушной среды с экспресс-анализом их состава с помощью индикаторных трубок. Зонд с помощью индикаторных трубок обеспечивает удобство выполнения экспресс-анализа без применения электропотребляющего оборудования непосредственно на обследуемом объекте, в цистернах и трубопроводах, газоходах, в различных труднодоступных местах.

1.2. Отбор жидкой пробы

Различают пробы жидкости гомогенные и гетерогенные, соответственно способы пробоотбора тоже различны. Рассмотрим отдельно случаи гомогенных и гетерогенных проб.

1.2.1. Отбор проб гомогенных жидкостей

Гомогенные пробы отличаются высокой степенью однородности, поэтому способы отбора пробы относительно просты (водные растворы). Гомогенные пробы отбирают, используя пипетки, бюретки и мерные колбы. Отбор пробы из общей емкости производят только после тщательного перемешивания. Перемешивание необходимо, т.к. в поверхностном слое жидкости могут протекать химические реакции, меняющие состав образца. Если перемешивание затруднено или невозможно (очень большой объем), то пробоотбор проводят на разной глубине и в разных местах объема. В зависимости от решаемой задачи, эти пробы либо перемешивают, либо анализируют отдельно.

Пробоотбор гомогенной жидкости можно осуществлять из потока через определенные интервалы времени и в определенных местах. Если проба отбирается на разной глубине, то используются специальные пробоотборные устройства – батометры. Основная часть батометра – цилиндр, емкостью 1-3 л, закрывающийся сверху и снизу крышками. После погружения в жидкость на необходимую глубину крышки цилиндра закрывают и пробу поднимают на поверхность.

Самая часто анализируемая гомогенная проба – вода: питьевая вода, сточные воды, пресные воды, поверхностные (речные, морские) воды, подземные воды, атмосферные осадки, талые воды.

Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах, водоемах:

- проба должна отражать условия и место ее отбора;
- отбор, хранение (если необходимо, транспортировка пробы) и работа с пробой должны производиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или свойствах воды;
- объем пробы должен быть достаточным и соответствовать чувствительности применяемой методики анализа.

Место для отбора пробы необходимо выбирать в соответствии с целями анализа, учитывая факторы, влияющие на состав пробы. При отборе поверхностных и подземных вод тщательно изучают и обследуют все воз-

возможные источники поступления стоков в водоем, а также выявляют возможные источники загрязнения. Место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного ознакомления с технологиями производства, схемой расположения цехов, канализации, назначением и работой отдельных элементов очистных сооружений.

Согласно используемой методике, может производиться разовый и серийный отбор проб. Разовый отбор – пробу берут 1 раз в определенном месте и рассматривают результаты одного анализа. Серийный отбор – производится в тех случаях, когда состав воды изменяется в зависимости от места и от времени отбора пробы (это связано с технологическим процессом, например, временем прохождения сточной воды через очистные сооружения).

Результаты анализа серийных проб обрабатываются статистически. Например, серийным отбором является «зональный отбор» проб воды с различной глубины по выбранному створу водоема. Другой вариант – отбор через определенные промежутки времени. Такой отбор проб позволяет контролировать изменение качества воды во времени или в зависимости от ее расхода.

Для анализа может быть использована либо простая, либо смешанная проба. Простую пробу получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Ее анализ дает сведения о составе воды в данный момент в данном месте.

Смешанную пробу получают, сливая простые, взятые в одном и том же месте через определенные промежутки времени или отобранные одновременно в различных местах объекта. Такая проба характеризует средний состав воды исследуемого объекта или средний состав за определенный отрезок времени (1 час, смену, день и т.д.). Смешанную пробу нельзя отбирать за период времени больше одних суток и нельзя использовать для определения тех компонентов и характеристик воды, которые легко изменятся во времени (содержание растворенных газов, pH и т.д.).

В случае, когда анализ воды проводится не сразу (не в тот же день), и пробу нужно хранить или транспортировать в лабораторию (стационарный пост), ее консервируют. Это обусловлено тем, что некоторые характеристики воды при хранении изменяются (температура, pH, содержание различных газов, некоторые вещества могут выпадать в осадок, другие, наоборот, растворяться и т.д.). В неконсервированной пробе могут также протекать различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов. Универсального консервирующего компонента нет! При проведении полного анализа воды пробу отбирают в несколько емкостей, в них добавляют различные консервирующие вещества. Так, например, для определения всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина в качестве консерванта используют H_2SO_4 , при определении взвешенных частиц и сухого остатка к пробе воды добавляют хлороформ, для определения фенолов пробы воды обязательно подщелачивают и т.д.

Весьма затруднительным является консервирование проб сточных вод, особенно при наличии в них нерастворимых веществ. Консервирование сточных вод химическими реагентами проводят лишь в тех случаях, когда консервирующий реагент не мешает определению компонентов воды и/или невозможно провести определение состава воды сразу после отбора проб.

1.2.2. Отбор проб гетерогенных жидкостей

Пробу отбирают не только по объему, но и по массе. Чтобы отобрать пробу, в одних случаях смесь гомогенизируют, в других, наоборот, достигают полного расслоения. Гомогенизировать смесь можно, изменяя температуру, либо с помощью вибрации. Если процесс гомогенизации затруднен, смесь расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя при этом специальные пробоотборники с большим числом забирающих камер. Таким образом, например, отбирают различные фракции нефтепродуктов на предприятиях нефтепереработки. Обычно пробу берут после отстаивания смеси жидкостей в чанах или цистернах.

Таким образом, в зависимости от природы жидкости и решаемой задачи, при анализе может меняться способ и время отбора пробы, ее размер и т.д.

1.3. Отбор пробы твердых веществ

Так как проба должна быть представительной, то ее размер (объем, масса) должен в первую очередь обеспечивать представительность. Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью материала, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа. Объектом анализа может быть железная руда, анализируемая на содержание в ней металлов, почва, каменный уголь, минералы, стекло, керамика и т.д.

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны, поскольку твердые вещества могут находиться в виде целого (слиток, стержни, прутья) или сыпучего продукта. Если ведется пробоотбор от целого твердого объекта, то нужно иметь в виду, что он может быть неоднороден. Так, при затвердевании чугуна его примеси оттесняются внутрь; неравномерно распределяются сера, углерод и фосфор в слитках стали. Процесс расслаивания в слитках металлов называется *ликвацией*. Поэтому при взятии пробы с образца сплава металла, слитка его либо дробят (если он хрупкий), либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка, получая стружку.

При отборе пробы сыпучих продуктов всю массу объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости, на разной глубине. В пробе сыпучего продукта обязательно должны быть представлены частицы разного размера, чтобы полнее отразить состав всего образца.

После отбора генеральной или лабораторной пробы твердого вещества проводят *гомогенизацию* пробы. Гомогенизация включает в себя процессы дробления и просеивания. Пробы, содержащие крупные частицы,

разбивают в дробильных аппаратах и мельницах различного типа, более мелкие куски измельчают в шаровых мельницах и ступках. Для тонкого измельчения используют фарфоровые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала. В процессе измельчения периодически делают крупные и мелкие частицы, просеивая их через сита. Крупные частицы растирают отдельно. Все это делается, чтобы избежать потерь в виде образующихся мельчайших частиц (пыли), т.к. мягкие материалы измельчаются быстрее, чем твердые.

После измельчения и просеивания пробу усредняют, т.е. перемешивают и сокращают. Перемешивание проводят механически, а сокращение проводят различными способами (например, квартование, метод конуса и кольца и т.д.). Это многостадийный процесс, включающий повторное перемешивание и деление.

В процессе отбора и хранения (при необходимости) пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все эти детали приводят к увеличению общей погрешности анализа. Например, потери в виде пыли при измельчении твердых образцов горных пород могут составлять до 3 % массы объекта. Эти потери можно в заметной степени уменьшить просеиванием пробы при измельчении. Другой возможный источник ошибок при отборе и хранении пробы -- потеря летучих компонентов, которая происходит вследствие изменения температуры при хранении, либо в процессе измельчения твердых образцов. Так, при измельчении горных пород, руд, минералов происходят потери таких летучих компонентов, как вода, ртуть, сера, таллий. Большими могут быть потери определяемого компонента вследствие адсорбции, которая происходит на поверхности емкостей для отбора и хранения пробы.

В процессе отбора пробы (особенно стадии измельчения) в массе образца могут проходить химические реакции, ведущие к изменению состава анализируемого вещества. Как правило, это взаимодействие с компонентами атмосферы, окислительно-восстановительные реакции. Изменение состава образца может также происходить из-за загрязнения компонентами, поступающими из материала пробоотборников, дробилок, мельниц, емкостей для хранения проб. Особенно влияет на результат анализа этот тип загрязнений при определении следовых количеств компонентов. Поэтому во избежание погрешностей в определениях рекомендуют использовать ступки из особо твердых материалов (агат, кварц), а хранение проб производить в посуде из особого стекла или полиэтилена.

Таким образом, учитывая источники возможных потерь и загрязнений при отборе пробы, следует строго регламентировать методику пробоотбора, число и последовательность операций измельчения и просеивания, температурный режим, время растирания и контакта с атмосферой, материал пробоотборников и измельчающих устройств, способы очистки и т.д.

2. ПРОБОПОДГОТОВКА ТВЕРДЫХ ПРОБ

2.1. Общие сведения

Пробоподготовка – это одна из основных стадий анализа. Процесс пробоподготовки включает следующие основные этапы:

- 1) высушивание;
- 2) разложение (чаще всего с переводением пробы в раствор);
- 3) устранение влияния мешающих компонентов;
- 4) концентрирование.

В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут использоваться различные модификации и комбинации этих стадий.

Если пробоподготовка проведена неправильно, то дальнейшее определение состава пробы теряет всякий смысл. Поскольку ошибки, допущенные на стадии пробоподготовки, влекут за собой значительную погрешность в определении, то по возможности нужно стремиться обойтись без нее (если позволяет уровень аналитических приборов).

Высушивание. Анализируемый образец может содержать некоторое количество воды. Это может быть химически *несвязанная* вода, например, адсорбированная на поверхности твердого вещества, сорбированная целями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок), окклюдирующая полостями минералов руд, горных пород. Такая вода присутствует в пробе как загрязнение из атмосферы или раствора, в котором формировалось анализируемое вещество.

Количество воды может меняться в зависимости от температуры и влажности среды, способа отбора и хранения пробы, приемов и степени измельчения пробы твердого вещества, времени и способа ее хранения и т.д. Например, уголь растительного и животного происхождения содержит до 20 % (массовых) воды.

Анализируемый объект может также содержать химически связанную воду, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Часть химически связанной воды может теряться на стадии пробоотбора и хранения пробы. Например, при измельчении $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вследствие разогрева пробы при растирании содержание H_2O уменьшается от 20 до 5 %.

Для правильного установления состава образца и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образца, высушить его до постоянной массы, либо определить содержание воды, и пересчитать результат анализа на постоянную массу. Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при относительно высокой температуре (105-120 °С).

Получить воздушно-сухую массу образца можно лишь для таких негигроскопических веществ, как металлы, сплавы, некоторые виды сте-

кол и минералов. В отдельных случаях пробы высушивают в эксикаторах над водопоглощающими веществами (хлорид кальция, фосфорный ангидрид). Иногда при сушке сложных объектов (пищевые продукты, растения, ряд геологических образцов и т.п.) используют вакуумную сушку или микроволновое излучение, что сокращает время сушки от часов до минут.

Содержание определяемого компонента рассчитывают исходя из навески высушенного при определенных условиях образца. Если необходимо установить состав отобранного для анализа материала, то следует определить массу, потерянную при высушивании.

Переведение пробы в раствор. Разложение образцов

Существуют методы анализа, в которых используют анализируемые пробы без предварительного разложения: в виде гомогенных образцов, порошков, таблеток, полученных прессованием. К таким методам относятся некоторые спектроскопические (ИК-спектрометрия для порошков не содержащих H_2O) или ядерно-физические.

В большинстве методов анализа требуется предварительное переведение определяемого компонента в раствор. В основе современных методов пробоподготовки лежит использование излучений различного типа (ультразвукового, микроволнового и т.п.), повышенных температуры и давления, катализа, использование высокоактивных реагентов. Для того чтобы правильно выбрать способ разложения пробы и переведения ее в раствор, следует учитывать некоторые факторы. Прежде всего обращают внимание на неорганическую или органическую природу основы (матрицы) объекта, химический состав образца, химические свойства определяемого компонента.

Способ разложения пробы и переведения ее в раствор определяется также целью анализа. Например, по-разному проводят пробоподготовку при элементном и функциональном анализе органических соединений.

Еще один значительный фактор – это выбор метода анализа. Например, пробоподготовка при определении органических соединений в биологических объектах методом хроматографии и спектрофотометрией значительно различается.

Способы разложения пробы делят на «сухие» и «мокрые». К «сухим» методам относят термическое разложение, сплавление, спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); к «мокрым» – растворение анализируемой пробы в различных растворителях (в основном в кислотах и их смесях), либо в воде.

Выбрав способ разложения пробы, необходимо оценить источники всех возможных погрешностей на этой стадии анализа. Наиболее типичные ошибки обусловлены потерей летучих компонентов при использовании высоких температур; загрязнением из материалов посуды и приспособлений для разложения пробы; наличием мешающих проведению анали-

за примесей в реактивах и растворителях, используемых при разложении образцов.

Довольно часто используется «мокрый» способ разложения пробы. В этом случае тщательно подбирают растворитель. Он должен растворять пробу быстро в достаточно мягких условиях и не мешать на следующих стадиях анализа.

Наиболее распространенный и один из лучших растворителей – это вода. В воде легко растворяются многие неорганические соли и некоторые органические соединения (низшие и многоатомные спирты, аминокислоты, мочевины, гидрохлориды аминов, соли щелочных металлов органических кислот). Используется также смесь воды с другими соединениями. Например, в воду добавляют немного кислоты, чтобы предотвратить гидролиз солей, для растворения органических веществ в воду добавляют смешивающийся с ней органический растворитель ($H_2O + \text{этанол}$).

Для растворения органических соединений применяют органические растворители, такие как спирты, кетоны (ацетон), CCl_4 , $CHCl_3$ – хлороформ, дихлорэтан и т.д.

Для растворения полимерных материалов разного типа используют метилизобутилкетон, циклогексанон, метанол, а также диметилацетамид, диметилформамид.

При «мокрой» способе разложения пробы часто применяют различные кислоты и их смеси при нагревании. Используют H_2SO_4 , HNO_3 , HF , H_3PO_4 , иногда к кислотам добавляют H_2O_2 или органические оксикислоты. Кислоты легко удаляются из сферы реакции при обычном нагревании, однако, при их использовании может частично раствориться материал посуды, это является одним из источников загрязнения при растворении пробы. Другим источником загрязнений являются примеси в самих кислотах (недостаточная степень очистки). По этой причине при растворении пробы используют кислоты высокой степени очистки и подбирают посуду из соответствующего материала.

«Сухой» способ разложения пробы используют тогда, когда «мокрый» не подходит, т.е. его результаты являются неудовлетворительными. Выбор метода пробоподготовки определяется задачей анализа и природой объекта.

«Сухой» способ применяется в анализе значительно реже, он менее предпочтителен, чем растворение в кислотах, т.к. возрастает величина и вероятность погрешностей. Недостатки «сухого» способа следующие:

- высокая температура обработки образца влечет за собой высокие потери летучих веществ и частичное разрушение материала посуды, а следовательно, загрязнение пробы;

– источником ошибок служит также большой избыток разлагающихся агентов, что влечет дальнейшее загрязнение анализируемого материала.

Вариантами «сухого» способа разложения пробы являются термическое разложение, сплавление, спекание.

Термическое разложение пробы происходит при нагревании и сопровождается переходом образца в газообразную фазу. При разложении анализируемого вещества образуются промежуточные и конечные продукты, которые характеризуют состав и структуру исходного соединения и могут быть использованы для определения его качественного и количественного состава. Существует два способа термического разложения – *пиролиз* и *сухое озоление*.

Пиролиз – термическое разложение в отсутствие веществ, реагирующих с компонентами анализируемой смеси. Пиролиз проводят в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме. Осуществляют пиролиз различными способами: прокалывают пробу в тигле или небольшой лодочке в печи; наносят образец на металлическую проволоку или спираль и нагревают их до нужной температуры; помещают вещество в вакуумированную или заполненную инертным газом стеклянную или кварцевую трубку и нагревают ее до необходимой температуры.

Кроме этого применяют термическое разложение при облучении лазером или потоком электронов высокой энергии и нагревание смеси с ферромагнитным материалом (например, Fe порошек) в высокочастотном поле. Пиролиз чаще всего используют при анализе органических соединений, особенно полимеров. Для разложения неорганических веществ пиролиз используют редко. Газообразные продукты пиролиза обычно поглощают твердыми сорбентами, а затем их состав определяют методами ГХ, УФ и ИК – спектроскопии и масс-спектрометрии.

Сухое озоление – термическое разложение в присутствии веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Например, в качестве окислителя часто используют кислород. Сожжение в кислороде применяют в основном при анализе органических соединений, металлов, сульфидов. В зависимости от природы анализируемого вещества и от целей анализа озоление можно проводить в открытых и закрытых сосудах, в потоке кислорода или воздуха. Простейший метод разложения проб с окислением – прокалывание на воздухе в открытых чашках или тиглях при 500–600 °С. Такой способ используют при определении неорганических компонентов в составе органических материалов, например, примесей металлов в биомассах и пищевых продуктах.

При озолении иногда в пробу вводят катализаторы, ускоряющие окисление. В качестве катализаторов используют Pt, Pd, Ni или V₂O₅. При этом не только ускоряется окисление, но и предотвращается потеря компонентов пробы.

Окисление можно проводить в закрытых стеклянных или кварцевых сосудах как при нормальном давлении, так и при повышенном. Такой способ озолоения помогает окислению проходить быстрее и полнее.

Реже проводят термическое разложение проб с использованием восстановления водородом и аммиаком.

Сплавление. Этот метод разложения пробы сухим путем чаще всего используют при анализе неорганических веществ. При сплавлении тонко измельченный образец перемешивают с 8-10-кратным избытком реагента (плавня) и нагревают до 300-1000 °С до получения прозрачного перла.

Время плавления колеблется от минут до часов, в зависимости от природы разлагаемого образца. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах.

При сплавлении используют щелочные, кислые, окислительные плавни. Щелочные плавни – карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов. Кислые плавни – пиросульфат калия, гидросульфат калия, V_2O_5 . При этом в плавне образуются сульфаты и бораты соответствующих металлов.

В качестве окислительных плавней используют щелочные плавни (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, $NaOH$ и др.) с добавкой окисляющих веществ (KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$). Наиболее активный окислительный плавление – Na_2O_2 (пероксид натрия), сплавление с которым проводят только тогда, когда сплавление с другими плавнями не дает результатов.

Спекание. Нагревание пробы при высоких температурах с подходящим твердым реагентом в отдельных случаях приводит к спеканию (т.е. образование расплава не происходит). Спекание – сложный, не до конца изученный процесс. Спекание, предположительно, основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на процессах диффузии и реакциях обмена. В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще, способствует уменьшению загрязнений. Спекание обычно проводят со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция, цинка. Спекание используют при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

3. УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕШАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Довольно часто при выполнении химического анализа используемый метод определения нужных компонентов не обеспечивает надежных результатов без предварительного устранения влияния мешающих компонентов. Причем мешающим компонентом может быть и сама «матрица», т.е. основа образца. Устранить подобную ситуацию можно двумя способами: маскированием, либо, когда маскирование осуществить не удастся, используют разделение веществ (или концентрирование микрокомпонентов).

3.1. Маскирование

Маскирование – это перевод мешающих компонентов в такую форму, в которой они уже не оказывают мешающего влияния. Маскирование можно проводить непосредственно в анализируемой системе, причем мешающие компоненты остаются внутри системы, например, в том же растворе. При этом не происходит образования новой фазы. В этом и состоит основное преимущество маскирования перед разделением. Различают два вида маскирования: термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное).

При *термодинамическом* маскировании создают условия, которые понижают условную константу мешающей реакции до такой степени, что реакция практически не идет.

Кинетическое маскирование основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом.

В химическом анализе используют следующие маскирующие вещества: комплексоны, оксикислоты (винная, лимонная, малоновая, салициловая), полифосфаты, способные к образованию комплексов со шестичленной хелатной структурой (пиро- и триполифосфаты натрия); полиамины; глицерин; тиомочевина; галогенид-, цианид-, тиосульфат- ионы; аммиак, а также смеси веществ (например, KI в смеси с NH₃ при комплексонометрическом титровании Cu(II) в присутствии Hg(II)).

Кроме маскирования в анализе иногда используют *демаскирование* – перевод замаскированного вещества в форму, способную вступать в реакции, обычно свойственные ему. Это достигается путем протонирования маскирующего соединения (если оно является слабым основанием), необратимым разрушением или удалением (например, при нагревании), изменением степени окисления, связыванием в более прочное соединение.

Демаскирование можно достигнуть также окислением маскирующего соединения (например, окисление ЭДТА) или изменением степени окисления маскирующего вещества ($Fe^{1+} \leftrightarrow Fe^{2+}$).

3.2. *Разделение и концентрирование*

Разделение – процесс, в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – процесс, в результате которого повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

При разделении концентрации компоненты могут быть близки друг к другу, но могут и отличаться. Концентрирование проводят в том случае, когда концентрации компонентов резко отличаются.

Различают абсолютное и относительное концентрирование, а также групповое и индивидуальное разделение и концентрирование.

При *абсолютном концентрировании* – вещества, которые присутствуют в малом количестве (уровень микропримесей, следовые количества), собирают в небольшом объеме.

При *относительном концентрировании* – вещества, присутствующие в незначительном количестве, отделяют от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышается. Относительное концентрирование можно рассматривать как разделение, но при концентрировании исходные концентрации компонентов резко различаются. Пример абсолютного концентрирования – упаривание воды (если идет анализ воды), упаривание органических растворителей, растворов минеральных солей, т.е. упаривание матрицы. Конечная цель относительного концентрирования – замена матрицы, которая затрудняет анализ.

Групповое концентрирование и разделение (выделение)

При использовании многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, масс-спектрометрия) проводят *групповое* разделение и концентрирование. Это означает, что за один прием (за один цикл) отделяют несколько компонентов. При индивидуальном – из образца выделяют один компонент или последовательно (по одному) несколько компонентов. Индивидуальное выделение компонента используют когда в качестве методов определения выступают фотометрия, атомная абсорбция, флуориметрия и т.п.

Разделение и концентрирование имеют много общего и в теории, и в практике (технике исполнения, т.к. методы решения задач одни и те же).

Но в каждом конкретном случае используют комбинированные приемы разделения и концентрирования, различные модификации методик, позволяющие улучшить способы получения, увеличения количества определяемого вещества и измерения аналитического сигнала. Так, для разделения и концентрирования применяют методы экстракции, соосаждения, хроматографии и прочие. Хроматографию используют главным образом при разделении сложных смесей на составляющие, соосаждение – при кон-

центрировании. Предпочтительными являются методы, основанные на распределении вещества между двумя фазами: жидкость – жидкость, жидкость – газ, жидкость – твердое тело, твердое тело – газ. Существуют методы, основанные на разделении веществ в одной фазе, например, электродиализ, электрофорез, диффузионные и термодиффузионные методы. Для каждой сферы приложения химического анализа имеется свой выбор методов разделения и концентрирования. В нефтехимии – в основном хроматографические методы, в токсикологической химии – экстракция и хроматография, в электронной промышленности – дистилляция и экстракция.

3.2.1. Приемы концентрирования микропримесей

При определении микропримесей загрязнителей в объектах окружающей среды проводят их предварительное концентрирование, используя процессы экстракции, сорбции и хемосорбции.

Сорбция – это процесс перехода вещества из газа или жидкости в твердую фазу. Хемосорбция – процесс разделения, основанный на образовании химической связи между адсорбентом и сорбатом (ионное взаимодействие, донорно-акцепторная или ковалентная связь).

Жидкостная экстракция – экстракция органическими растворителями. При этом используется либо один растворитель, либо смесь нескольких. Метод надежен и прост, но имеет некоторые недостатки:

- наличие примесей в самом растворителе;
- токсичность растворителей;
- процесс экстрагирования занимает много времени;
- разделение водной и органической фазы часто затруднено образованием устойчивой эмульсии (особенно при ручной экстракции) на границе фаз. Выбор экстрагента проводится в соответствии со следующими требованиями:

- экстрагент должен отличаться малой растворимостью в воде;
- желательно, чтобы экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения;
- плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора;
- экстрагент не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора;
- экстрагент должен легко регенерироваться.

При выборе экстрагента пользуются справочными данными по коэффициентам распределения, по растворимости веществ в воде и в органических растворителях.

В последнее время в процессе пробоподготовки широко используется метод *твердофазной экстракции* (ТФЭ). Он основан на разделении и концентрировании в результате сорбционных или ионообменных процессов. Этот метод пригоден для извлечения из воды соединений как малой и

средней, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик используемого сорбента).

Пробы воды большого объема могут быть обработаны с использованием малых количеств твердой фазы, что в свою очередь требует небольшого расхода растворителя для последующей десорбции сконцентрированных на патроне соединений.

Отпадает необходимость в выпаривании и существенно понижается риск загрязнения образца. Метод ТФЭ является более экспрессным по сравнению с классическими методами разделения и концентрирования.

В зависимости от объема пробы и характера анализируемого вещества процесс может быть проведен на картридже (патроне, заполненном сорбентом), либо на мембранных дисках. Применение высокоэффективных картриджей позволяет достичь полного выделения большого числа загрязнителей. Особенно удачным является применение метода ТФЭ для выделения и концентрирования полярных веществ. Загрязнители улавливают и предварительно концентрируют на крупносетчатых пористых синтетических сорбентах, называемых смолами (амберлит – ХАД), которые затем высушивают, промывают дихлорэтаном, а полученный элюат используют для анализа.

Особое внимание при проведении концентрирования следует уделять выбору адсорбентов. Был исследован широкий круг адсорбентов: полисорб-1, полисорб-2, тенакс-СС, силахромы исходные и модифицированные, углеродные сорбенты – карбопаки, графитированные термические сажи и микропористые угли. Из всего этого многообразия предпочтение отдается графитированным термическим сажам. Специалисты кафедры адсорбции и хроматографии МГУ предложили методику повышения механической прочности саж путем отложения на их поверхности пироуглерода, что позволило разработать на основе технического углерода марок ТГ-10 и ТГ-100 адсорбентов карбохром-В и карбохром-С. Полученные адсорбенты аналогичны по адсорбционным и хроматографическим характеристикам графитированным термическим сажам Стирлинг ГТ (фирма Cabot, США) и карбопакам А, В и С (фирма Supelco). Преимуществом карбохрома В и С является большая механическая прочность и гидрофобность (они более гидрофобны, чем тенакс). Рекомендовано для концентрирования труднелетучих соединений использовать карбохром-В, среднелетучих – карбохром-С.

Еще одним методом выделения и одновременного концентрирования является *продувка с последующим улавливанием*. Метод используют в основном для анализа неполярных летучих соединений перед их хроматографическим определением. Как происходит процесс? Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливают на адсорбентах типа TENAX или активированный уголь и (или) конденсируют в криогенной ловушке. Ловушка с адсор-

бентом встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревательным устройством, которое обеспечивает десорбцию сконцентрированных веществ. Эта методика имеет существенные достоинства, поскольку позволяет выделить «чистую» пробу из грязной воды. Это устройство называется «стриппинг»-устройство, от английского strip [strip] – обдирать, раздевать. Его легко монтируют на ГХ хроматографе с подключенными последовательно детекторами ЭЗД, ПИД, ФИД. В питьевой воде загрязнители таким методом определяются при очень низких концентрациях порядка мкг/л, нг/л.

Метод *парофазного анализа* применяют при определении летучих веществ в жидких и твердых образцах. Парофазный анализ применяют в двух вариантах: 1) статический, 2) динамический.

Статический вариант. Пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Когда установится равновесие между газовой и жидкой фазой, то анализ полученной газовой фазы проводят методом ГХ с использованием насадочных и капиллярных колонок.

Для увеличения чувствительности применяют *динамический вариант* (более чувствительный метод парофазного анализа). В этом случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с пробой инертным газом. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте (например, TENAX) или улавливают в криогенной ловушке и после десорбции хроматографируют.

Статический вариант парофазного анализа позволяет определять летучие примеси на уровне мкг/мл, динамический вариант -- на уровне мкг/л.

При определении органических загрязнителей в воздушной среде довольно часто необходимо проводить анализ на уровне ПДК (предельно допустимая концентрация среднесуточная). В этом случае отбор пробы совмещают с концентрированием определяемых компонентов. Накопление компонентов на месте отбора пробы можно проводить:

- вымораживанием (при этом ловушка охлаждается, например, твердым CO_2 , жидким азотом и т.д., а через нее пропускают определенный объем пробы);
- адсорбцией (отделяя примеси или концентрируя их на патроне с адсорбентом);
- абсорбцией (поглощая отдельные компоненты или всю анализируемую смесь специально подобранной жидкостью).

Выбор варианта накопления компонентов пробы будет определяться их концентрацией и особенностями использующегося в дальнейшем метода анализа.

Процесс накопления компонентов может быть совмещен с его обнаружением. Например, при использовании индикаторных трубок возможно одновременное накопление и обнаружение таких вредных веществ, как

H_2S , SO_2 , HCN и ртуть на уровне ПДК р.з. (предельно допустимая концентрация рабочей зоны). При наличии в пробе воздуха этих веществ при концентрациях равных ПДК р.з. или превышающих их наблюдается появление у трубки окраски.

Основные проблемы, возникающие при анализе органических загрязнителей воздушных сред, связаны с их низкой концентрацией и постоянно ужесточающимися значениями нормируемых показателей. Существенно облегчает анализ воздуха на содержание органических примесей автоматическая термодесорбционная система АДТ-400 (США). С ее использованием возможна реализация следующих способов отбора проб воздуха и одновременного концентрирования загрязнителей:

- прокачивание воздуха через сорбент, помещенный в трубку (предусмотрен непрерывный отбор проб воздуха на 22 сорбционные трубки);
- пассивный мониторинг (без прокачивания воздуха через сорбционную трубку);
- сбор воздуха в специальные пассивированные канистры. Их использование обеспечивает представительность проб воздуха;
- подача воздуха и анализ on-line (с использованием канистр или без них) с получением непрерывной информации о загрязнении воздуха и мониторинга атмосферы на наличие органических соединений $C_2 - C_{10}$, «предвестников озона». Анализируемый воздух с помощью насоса продувается непосредственно через электрически охлаждаемую ловушку АДТ-400.

Ловушка позволяет работать с образцами, содержащими значительное количество влаги, перед десорбцией с образца проводится автоматическая проверка герметичности сорбционной трубки и охлаждаемой ловушки, а также наличия газа-носителя в системе. Система достаточно проста в управлении, совместима с любым газовым хроматографом и позволяет проводить автоматически анализ 50 образцов (начиная от десорбции летучих компонентов из образца и кончая распечаткой полученных результатов).

3.3. Комбинированные варианты экстракции.

Определение фенола в питьевой воде

Рассмотрим один из комбинированных вариантов экстракции на конкретном примере – определение фенола в водах. Среди загрязняющих водоемы токсических веществ первое место по распространенности занимают яды фенольной группы. Фенолы – многочисленный класс соединений, содержащих гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим ядром. Фенольные производные содержатся в сточных водах химической, нефтяной, газовой, фармацевтической, текстильной, деревообрабатывающей, лакокрасочной, кожевенной промышленности. Содержание фенолов в сточных и природных водах, в воздухе промышленных

предприятий строго контролируется. И одной из самых часто встречающихся задач полевого анализа является определение фенола и его производных в водах и воздухе.

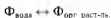
ПДК фенола в воздухе составляет $0,003 \text{ мг/м}^3$, в водоемах – $0,001-0,004 \text{ мг/л}$. Такие низкие значения ПДК объясняются тем, что фенол по запаху и вкусу обнаруживается в питьевой воде уже на уровне от $0,01$ до $0,1 \text{ мг/л}$.

Вредное действие фенола заключается в его непосредственной токсичности и в нарушении кислородного режима водоемов. Фенолы, окисляясь, потребляют большое количество растворенного в воде кислорода. Фенольные сточные воды подлежат обязательной очистке с последующим контролем содержания фенолов.

Поскольку непосредственное определение фенолов в водах на уровне ПДК невозможно, любая аналитическая схема предполагает наличие стадии концентрирования. Техника концентрирования, используемая в определении фенола, определяется его концентрацией в водах.

Чаще всего концентрирование проводят экстракционными и сорбционными методами в зависимости от поставленной задачи.

Экстракция органическими растворителями является одним из наиболее распространенных методов для определения малолетучих веществ. Процесс экстракции фенола органическими растворителями можно описать следующей схемой:



Константы распределения фенола между органической и водной фазами описывается уравнением:

$$K = [\Phi_{\text{орг. раст-ль}}] / [\Phi_{\text{вода}}]$$

Одним из способов повышения эффективности экстракции является процесс высаливания, т.е. введение в раствор больших количеств нейтральных солей. При этом растворимость фенола в водной фазе существенно понижается, а растворимость в органической фазе не изменяется. Вследствие этого коэффициент распределения в присутствии высаливателя возрастает.

Другим способом повышения эффективности процесса экстракции является использование смесей растворителей. Применение смесей растворителей в ряде случаев приводит к заметному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с суммой коэффициентов для отдельных компонентов смешанного экстрагента.

Основной недостаток метода экстракции – необходимость введения постороннего растворителя в анализируемую систему. Это иногда затрудняет проведение газохроматографического определения и выполнение по-

ставленной задачи. В таких случаях заранее предусматривают такой выбор растворителя, который предполагает последующее разделение его с анализируемыми веществами. Выбор растворителя для проведения экстракции осуществляется так, чтобы его пик на хроматограмме выходил либо раньше первого пика компонентов смеси, либо позже всех пиков компонентов. Особое неудобство создают примеси, содержащиеся в используемом растворителе. Следовательно, чтобы получить надежные результаты анализа, нужно применять наиболее чистый растворитель или подвергать чистке растворитель сомнительной чистоты. Среди известных способов концентрирования органических соединений наиболее перспективным является экстракция неводными растворителями. Степень извлечения фенола из водной пробы зависит от коэффициента распределения в экстракционной системе.

Для извлечения фенолов из водно-солевых растворов используют различные гидрофильные растворители: спирты (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2), кетоны (МЭК, бутилметилкетон, циклогексанон) и другие. Последующее определение может быть также фотометрическим или потенциометрическим. Также для экстракции фенола используют хлороформ, эфиры H_3PO_4 , триоктиламиноксид. Определения фенола можно проводить экстракционно-хроматографическим методом. Экстракция из воды проводится в динамических условиях (10 мл/мин) амилацетатом, нанесенным на полисорб-1, рекстракция – 5 % раствором NaCl при pH=12,5-13; степень извлечения фенолов 95-97 %. Предел обнаружения при фотометрическом определении составляет 1 мкг/л.; время анализа – 1,5ч.

Сорбционные методы концентрирования включают абсорбцию, адсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Абсорбция – сорбция в объеме жидкости или твердого тела.

Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности адсорбента.

Чаще всего применяют адсорбционные методы, пригодные для концентрирования следов органических соединений из растворов. При использовании адсорбционных методов степень извлечения прежде всего зависит от типа сорбента, температуры, особенностей кинетики процесса, массопередачи. Важно выполнить требование обратимости процесса сорбции-десорбции. Большим достоинством адсорбционных методов перед экстракцией является возможность использования больших объемов проб, что понижает порог определяемых концентраций и повышает точность определения. Традиционно для адсорбции фенолов из воды используют активированный уголь, который обеспечивает практически полное их выделение из воды, но поиск новых сорбентов продолжается, т.к. сорбция и десорбция фенолов с помощью угля слишком длительны.

В некоторых работах описано использование для адсорбции фенолов из водных растворов волокнистых сорбентов – углеродного сырья на осно-

ве полиакрилонитрила, содержащего аминогруппы разной степени замещения. Предел обнаружения при фотометрическом определении ~ 0,01 мг/л.

Японские ученые для определения фенолов на уровне нг/л проводят последовательно следующие операции: сорбционное извлечение на патронах SP-207 SDBE (1,2-1,6 см) при скорости подачи пробы 100 мл/мин, элюирование метанолом, очистку концентрата на анионите, ацетилирование в водно-щелочной среде, экстракционное извлечение деривата и его анализ методом ГХ с детекторами ПИД и МС. Степень извлечения фенолов составляет 60-100 %, предел обнаружения 0,2 нг/л при V=20л.

Известна методика определения 27 фенолов в водных пробах, основанная на их предварительном выделении из воды на модифицированном силикагеле С с последующим определением методом ГХ на капиллярной колонке с разными детекторами. Уровень определения по этой методике составил 1-0,1 мкг/л. Обычно для обнаружения систематической ошибки необходимо знать истинное содержание определяемого вещества в исследуемой пробе. Систематическая ошибка оказывает постоянное воздействие на результаты всех определений. Ошибку определения дают оба метода – и экстракционный, и сорбционный.

Для извлечения фенола из водного раствора использовался активированный уголь марки БАУ (березовый). В анализируемую пробу воды помещался активированный уголь. Проба в течении 10 мин встряхивалась для того, чтобы произошла сорбция фенола (режим статический), а затем уголь отфильтровывался. Далее уголь с адсорбированным фенолом помещался в аппарат Сокслета и проводилась реэкстракция фенола с поверхности угля хлороформом в течение 50 часов. Экстрагент – хлороформ – удаляли барботированием воздуха, добавляли 2 мл дистиллированной воды и в таком виде пробу вводили в хроматограф «Цвет-560» (колонка 2000x2 мм с 10 % ПМС-1000 на диатоне С).

После этого был разработан комбинированный вариант экстракции. Суть его заключается в следующем. Из 5 л водопроводной воды проводили твердофазную экстракцию фенола на активированном угле. Отфильтрованный уголь обрабатывали хлороформом в аппарате Сокслета. Далее проводили спектрофотометрическое определение, основанное на реакции фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой. При взаимодействии образовавшейся соли диазония с фенолом получается азосоединение, интенсивно окрашивающее раствор.

4. ПРОБОПОДГОТОВКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Стадия пробоподготовки является решающей для получения достоверных аналитических результатов, вне зависимости от применяемого метода исследования. Так, сточные воды нефтеперерабатывающих заводов представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую микроколичества различных элементов: металлов, неметаллов, нерастворимых органических и неорганических солей, органические соединения типа фенолов.

Сложность анализа подобных сточных вод связана с необходимостью определения большого количества металлов – свинец, железо, ванадий, медь, ртуть при массовой концентрации 10^{-7} - 10^{-9} % – в присутствии разнообразных примесей.

До настоящего времени анализ сточных вод НПЗ в основном проводят с применением малочувствительных химических методов и лишь для определения содержания металлов применяют спектральные методы.

Для определения состава сточных вод НПЗ используют также вольтамперометрический метод с применением ртутного каплюющего и стеклоуглеродного электродов для одновременного качественного и количественного определения микроколичеств ряда тяжелых металлов из одной пробы.

Одним из наиболее распространенных способов выделения металлов является обработка пробы воды минеральными кислотами. Например, для определения меди и свинца пробу сточной воды упаривают со смесью кислот, затем медь и свинец экстрагируют бензолом в виде комплексов с N-цинкаменофенилгидроксиламином и определяют полярографически в органической фазе. Определение свинца в сточной воде осуществляют также обработкой пробы хлористоводородной кислотой или путем выпаривания пробы под инфракрасной лампой с последующим добавлением 2 мл пергидроля и упариванием досуха. При определении мышьяка пробу обрабатывают в среде 0.05M раствора серной кислоты. Для определения бромидов в сточных водах нефтяных месторождений используется способ обработки воды гипохлоритом.

При определении фосфорорганических пестицидов (ФОП) в биологических объектах наиболее сложной является стадия пробоподготовки, особенно при анализе объектов животного происхождения. ФОП извлекаются из измельченного объекта хлороформом. Хлороформенный раствор упаривается при температуре не выше 40°C . Остаток переносится в колбу смесью этилового спирта, ацетона и воды. Смесью охлаждается и фильтруется. Фильтрат разбавляется водой и экстрагируется хлороформом.

Идентификация ФОП проводится методами ТСХ, УФ-спектрофотометрии, ГЖХ с термоионным и пламенно-фотометрическим детектированием. Количественное определение – фотометрическими и хроматографическими методами.

Методика разрабатывалась для целей судебно-медицинской экспертизы, апробирована при определении волатрона, дихлофоса, дурсбана, карбофоса, метафоса, фосфамида, фозалона во внутренних органах людей, погибших от отравлений ФОП.

Методом ионной хроматографии с хроматомембранным предконцентрированием определяется диоксид серы в воздухе. Определение выполняется на ионном хроматографе Metrohm 690.0030 (детектирование кондуктометрическое с электронной компенсацией фоновой электропроводности). В качестве поглотительного раствора в ячейке используется 0.18% раствор пероксида водорода, обеспечивающий количественное окисление SO_2 до сульфат-ионов. После осуществления стадии концентрирования поглотительный раствор из ячейки элюируется в петлю ионного хроматографа (200 ml) со скоростью 0.1 мл/мин и затем инжектируется в ионный хроматограф. Установлено, что количество сульфат-ионов, образовавшихся в ячейке после окисления SO_2 , прямо пропорционально времени концентрирования и концентрации SO_2 в газовой смеси в диапазоне 1.0 – 10 мкг/л и диапазоне скоростей газовой фазы 10 – 50 мл/мин. С учетом предела обнаружения сульфат-ионов в водных растворах при ионохроматографическом определении предел обнаружения SO_2 в воздухе составляет 3 нг/л

Пробоподготовка в элементном анализе биологических объектов и почв является самой важной и сложной стадией. В большинстве случаев пробоподготовка включает разложение и минерализацию пробы, получение аналитического концентрата в нужной форме. Эффективным решением аппаратурного и методического обеспечения стадии пробоподготовки является разложение образца пробы в герметично замкнутой реакционной емкости аналитического автоклава. Для этой цели используют технику с резистентным или микроволновым нагревом.

Процесс минерализации и концентрирования в автоклавах характеризуется высоким давлением (100 – 150 Мпа) и температурами (в 2-2.5 раза превышающими температуры кипения кислот и окисляющих смесей при атмосферном давлении). В автоклавной реакционной камере значительно возрастает скорость реакции по сравнению с классическими условиями. Полнота деструкции пробы достигается путем высокого насыщения жидкой фазы парами окисляющих смесей, продуктами их взаимодействия и термического разложения. Кроме того, автоклавная пробоподготовка обеспечивает получение представительного аналитического концентрата элементов в «стерильных» условиях.

При этом используется высокоинформативная аналитическая техника фирмы Perkin-Elmer (HРА-S).

Разработан комплекс способов концентрирования и выделения нафтолов (канцерогенных органических соединений), содержание которых на уровне ПДК не фиксируется известными методами. С целью повышения коэффициентов концентрирования предлагается экстракция смесями активных О-содержащих растворителей с углеводородами (трехкомпонентными экстрагентами, включающими гексан, гексанол и сильносольтватирующий реагент), а также смесями сольватропных реагентов с углеводородами импрегнированными в инертный носитель (полисорб) или высокоактивный полимерный сорбент (полиуретановая пена), индивидуальными гидрофильными растворителями и их смесями с углеводородами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии [Текст] / под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. – Кн.1. – С. 350
2. Аналитическая хроматография [Текст] / под ред. К.И. Сакодынского – М.: Химия, 1993.
3. Методы анализа окружающей среды [Текст] / под ред. В.В. Малахова. – АН СССР. – Новосибирск, 1988.
4. Анализ объектов природной среды [Текст] / под ред. А.А. Туманова. – Горький: Изд-во ГГУ, 1990.
5. Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию [Текст] / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. – М.: Высшая школа, 1994.
6. Экоаналитика [Текст]: материалы Всероссийских конференций по анализу объектов окружающей среды. – Тез. докл. Краснодар, 1996; 1998; 2000.
7. Материалы международных симпозиумов «Спектроскопия и хроматография в анализе объектов окружающей среды и токсикологии». – СПб., 1996, 1998; 2000.
8. Унифицированные методы анализа вод [Текст] / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973.
9. Самчук, А.И. Аналитическая химия минералов [Текст] / А.И. Самчук, А.Т. Пилипенко. – М.: Химия, 1998.