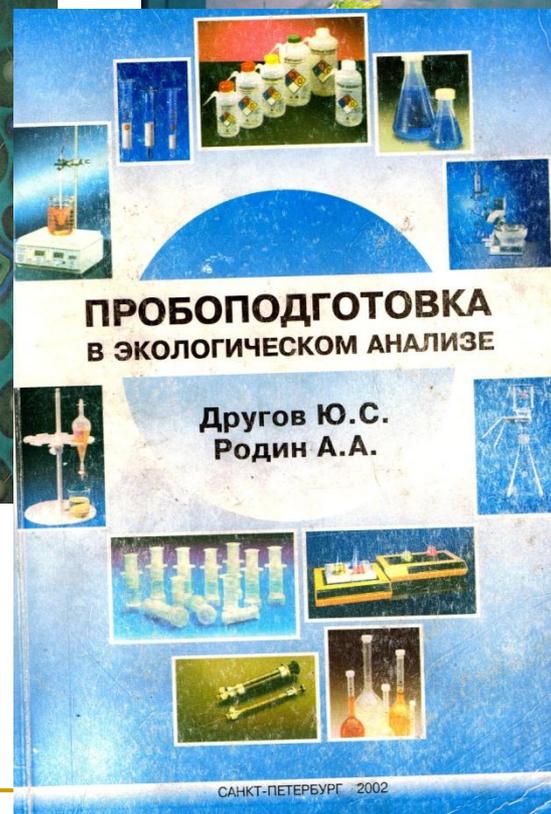
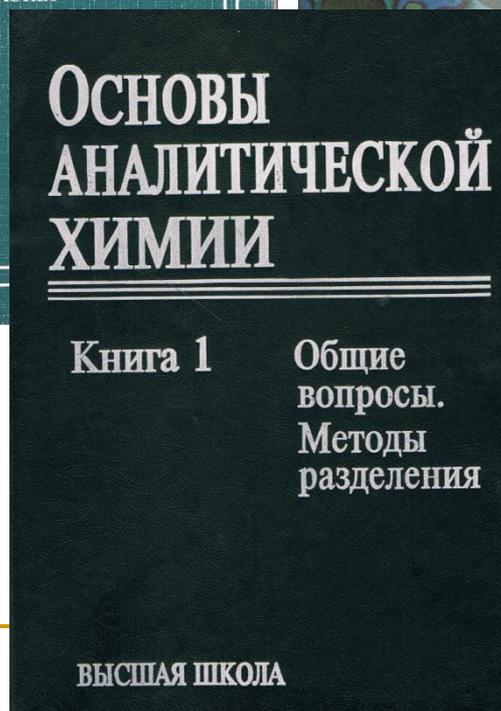
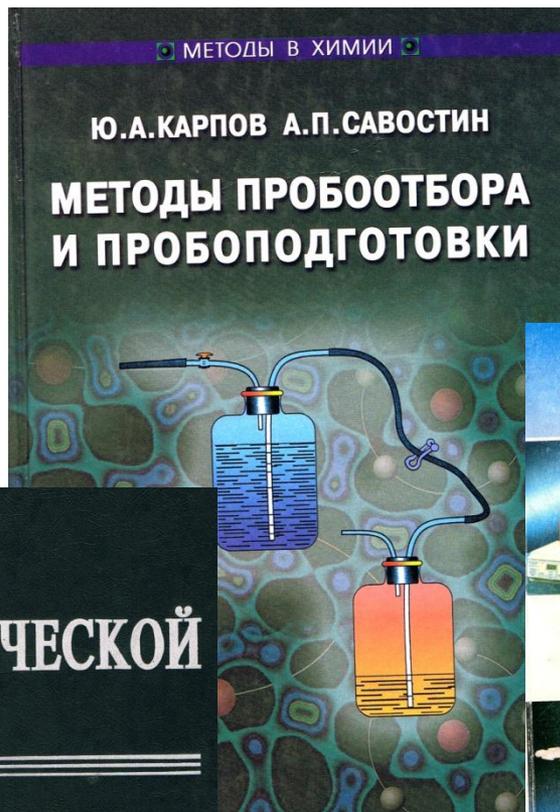
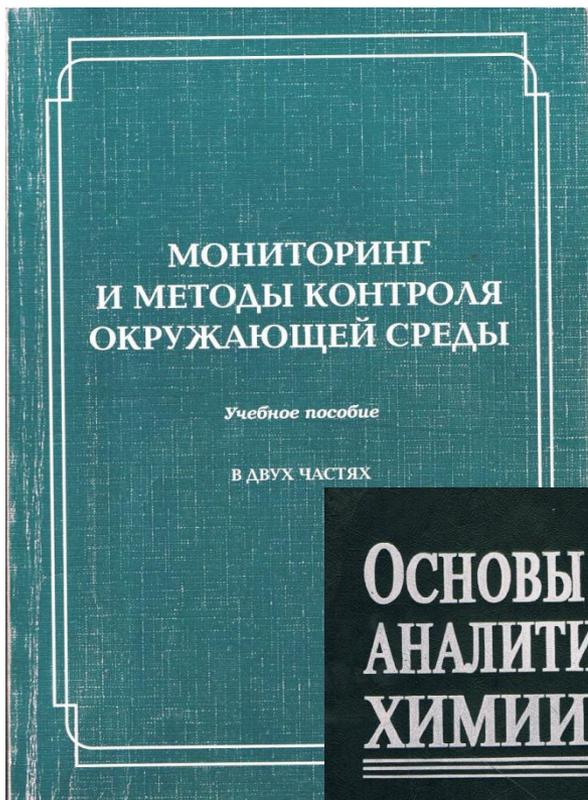


ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ.

Техника пробоотбора и пробоподготовки.

ЛЕКЦИЯ 1.

ЛИТЕРАТУРА



..№1. Попова Людмила
Федоровна

Методы химико-экологического мониторинга. Лабораторный практикум (магистратура «Экологический мониторинг»):
<http://narfu.ru/university/library/books/1082.pdf>

ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Это систематическое наблюдение за загрязнением природных объектов и выявление источников загрязнения.

Для его обеспечения необходимы средства контроля окружающей среды (ОС) и технология контроля ОС.

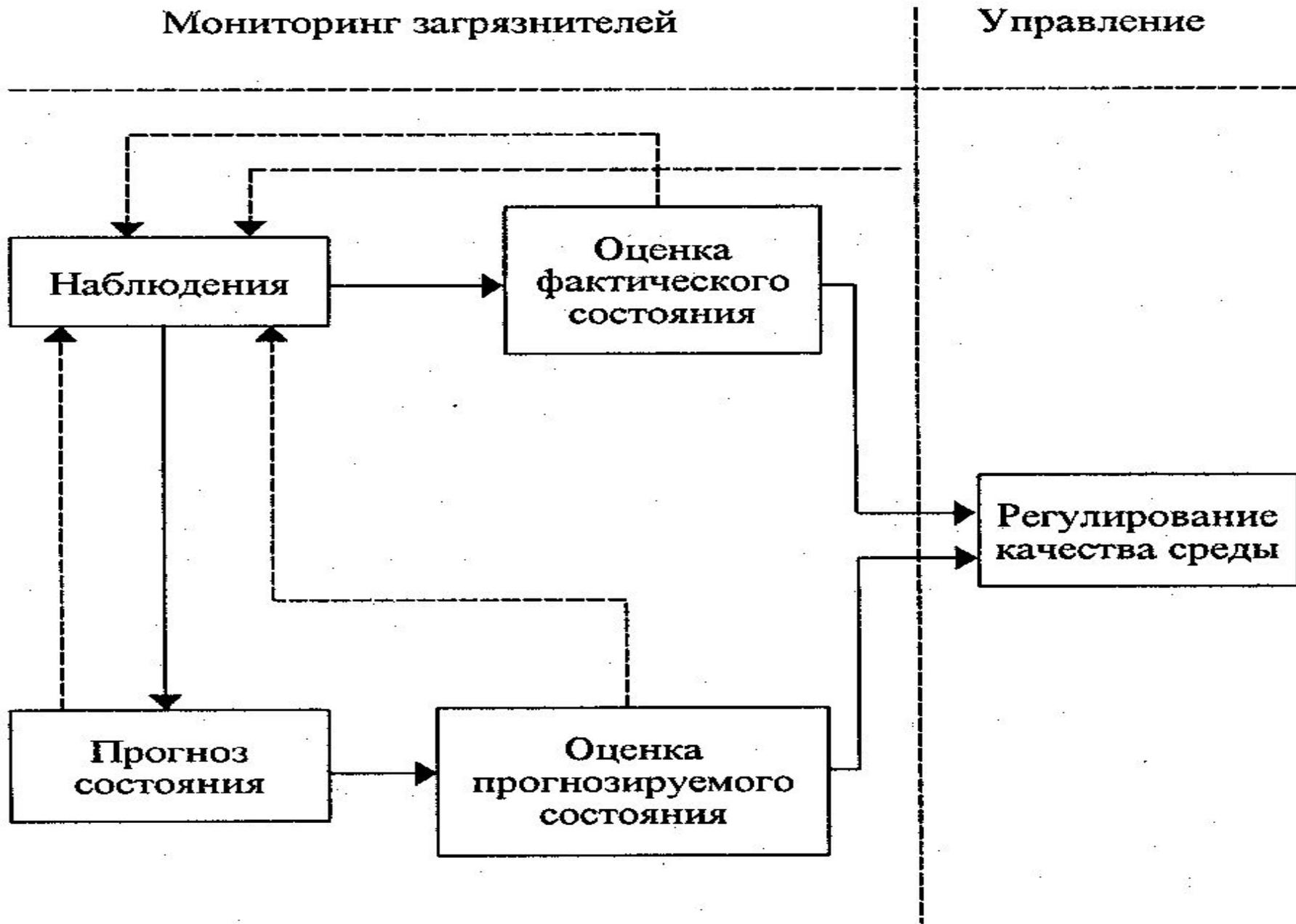


Рис. Блок-схема мониторинга загрязнителей

Основные технологические процедуры экоаналитического контроля

- **Выявление контролируемого объекта (уточнение источника загрязнения).**
- **Первичное обследование объекта (рекогносцировка) с уточнением показателей загрязнения.**
- **Формирование информационной модели контролируемого объекта.**
- **Систематические наблюдения за объектом контроля.**
- **Прогнозирование изменения состояния объекта контроля.**
- **Обработка и представление полученной информации в удобной и понятной форме. Доведение информации до потребителя.**

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

- **Поиск источника** (выбор места контроля) загрязнения или вредного воздействия.
- Его **первичная оценка** на месте и/или отбор проб.
- **Подготовка проб** к их транспортировке и хранению, **доставка пробы** к месту анализа.
- **Подготовка проб к анализу** непосредственно в лаборатории.
- **Количественный анализ проб** в лабораторных условиях.
- **Обработка** и представление **результатов анализа** с оценкой показателей правильности и достоверности полученных результатов.
- **Планирование** следующего цикла контроля.



Поиск источника

- **Воздух:**
 - **Окружающей природной среды;**
 - **Рабочей зоны.**
- **Вода:**
 - **Поверхностная природная;**
 - **Сточная.**
- **Почва.**
- **Биота.**

ВЫБОР МЕСТА КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ПОИСК ЕГО ИСТОЧНИКА

■ **ВОЗДУХ.** Проводится в зонах максимального загрязнения:

■ **В окружающей природной среде** (в факеле выброса и в зонах его возможного прохождения на расстоянии до объекта 100 м – несколько км на высоте 1,5 м от земли; в близи скопления людей и биообъектов, для которых выброс опасен).

■ **В рабочей зоне** – в местах постоянного или длительного пребывания людей, он более сложен.. Отбор выборочный на отдельных рабочих местах, стадиях производства, наиболее выделяющих в воздух ВВ (у аппаратов в период наиболее активных химических процессов; на участках загрузки и выгрузки сырья и готовой продукции; на участках внутренней транспортировки их; на участках размола и сушки сыпучих, пылящих материалов; в насосных и компрессорных при перекачке жидкостей и газов; в местах отбора технологических проб). Периодичность отбора проб зависит от опасности веществ:

1 кл. – 1 раз/10 дней; 2 кл. – 1 раз/месяц; 3-4 кл. – 1 раз/квартал.

ВЫБОР МЕСТА КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ПОИСК ЕГО ИСТОЧНИКА

- **ВОДА:**
- **Из поверхностных природных источников.** Обследуются протоки и источники возможного загрязнения выше по течению от предполагаемого места первичной оценки.
- **Сточные воды.** Место отбора определяется после подробного изучения технологии производства, ознакомления с потреблением и сбросом воды, системами канализации и очистки.
- **Створы отбора проб устанавливаются** на водоемах в 1 км выше ближайшего по течению пункта водопользования (водозабор, место купания), в непроточных водоемах и водохранилищах – в 1 км в обе стороны от пункта водопользования.
- Обычно отбирают воду одного створа в 3-х точках: у берегов и в фарватере; но возможно и в точке водозабора по глубине и ширине реки.

ВЫБОР МЕСТА КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ПОИСК ЕГО ИСТОЧНИКА

- **ПОЧВА.** При выборе мест учитывается два главных параметра:
- Площадь **«элементарного участка - ЭУ»**, с которого отбирается смешанный образец, отражающий средний уровень загрязнения почвы;
- **«Ключевой участок - КУ»**, являющийся наименьшей геоморфологической единицей ландшафта, отражающий генезис и свойства почв.
- В пределах **«КУ»** выделяют **«ЭУ»**, размеры которых зависят от расстояния до источника загрязнения почвы (чем дальше от источника – тем больше площадь ЭУ).
- В пределах ЭУ выбирают **«рабочую площадку - РП»** с которой отбирают пробы. Число РП колеблется (1-3).
- КУ ориентировочно намечают по карте с учетом розы ветров, уточняют в поле. В пределах КУ выделяют ЭУ и намечают РП. Рациональный размер пробной площади – ПП – 100 м x100 м (1 га).
- Вокруг предприятия **ПП намечают следующим образом:** в зоне наибольшего загрязнения (1,5-2,5 км) – по 8 направлениям-румбам; в зоне значительного влияния (2,5-5 км) – по 10-12 румбам; в зоне обычного влияния (5-10 км) – по 16-24 румбам. В таком случае все ПП по периметру окажутся на равном расстоянии 1,5-2,0 км друг от друга.

В операцию «поиска источника» включаются задачи: **идентификация загрязняющего вещества** – установление его природы, расшифровка состава основных компонентов смеси; **обнаружение загрязняющего вещества** – подтверждение факта наличия его в природной среде.

Задачи должны решаться **экспрессно** – за минимальный промежуток контрольного времени.

Применяемые методы и технические средства должны быть:

Специфичны – избирательны по отношению к искомому ЗВ;

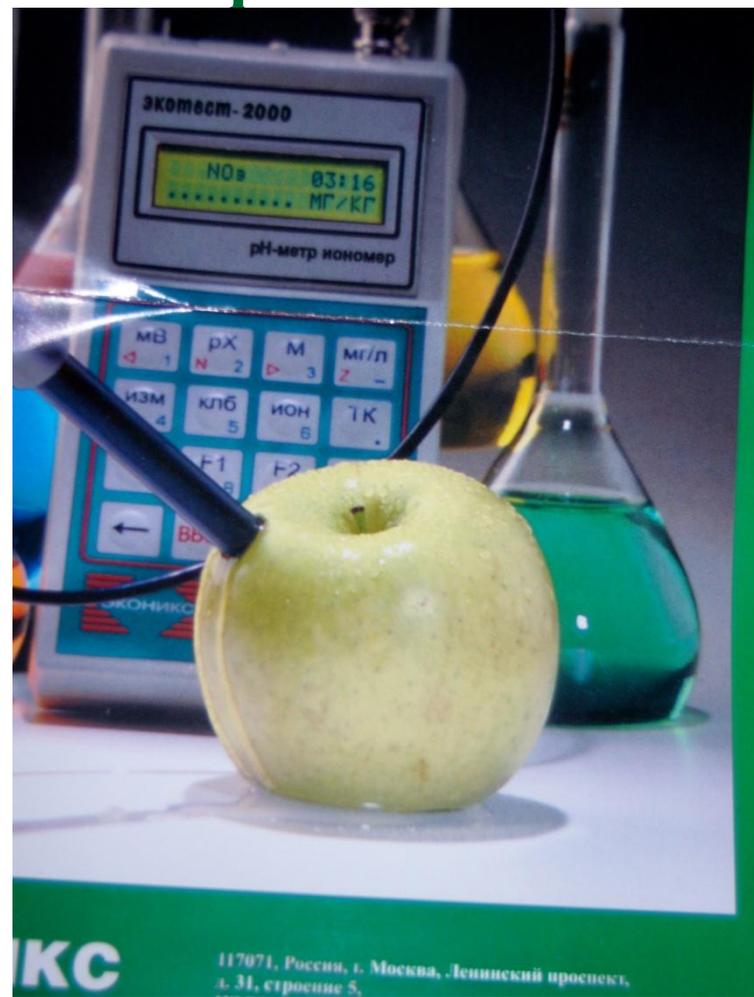
Селективны – способны одновременно различать в анализируемой среде несколько похожих по свойствам веществ;

Чувствительны – способны фиксировать минимально возможные концентрации ЗВ.

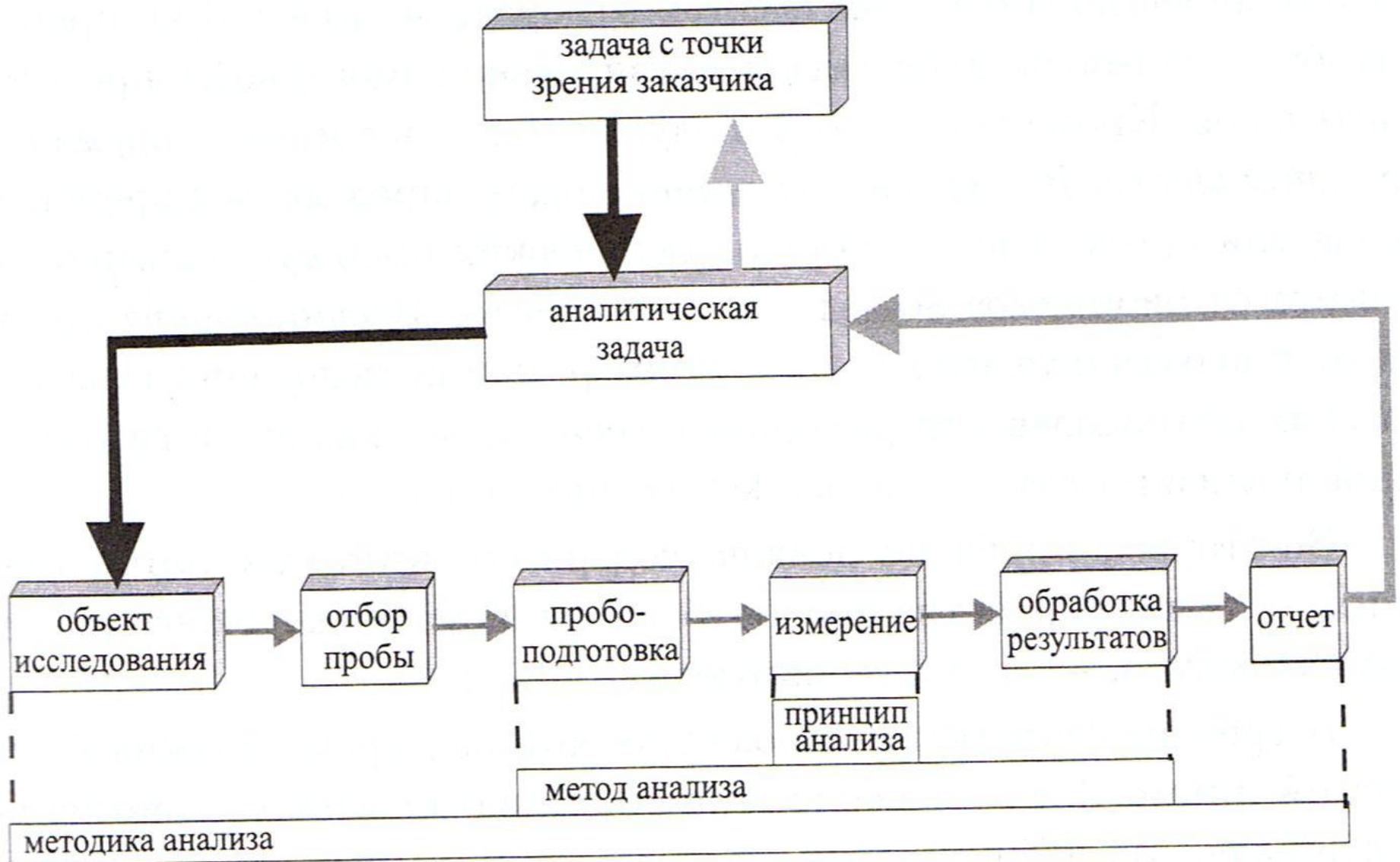
Идентификация в лаборатории



Портативные средства экспрессного контроля



Общая схема процесса анализа



Общая схема полного аналитического процесса

Общая постановка задачи	Заказчик	Оценка степени загрязнения нефтью приповерхностного слоя почвы в городском сквере
Постановка конкретной аналитической задачи	Заказчик ↔ аналитик	Насколько обширна область загрязнения
Выбор методики	Аналитик	Методика экстракции, отделения и определения нефти
Пробоотбор	Заказчик + аналитик	Отбор проб (~ 100 г), проверка их на репрезентативность
Пробоподготовка	Аналитик	Гомогенизация, сокращение пробы, экстракция CCl_4
Измерение	Аналитик	Газохроматографический анализ аликвоты экстракта
Обработка результатов	Аналитик	Идентификация хроматографических пиков, определение содержания компонентов
Выводы	Аналитик	Превышают ли полученные значения предельно допустимые?
Отчет	Аналитик ↔ заказчик	Рекомендации дальнейших действий для решения проблемы

Этапы аналитического исследования



МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА

Общая характеристика

Главные принципы отбора проб

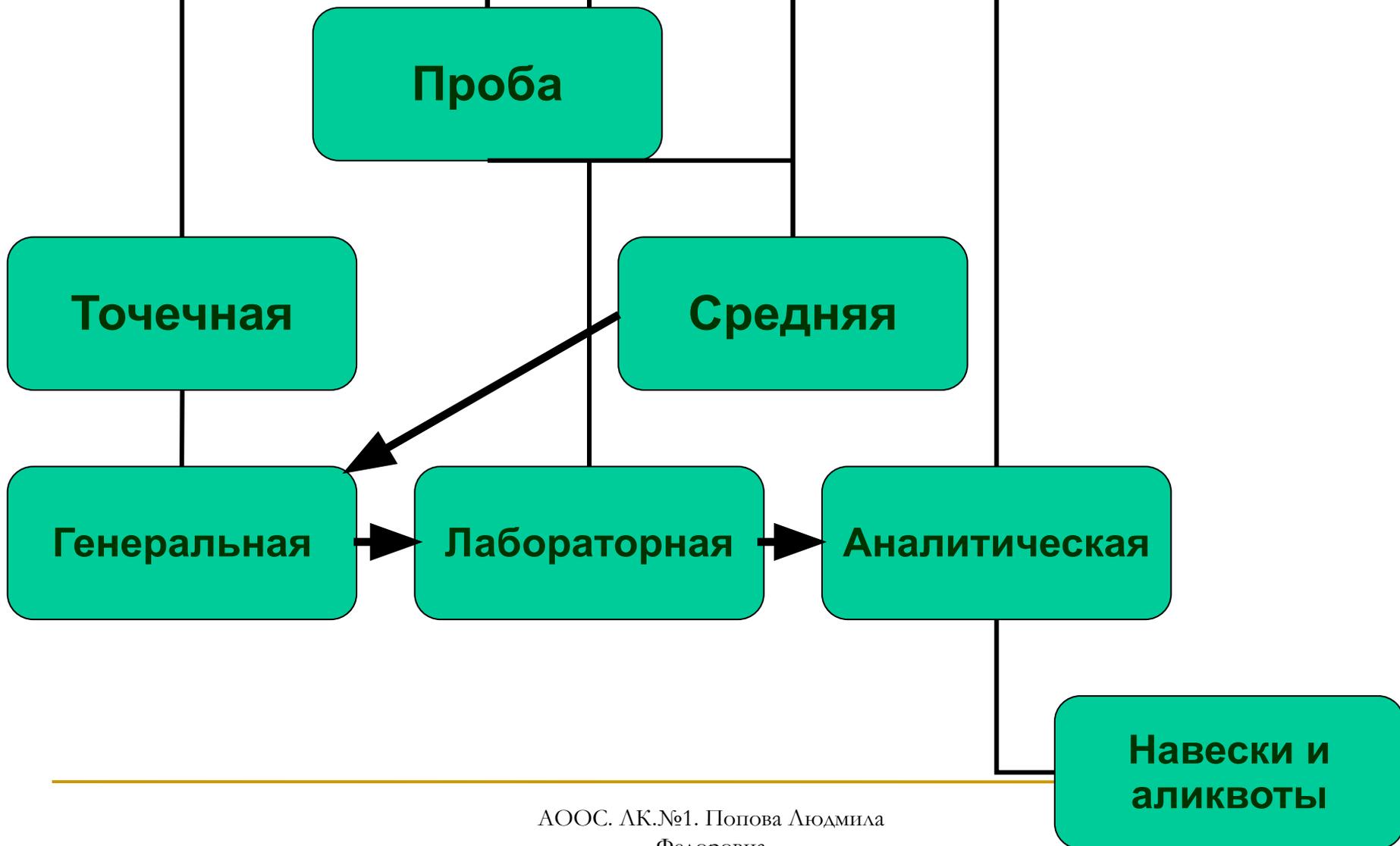
- Проба природного объекта должна **отражать условия и место взятия.**
- Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы **не произошло изменений** в содержании определяемых компонентов и в свойствах самого анализируемого объекта.
- **Количество** (масса, объем) **пробы** должны быть **достаточными для анализа** и соответствовать применяемой методике.

ТЕХНИКА ОТБОРА ПРОБ

- **Выбор места для отбора проб** зависит от целей анализа.
- **Виды отбора проб** бывают:
 - Разовый пробоотбор;
 - Серийный пробоотбор: зональный и временной.
- **Виды проб** бывают:
 - Простые;
 - Смешанные.

ПРОБА – это представительная часть исследуемого объекта

Классификация проб



ВИДЫ СРЕДНИХ ПРОБ

Генеральная проба – первичная грубая проба, взятая из природного объекта путем объединения необходимого числа точечных проб.

Число точечных проб можно определить по формуле: $N = C \cdot \sqrt{Q}$,
где N – число точечных проб; C – коэффициент однородности материала (1,5-3,0); Q – масса партии, кг.


```
graph TD; A[Лабораторная проба] --- B[Проба для предварительных анализов]; A --- C[Проба для арбитражных анализов]; A --- D[Анализируемая (аналитическая) проба];
```

Лабораторная проба

**Проба для
предварительных
анализов**

**Проба для
арбитражных
анализов**

**Анализируемая
(аналитическая)
проба**

- **Лабораторная проба** – конечная промежуточная проба, полученная при сокращении генеральной пробы и поступившая в лабораторию для анализа (25-1000 г). В лаборатории ее делят на три части: проба для предварительных испытаний; проба для арбитражных анализов; анализируемая проба.
- **Анализируемая проба** – часть лабораторной пробы (1-25 г), применяемая для выполнения аналитических определений всех контролируемых компонентов (согласно заказу). Из нее берутся отдельные **навески** (10-1000 мг) (для твердых веществ) или **аликвоты** (для жидкостей и газов).

СТАБИЛИЗАЦИЯ, ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Первичная пробоподготовка

Способы стабилизации проб

- Применение максимально инертной посуды.
- «Захолаживание» пробы.
- Затемнение пробы.
- Продувка пробы инертными газами.
- «Тренировка» поверхностей.
- Консервация пробы.
- Для отдельных видов проб применяется высушивание.

Правила консервации

- Используемые для консервации **реагенты-стабилизаторы** должны быть высочайшей чистоты (ОСЧ, ХЧ, ЧДА).
- **Материалы**, из которых изготовлены сосуды, устройства и инструменты для пробоотбора должны быть устойчивы к действию образца и реагента.
- **Посуду** нужно готовить непосредственно перед отбором проб.
- Хорошо знать свойства используемых **консервантов**.
- **Время хранения** законсервированных проб должно быть минимальным.

Транспортировка проб

Должна быть:

- ***быстрой;***
- ***в соответствующей таре, гарантирующей сохранность пробы.***

Для транспортировки проб часто используются специальные герметичные металлические защитные *контейнеры*, сконструированные по принципу *«матрешки»*.

Особенности хранения различных проб

- ❖ **Воздух**
- ❖ **Вода**
- ❖ **Донные отложения**
- ❖ **Почвы**
- ❖ **Растения**
- ❖ **Животные**
- ❖ **Биологические материалы**

ВОЗДУХ

- **Пробы воздуха в контейнерах практически не хранятся.**
- **Могут храниться пробы взятые из воздуха аспирацией:**
- **Абсорбированные в жидкость (хранятся как жидкие пробы).**
- **Адсорбированные на твердом сорбенте (хранятся как твердые пробы).**

ВОДА

- **Без стабилизации вода не хранится (способы стабилизации см. ранее).**
- **Перед хранением вода обязательно консервируется.**
- **Применяемые консерванты сугубо индивидуальны.**
- **Консерванты добавляются в тару перед пробоотбором. Почему?**
- **Есть некоторые компоненты, которые можно определить только сразу (активный хлор, рН, карбонаты и гидрокарбонаты, общая жесткость, мутность и др.).**

Примеры консервации воды

<i>Анализируемый показатель</i>	<i>Количество консерванта на 1 л воды</i>	<i>Максимальное время хранения пробы</i>	<i>Особенности хранения пробы</i>
Железо общее	3 мл HCl! (до pH=2)	2 суток	Бутыли без воздуха
Тяжелые металлы	3 мл HNO ₃ ! (до pH=2)	3 суток	Только в стеклянных бутылках
Нитраты	2-4 мл хлороформа	3 суток	Хранить при 4 ⁰ С
Фенолы	4 г NaOH	1-2 суток	Хранить при 4 ⁰ С в
			стеклянных бутылках

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Хранятся до анализа в охлажденном (от 0 до -3°C) или в замороженном состоянии (до -20°C) в сосудах из химически стойкого стекла или полиэтилена с герметично закрывающимися крышками.

ПОЧВА

Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- **Высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре.**
- **Хранят в холодильнике без высушивания при +4⁰С в стеклянной таре.**

РАСТЕНИЯ

Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- **Высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в плотных бумажных пакетах или в стеклянной таре, закрытой пробками.**
- **Хранят в холодильнике (погребе) без высушивания при $+4^{\circ}\text{C}$.**
- **Хранят в замороженном виде (до -20°C).**
- **Хранят в законсервированном виде в стеклянной таре. Способы консервации сугубо индивидуальны.**

ЖИВОТНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- Хранят в замороженном виде (до -20°C) в фольге или кальке (использование полиэтиленовых пакетов недопустимо). Завернутую пробу иногда помещают еще в стеклянную тару.
- Жидкие биосреды хранят законсервированными в стеклянной или тефлоновой таре. Выбираемые консерванты весьма специфичны.
- Пробы высушиваются методом лиофильной сушки (вакуумная сушка при пониженной температуре).

ОБРАБОТКА ГЕНЕРАЛЬНОЙ ПРОБЫ (ТВЕРДОЙ)

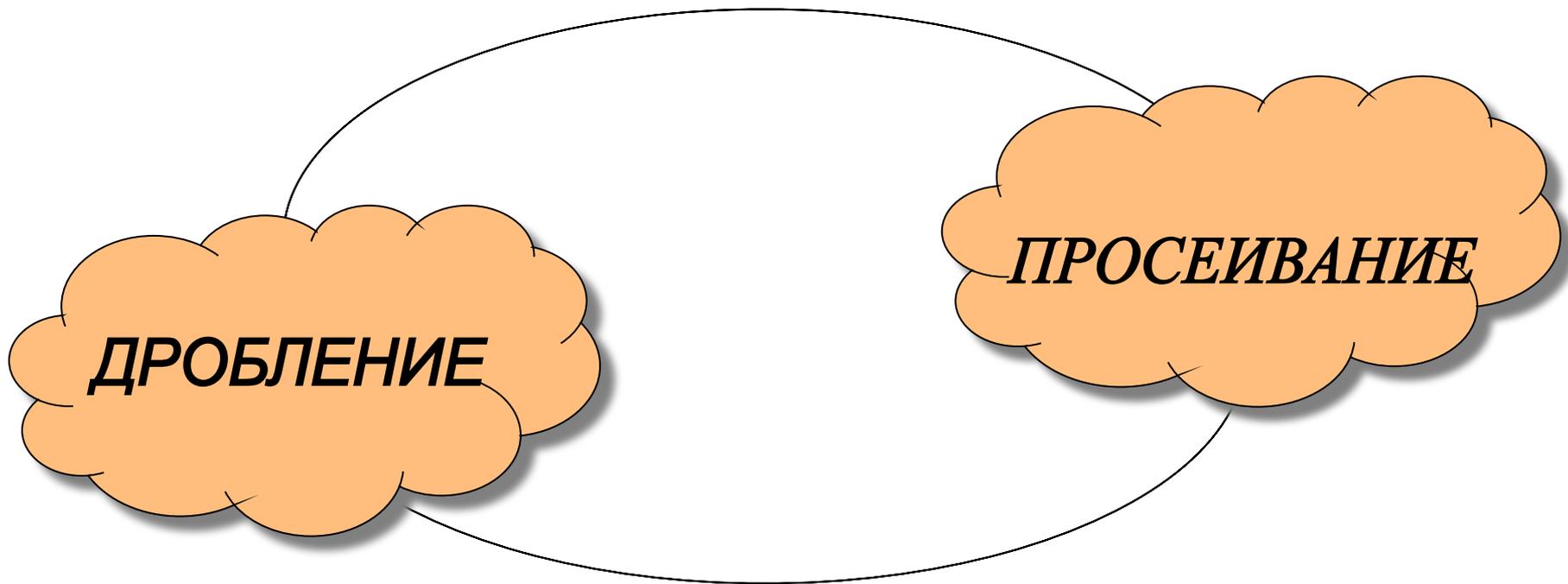
Гомогенизация – получение однородного материала. Состоит из двух чередующихся операций:

- ***Дробление;***
- ***Просеивание.***

Усреднение – получение средней пробы меньшего количества. Состоит из двух чередующихся операций:

- ***Перемешивание;***
- ***Сокращение***

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ

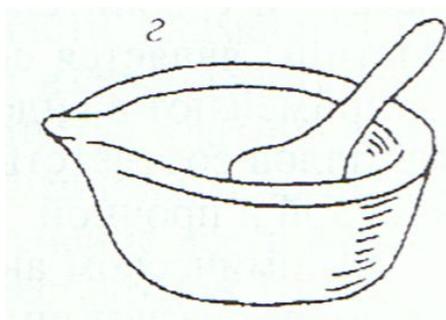


Гомогенизация пробы

ДРОБЛЕНИЕ



Механическая ступка



Фарфоровая ступка



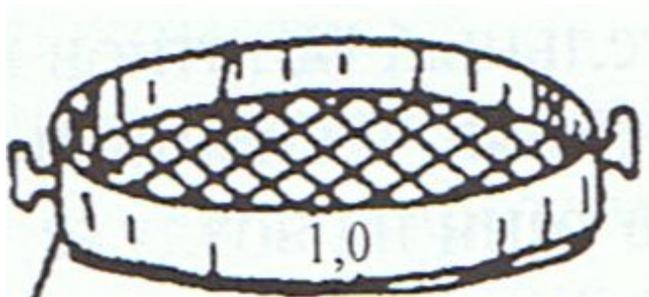
**Измельчители
(мельницы, блендер)**

Гомогенизация пробы

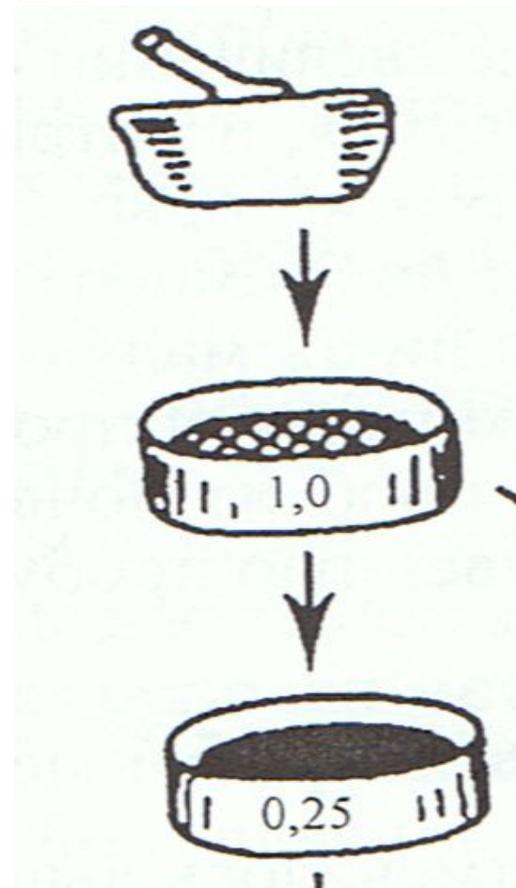


Просеивающая машина

ПРОСЕИВАНИЕ



Сито



Процесс гомогенизации

УСРЕДНЕНИЕ

The diagram consists of a large white circle in the center. To its left is an orange cloud-like shape containing the text 'ПЕРЕМЕШИВАНИЕ'. To its right is another orange cloud-like shape containing the text 'СОКРАЩЕНИЕ'. The circle overlaps with both clouds, suggesting a central concept or process that involves both mixing and shortening.

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

СОКРАЩЕНИЕ

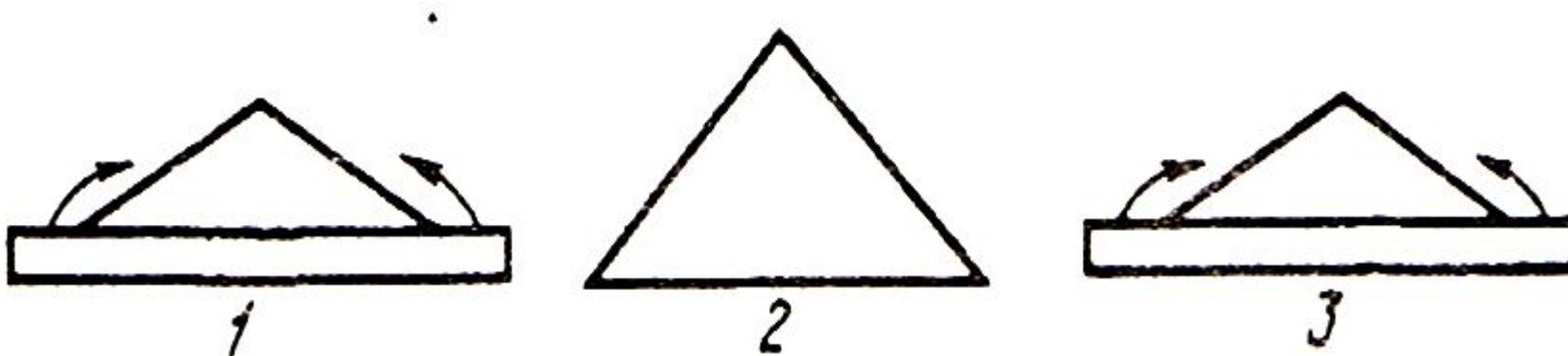
Усреднение пробы

Перемешивание

Способы перемешивания:

1. Механически в емкостях.
2. Перекатыванием из угла в угол на различных плоскостях.
3. Метод конуса и кольца.
4. Перемешивание при растирании в шаровых мельницах (для малых объемов пробы).

Метод конуса и кольца



Усреднение пробы

Сокращение

δ



1



2



3



4 - 1/2 от 1

Квартование

β



1



2



3



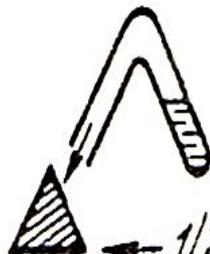
4

Шахматный способ

ε

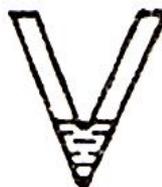


1



2

← 1/2 от 1



3

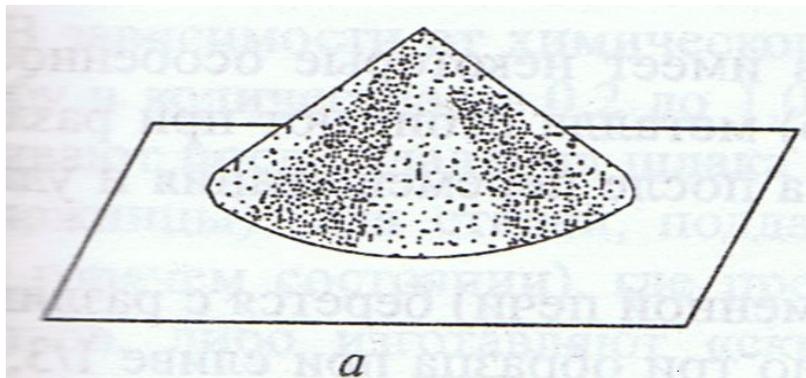


4

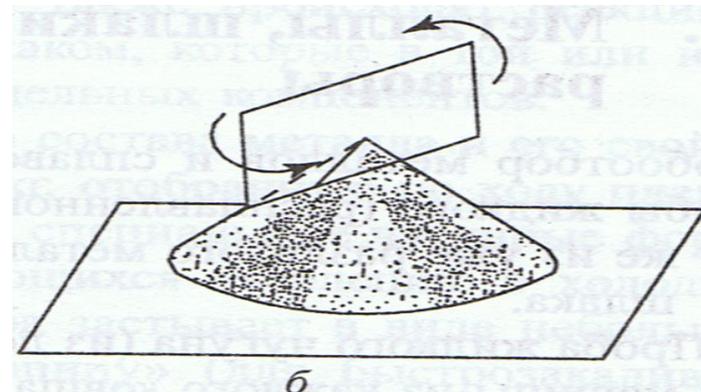
← 1/2 от 2

Механический делитель

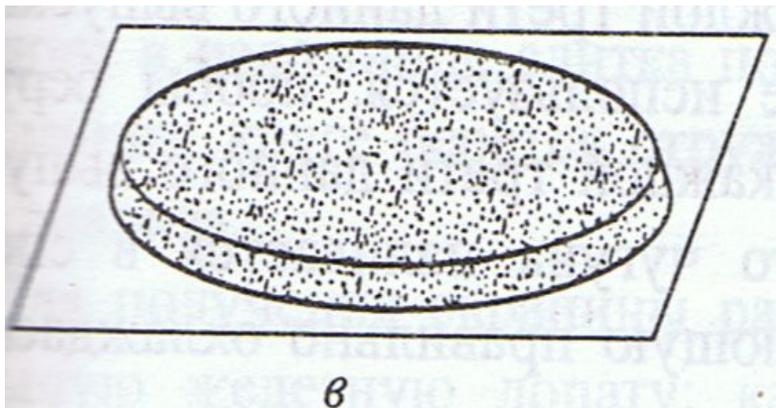
Схема квартования средней пробы



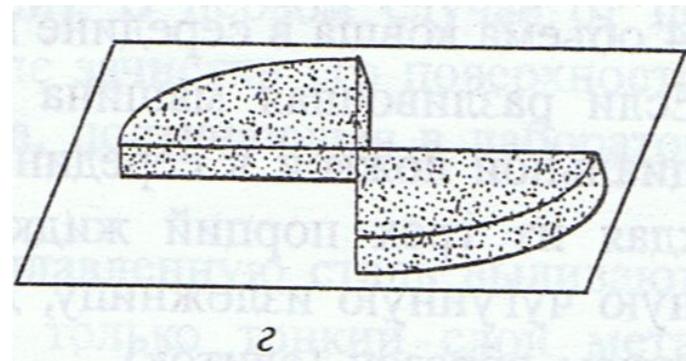
Перемешанная куча



Расплющивание кучи

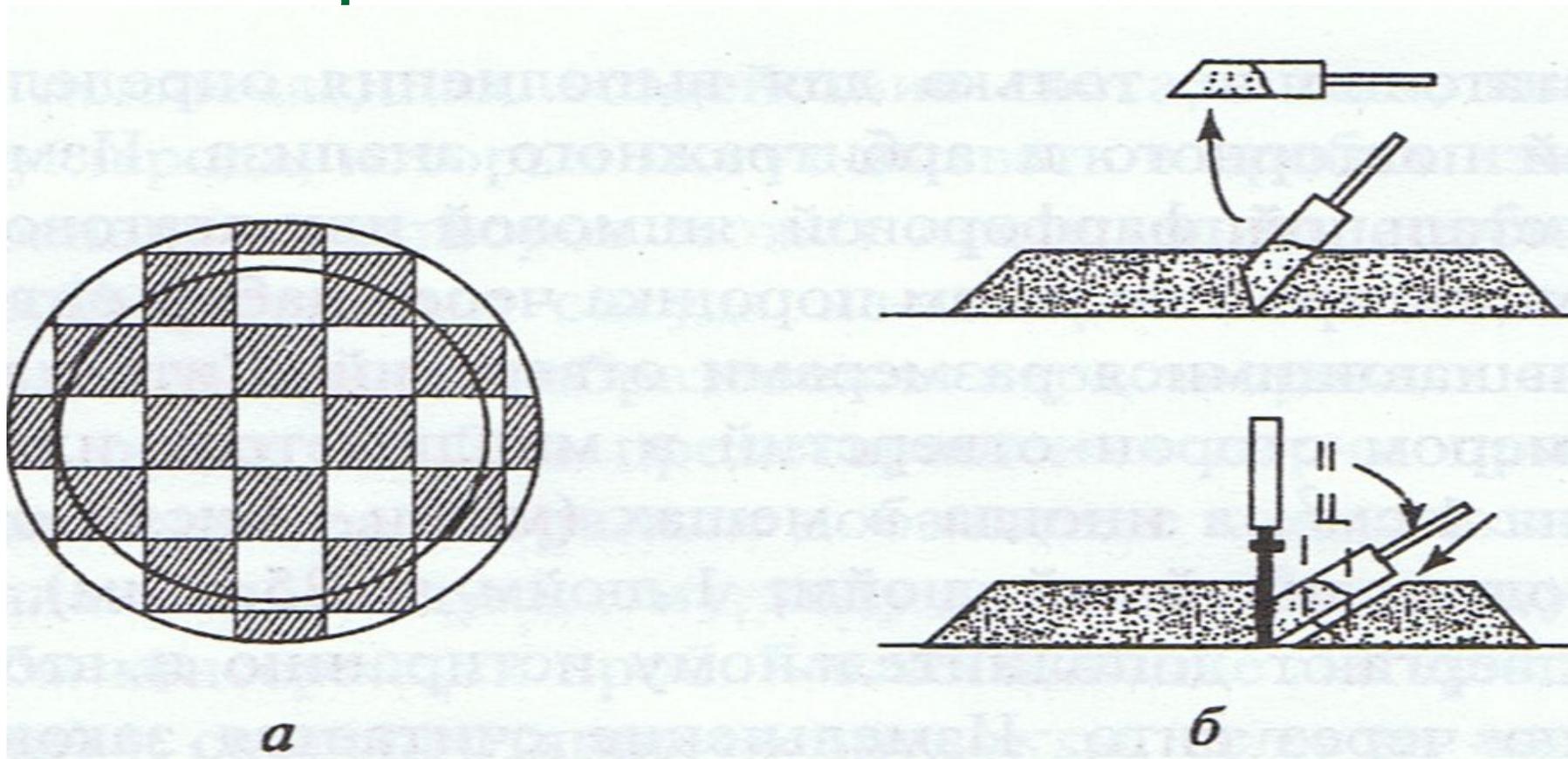


Расплющенная куча



Куча, разделенная на секторы

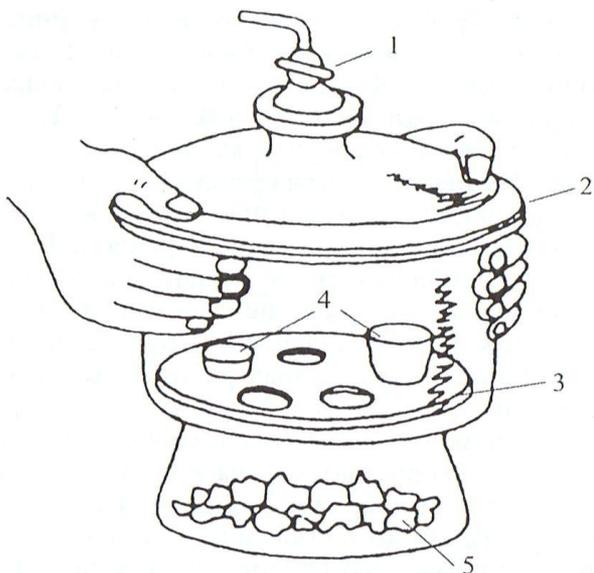
Получение лабораторной пробы из генеральной шахматным способом



а
**Разделение пробы
на квадраты**

б
**Отбор проб из
квадратов совком**

Высушивание образцов (до воздушносухого состояния)



- Эксикатор:** 1 – кран;
2 – пришлифованная крышка;
3 – керамический вкладыш;
4 – тигли;
5 – водоотнимающее вещество.



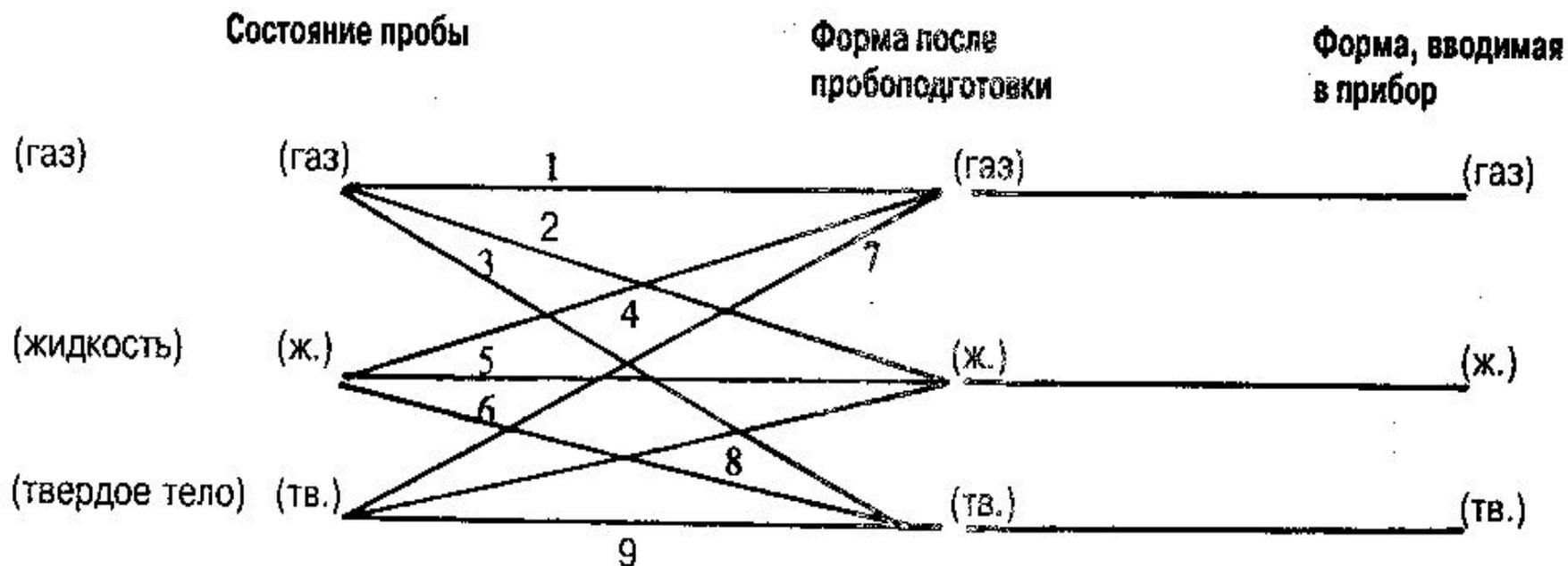
Сушильный шкаф

Артефакты пробоотбора и первичной пробоподготовки ООС

- изменение образца при отборе проб (разрушение, испарение, химические реакции);
- недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание проб;
- несовершенство методик хранения (высыхание проб, протекание ферментативных реакций и т.п.);
- потери токсикантов при предварительной обработке проб, обусловленные их истиранием, испарением, окислением;
- загрязнение веществами, входящими в состав материалов, из которых изготовлены сосуды для хранения проб и измельчающие устройства;
- загрязнение проб компонентами воздуха, упаковочных материалов, воды или реагентов, следы которых остались на стенках сосудов при обработке предыдущих образцов.

ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ В ЛАБОРАТОРИИ

Вторичная пробоподготовка



Способы пробоподготовки:

1. Непосредственный ввод пробы в прибор.
2. Превращение газа в жидкость — конденсация или экстракция из газовой фазы.
3. Превращение газа в твердое тело — конденсация.
4. Превращение жидкости в газ — испарение.
5. Непосредственный ввод пробы в прибор или жидкостная экстракция.
6. Превращение жидкости в твердое тело — осаждение, выпаривание растворителя, лиофильное высушивание.
7. Превращение твердого тела в газ — испарение.
8. Превращение твердого тела в жидкость — растворение, мокрое разложение.
9. Непосредственный ввод пробы в прибор.

Схема пробоподготовки газообразной пробы

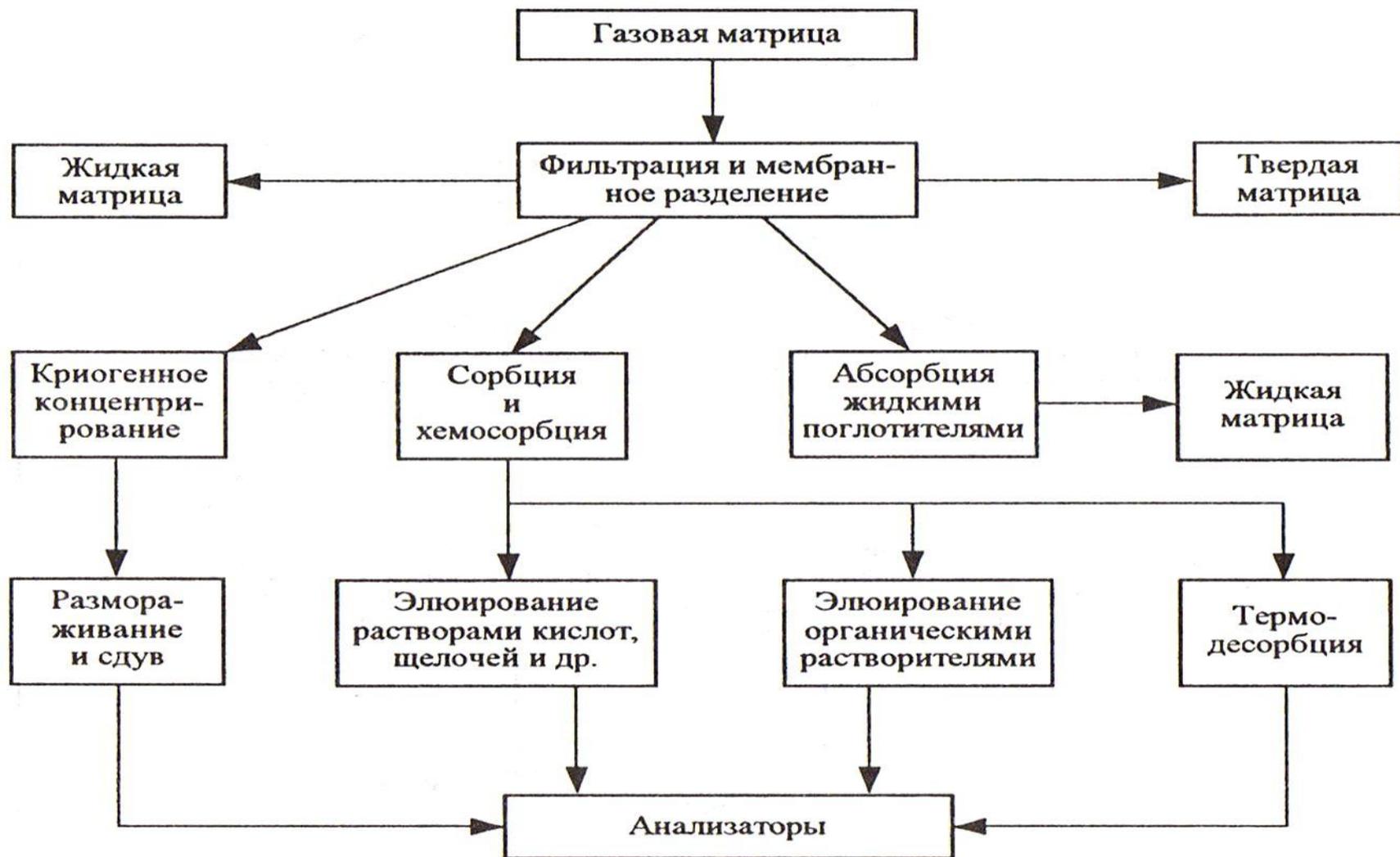


Схема пробоподготовки жидкой пробы

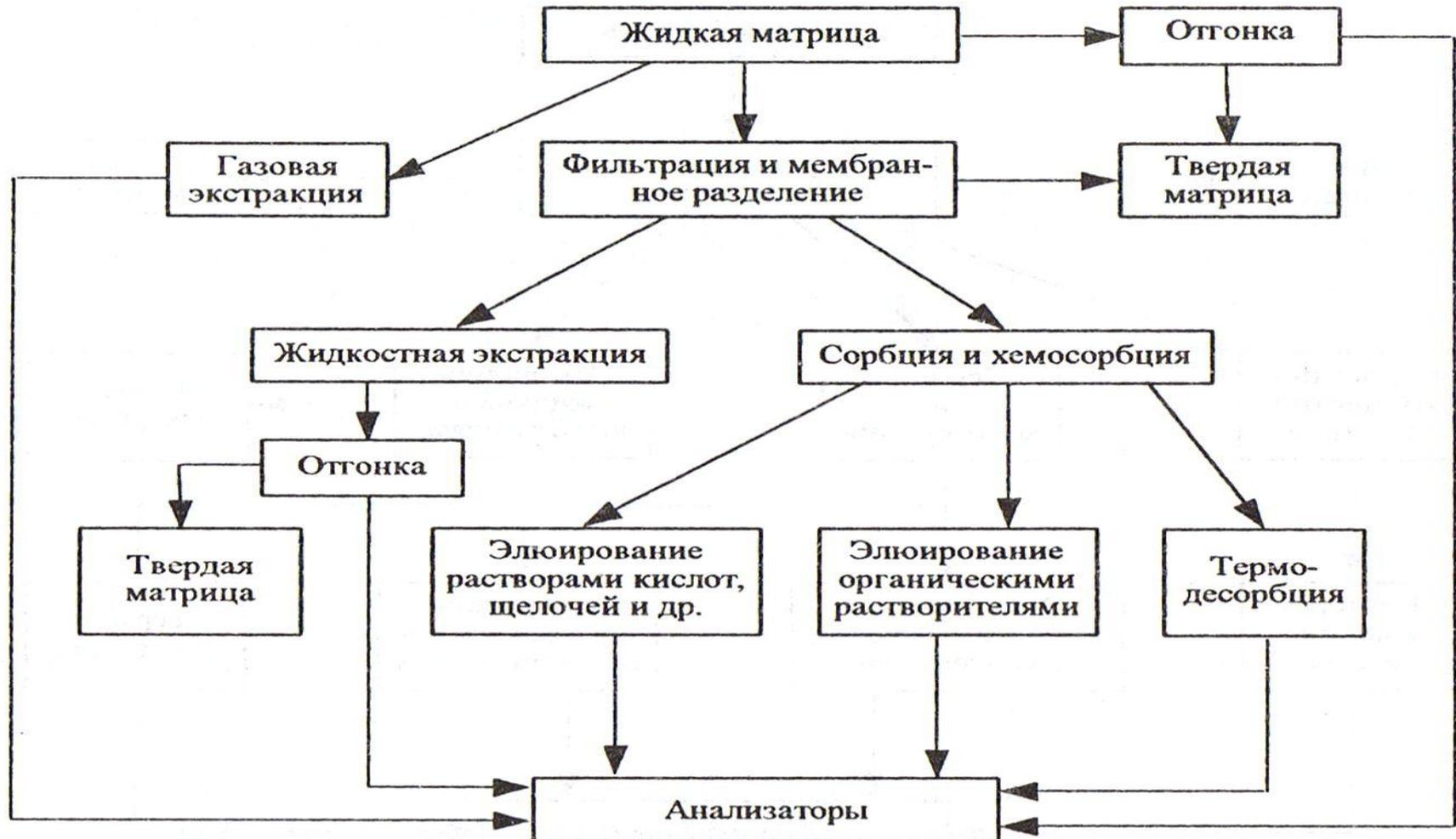
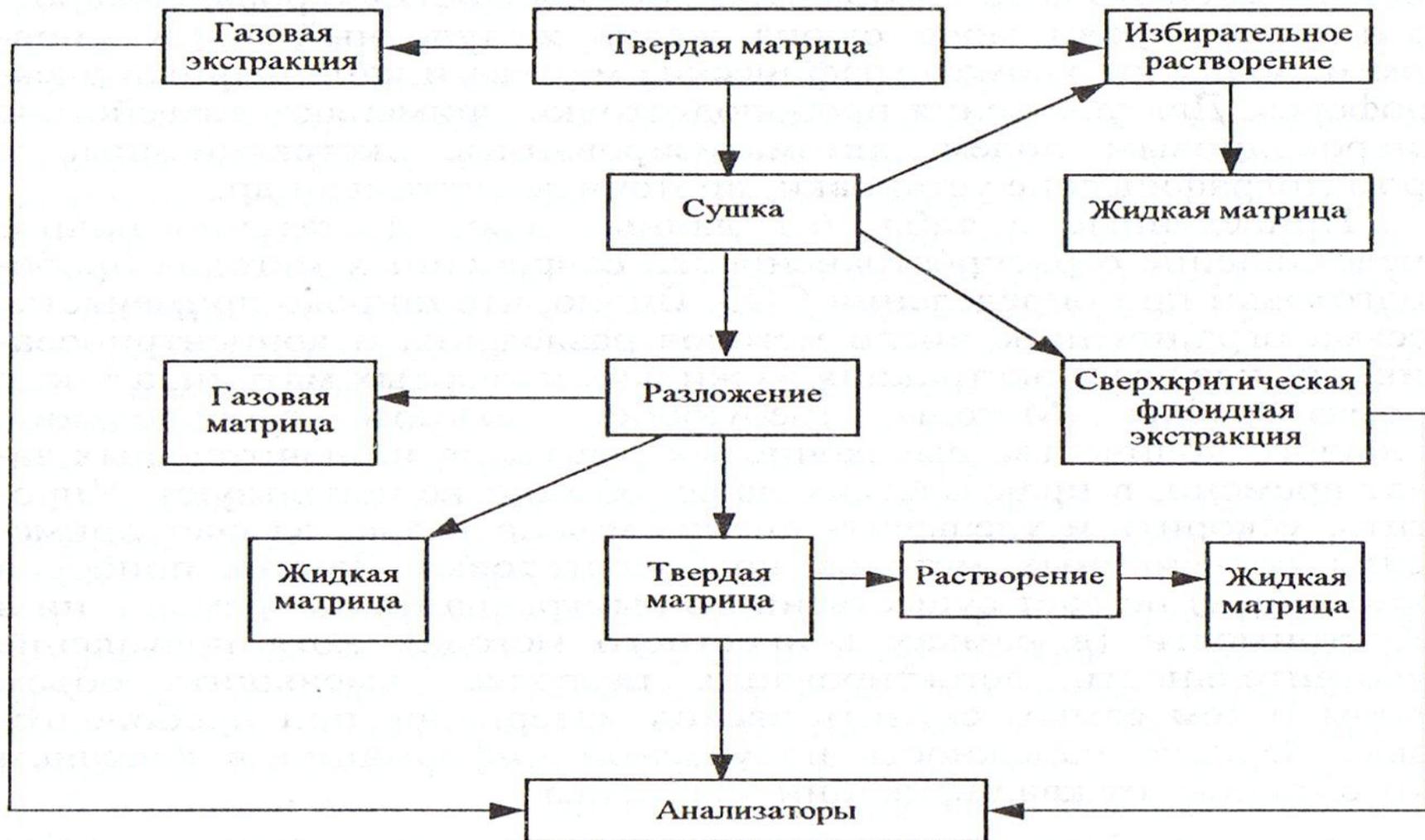


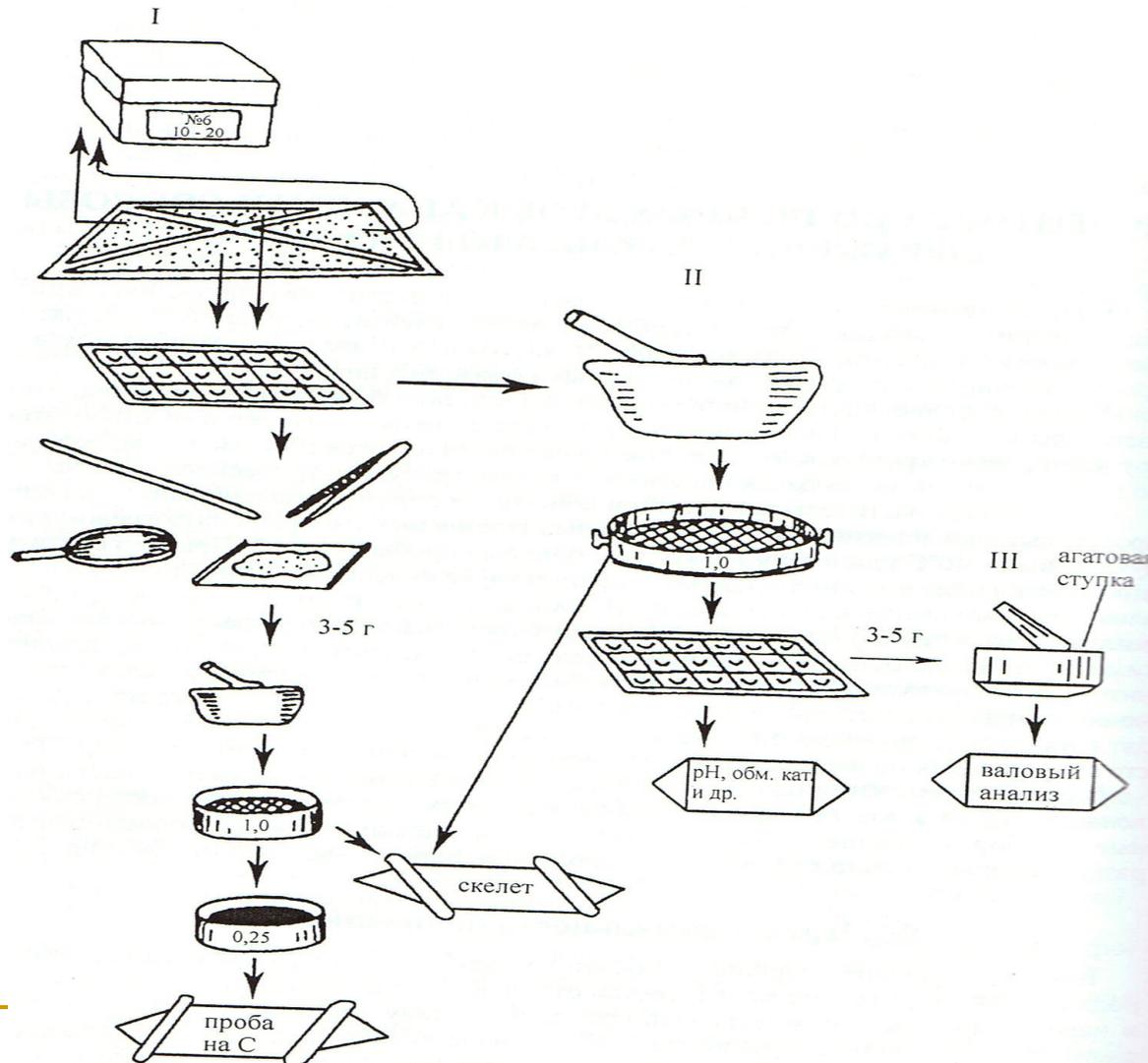
Схема пробоподготовки твердой пробы



Задачи вторичной пробоподготовки

- **Гомогенизация** (достижение однородности пробы).
- **Высушивание пробы** (удаление воды).
- **Вскрытие** (разложение пробы) и перевод ее в раствор.
- **Обогащение пробы** (ее концентрирование).
- **Устранение влияния мешающих примесей** (удаление или маскирование примесей).

Гомогенизация твердых образцов

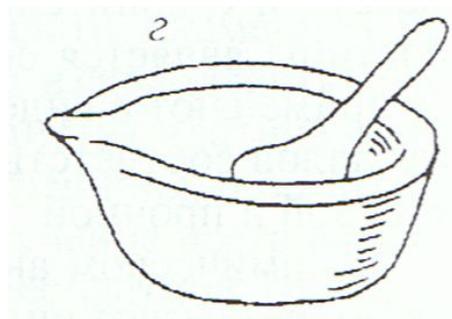


**Схема
гомогенизации
почвенного
образца**

Гомогенизация пробы



Механическая ступка



Фарфоровая ступка



**Измельчители
(мельницы, блендер)**



Вода в пробах

- **Химически несвязанная вода** (как загрязнение пробы):
- **Адсорбированная** на поверхности пробы твердого вещества.
- **Сорбированная** щелями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок).
- **Окклюдированная** полостями минералов, руд, горных пород.
- **Химически связанная вода:**
- **Кристаллизационная.**
- **Конструкционная.**

Высушивание образцов (до абсолютно сухого состояния)



Сушильный шкаф

Вскрытие проб анализируемого материала основано на разрушении его структуры в результате реакций взаимодействия входящих в него компонентов с введенными реагентами. В зависимости от состава, строения кристаллической решетки, плотности упаковок атомов в молекулах и других свойств подвергаемые вскрытию материалы различно относятся к реагентам, применяемым для вскрытия. Процесс вскрытия может выполняться при температуре окружающей среды и нормальном давлении, но чаще всего его проводят при нагревании, а иногда и повышенном давлении. В большинстве случаев вскрытие (разложение) пробы сводится к переводению ее в раствор. Получение раствора анализируемого объекта необходимо для последующего количественного определения элементов не только химическими и физико-химическими методами анализа, но и в ряде случаев и такими физическими методами, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с атомизацией в пламени, эмиссионный спектральный анализ с использованием плазматронов (ИСП) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Разложение анализируемой пробы

Целью разложения пробы материала для последующего анализа является переводение ее в состояние (преимущественно в раствор), обеспечивающее количественное определение соответствующих компонентов. Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот, солей и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил в отношении выбора способа разложения не существует, так как в каждом конкретном случае способ вскрытия определяется рядом соображений, главным из которых является *полнота* вскрытие анализируемого образца.

Минерализация пробы (разрушение органических веществ)

Определение различных элементов, входящих в состав органических соединений (или неорганических соединений, но смешанных в пробе с органическими соединениями), требует часто полного разрушения органических компонентов пробы. Для этой цели могут быть предложены различные методы, ни один из которых, однако, не является универсальным, пригодным для всех случаев анализа. Большинство методов минерализации основано на окислении органического вещества тем или иным способом.

Разложение образцов

- **«Сухие» методы разложения** (требуют дальнейшего растворения полученного остатка) – это термическое разложение (пиролиз и сухая минерализация), спекание и сплавление.
- **«Мокрые» методы разложения** (сразу происходит разложение и растворение пробы) – это разложение концентрированными кислотами и их смесями, парами азотной кислоты и другими реагентами.

«Сухие» методы.

Термическое разложение

Это разложение пробы при нагревании, сопровождающееся образованием одного или нескольких компонентов газообразной фазы:

- **Пиролиз** – термическое разложение в отсутствие веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Проводится в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме.
- **Сухая минерализация (озоление)** – термическое разложение в присутствии веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Бывает с окислением (сжжение в кислороде или на воздухе) и с восстановлением (сжжение в токе водорода или аммиака).

Термическое разложение некоторых материалов

Пробы	Способ разложения	Температура, °С	Определяемый компонент
Сульфаты	Пиролиз с выделением O_2 и SO_2	1350	Сера
Фенолформальдегидные смолы	Пиролиз	300—800	Фенолы
Поливинилхлорид	»	220—550	HCl
Мука	Сухое озоление в открытом сосуде	550	Металлы
Ткани животных	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой Li_2CO_3	650	Бор
Животные жиры	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой MgO	800	Фосфор
Стекла	Окисление в токе кислорода	1300	Сера
Органические соединения	Сухое озоление в токе воздуха в присутствии SiO_2	600—700	Галогены
Органические соединения	Сухое озоление в запаянной трубке, заполненной кислородом и содержащей медь	700	Элементный анализ, определение CO_2 , H_2O , N_2

«Сухие» методы.

Сплавление и спекание

- **Сплавление** – измельченную пробу смешивают с 8 –10-кратным избытком реагента (плавня) и нагревают (300 -1000⁰С) до получения прозрачного плава.
- **Спекание** – измельченную пробу смешивают с 2 – 4-кратным избытком подходящего твердого реагента и нагревают (500 - 800⁰С). При этом смесь не расплавляется, а только спекается.

Классификация реагентов для сплавления и спекания

- **Плавни:**
- **Щелочные** (карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси).
- **Кислые** (пиросульфат и гидросульфат калия, B_2O_3).
- **Окислительные** (щелочные плавни с добавкой окисляющих веществ – KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$ и др.).
- **Реагенты для спекания:**
- **Пероксид натрия** – Na_2O_2 .
- **Карбонаты щелочных металлов.**
- **Оксиды металлов** (магния, цинка, кальция).
- **Смеси карбонатов с оксидами** магния, цинка, кальция.

Плавни, применяемые при сплавлении

Плавень	Температура плава, °С	Разлагаемые вещества	Материал тигля
Na_2CO_3	853	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
K_2CO_3	903	То же	То же
$\text{K}_2\text{CO}_3 +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3$	712	»	»
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1000—1100	Алюмосиликаты, кислородные соединения Al, Zr, Sn, Ta, Nb, минералы РЗЭ	»
NaOH	321	Природные силикаты стекла, бокситы, фториды	Никель, железо циркон
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	419	Оксиды металлов	Платина, кварц, фарфор
B_2O_3	577	Силикаты, оксиды металлов	Платина
Na_2O_2	495	Полиметаллические руды (хромовые, ниобиевые, вольфрамовые и т. д.), металлы, сплавы	Никель, железо, циркон

Оборудование для «сухих» методов разложения



Муфельная печь



Микроволновая печь



Нагревательная камера

«Мокрые» методы.

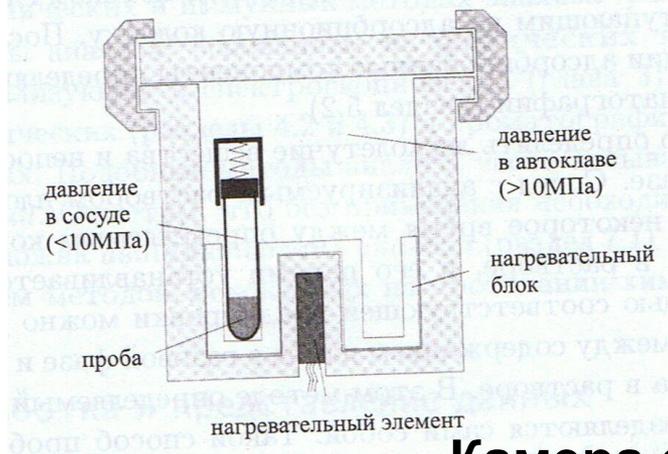
Разложение кислотами

- **Концентрированные минеральные кислоты** (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 , H_3PO_4 и др.).
- **Органические кислоты** (уксусная, щавелевая, винная, лимонная, муравьиная и др.).
- **Смеси, содержащие кислоты:**
- HCl (HNO_3 , H_2SO_4) + H_2O_2 ;
- HCl + H_2SO_4 + HClO_4 ;
- HNO_3 + H_2SO_4 ;
- HCl + HNO_3 (3:1) – царская водка и др.

«Мокрые» методы. Другие способы

- *Водные растворы солей и оснований:*
- Гидроксиды (NaOH, KOH);
- Карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3);
- Аммиак и соли аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl).
- *Пары азотной кислоты.*

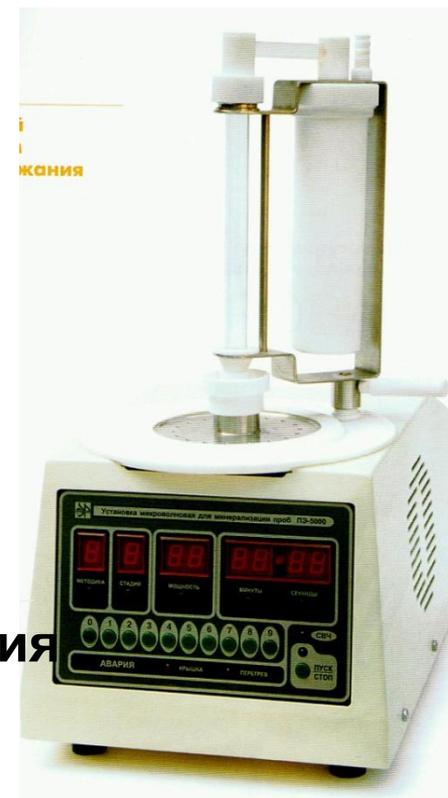
Оборудование для «мокрых» методов разложения



**Автоклав
для разложения
проб кислотами**

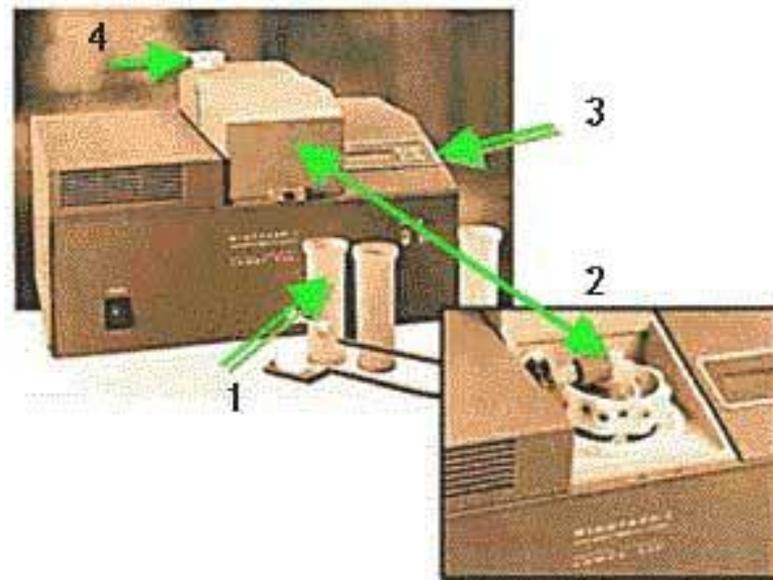
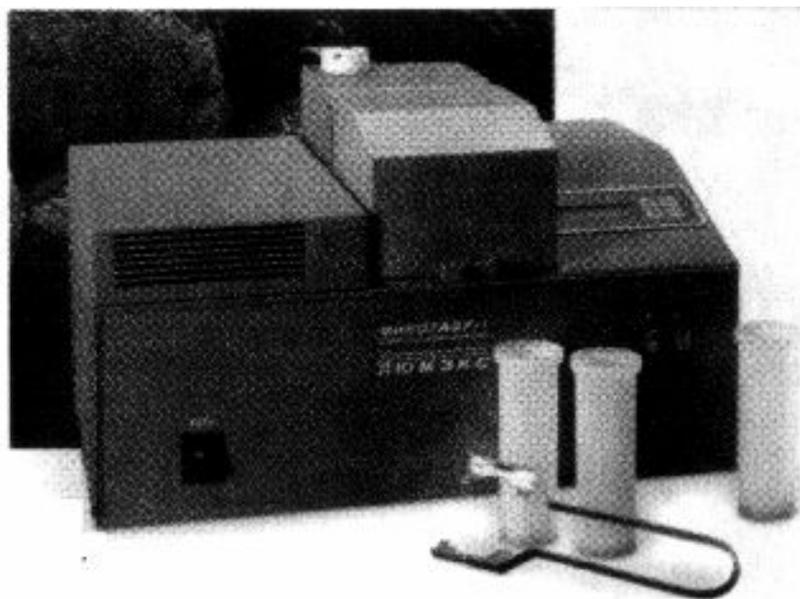


**Камера фотолизного окисления
пробы под действием
УФ –излучения**



**Микроволновая установка
для мокрой минерализации проб**

«МИНОТАВР»



Прибор для «мокрой» минерализации проб

Растворение пробы

Основные растворители:

- Вода.
- Органические растворители.
- Водные смеси (с кислотами; органическими растворителями).
- Водные растворы кислот, щелочей.
- Буферные растворы.
- Концентрированные кислоты и их смеси (см. «мокрые» методы разложения).
- Другие растворители.

Разделение и концентрирование

- **Разделение** – это операция, в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.
- **Концентрирование** – это операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

Концентрирование

Виды концентрирования:

- **Индивидуальное.**
- **Групповое.**
- **Абсолютное.**
- **Относительное.**

Способы концентрирования:

- **Удаление матрицы.**
- **Выделение микрокомпонентов.**

Индивидуальное концентрирование — это процесс, в результате которого из образца выделяется один микрокомпонент или последовательно несколько микрокомпонентов.

Групповое концентрирование — процесс, при котором за один прием выделяется несколько микрокомпонентов. Оно удобно для всех многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, искровая масс-спектрометрия и т. д.), индивидуальное же — для одноэлементных (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия).

Индивидуальное концентрирование — это более тонкий и сложный процесс. Исследователю приходится оперировать не только с различиями свойств микрокомпонентов и матрицы; необходимо одновременно использовать различия в свойствах микрокомпонентов или создавать такие различия искусственно.

Избирательность концентрирования повышается, если оно является многоступенчатым. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя различные хроматографические методы и зонная плавка.

Различают абсолютное и относительное концентрирование. Абсолютное концентрирование — это операция, в результате которой микрокомпоненты переходят из большой массы образца в малую; при этом повышается концентрация микрокомпонентов. Примером может служить упаривание матрицы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей.

Относительное концентрирование, называемое также обогащением, — это операция, в результате которой увеличивается соотношение между микрокомпонентом и главными мешающими макрокомпонентами, т. е. между элементом-примесью в концентрате и элементом-основой. К последней в этом случае не относят растворитель.

Концентрирование может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы и выделением микрокомпонентов. Под *выделением* понимают процесс, в котором нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу или часть фазы. Оба способа с успехом используют на практике. Трудно отдать предпочтение одному из этих вариантов вообще, безотносительно к объекту анализа и методу последующего определения.

Выбор приема работы в большой степени зависит от природы анализируемого объекта. Если матрица простая (содержит один-два элемента), легче удалить именно матрицу: в этом случае отделение матрицы удобно в сочетании с многоэлементными методами определения, например с атомно-эмиссионным спектроскопией. Особенно часто удаление матрицы используют в анализе металлов высокой чистоты. Если же основа многоэлементная (сложные минералы, сплавы, почвы), выделяют микрокомпоненты.

Выбор зависит также от используемого метода концентрирования. Например, соосаждение удобнее для выделения микрокомпонентов, чем для удаления матрицы, так как при этом микрокомпоненты могут частично соосаждаться с матрицей. Испарение удобно для отделения матрицы сравнительно простых и однородных легколетучих объектов: природных вод, летучих галогенидов, кислот, органических растворителей.

Для группового концентрирования используют как удаление матрицы, так и выделение микрокомпонентов; для избирательного концентрирования предпочтительно выделение микрокомпонентов. По сравнению с выделением микрокомпонентов удаление матрицы, как правило, связано с большими расходами реактивов, времени, с потерями концентрируемых микрокомпонентов.

Методы концентрирования ООС

Жидкие пробы:

- Упаривание.
- Вымораживание.
- Экстракционное концентрирование.
- Ионообменное концентрирование.

Твердые пробы:

- Сублимация (возгонка).
- Флотация.
- Другие методы.

Распространенность методов концентрирования при анализе ООС

Объект	Жидкостная экстракция	Газовая экстракция	Твердофазная экстракция	Сорбция	Упаривание и дистилляция	Криогенное концентрирование	Мембранное разделение	Микроволновая пробоподготовка	Дериватизация	Хроматографические методы	Электрофорез	СФЭ**
Вода	•••	••	••	•••	•••	•	••	•	•	••	•	
Воздух				•••		••	••		•			
Почва	••	••	•	•••			•	•••		••	•	•••
Растения	••	•	•	•••			•	••		••	•	••
Корма и пища	••	•	•	•••			•	••		••	•	•
Биоткани	••	•	•	•••			•	••		•••	••	•

* Число точек характеризует распространенность метода.

** Сверхкритическая флюидная экстракция.

Основные методы разделения и концентрирования

- **Осаждение и соосаждение.**
- *Методы испарения.*
- *Экстракционные методы.*
- *Сорбционные методы.*
- **Электрохимические методы.**
- **Селективное растворение.**
- **Другие методы.**

Методы испарения

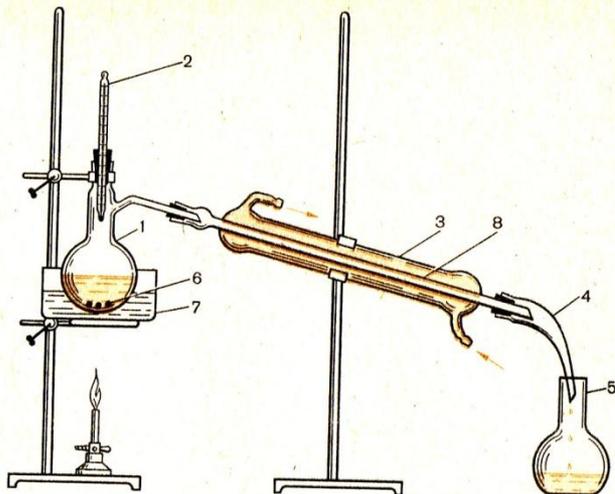
Методы испарения основаны на переводе вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное. Они основаны на разной летучести веществ.

Классификация методов:

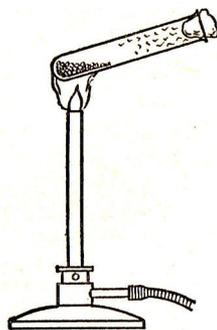
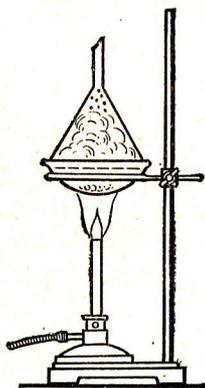
- ***Дистилляция*** – это перевод вещества из жидкого состояния в газообразное, с последующей его конденсацией.
- ***Отгонка*** – это выпаривание при котором удаляются летучие вещества. Разновидности отгонки – *лиофильная сушка, сухая и мокрая минерализация.*
- ***Сублимация (возгонка)*** – это перевод вещества из твердого состояния в газообразное и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкое состояние).

Дистилляция и сублимация — старейшие методы разделения в аналитической химии, но их широко используют и в современных методах определения следов элементов в самых различных объектах. Главные достоинства методов — простота, доступность, экспрессность, малая поправка на холостой опыт, большая степень *абсолютного концентрирования*. Эти методы часто объединяют под общим названием *методы испарения*, среди которых различают *простую отгонку (выпаривание)*, *ректификацию*, *молекулярную дистилляцию (дистилляцию в вакууме)*, *сублимацию (возгонку)*. Важное место занимают *сухая (озоление)* и *мокрая минерализация* органических и биологических проб, а также *отгонка неорганических веществ после химических превращений*. При этом, обычно при повышенных температурах, отгоняться может как основа (матрица), так и элементы-примеси.

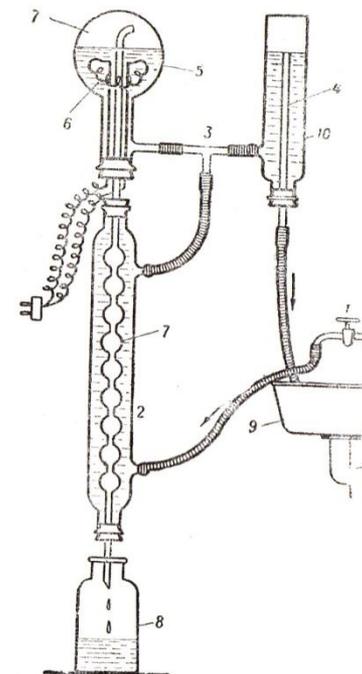
Оборудование, используемое в методах испарения



Отгонка



Сублимация



Дистилляция

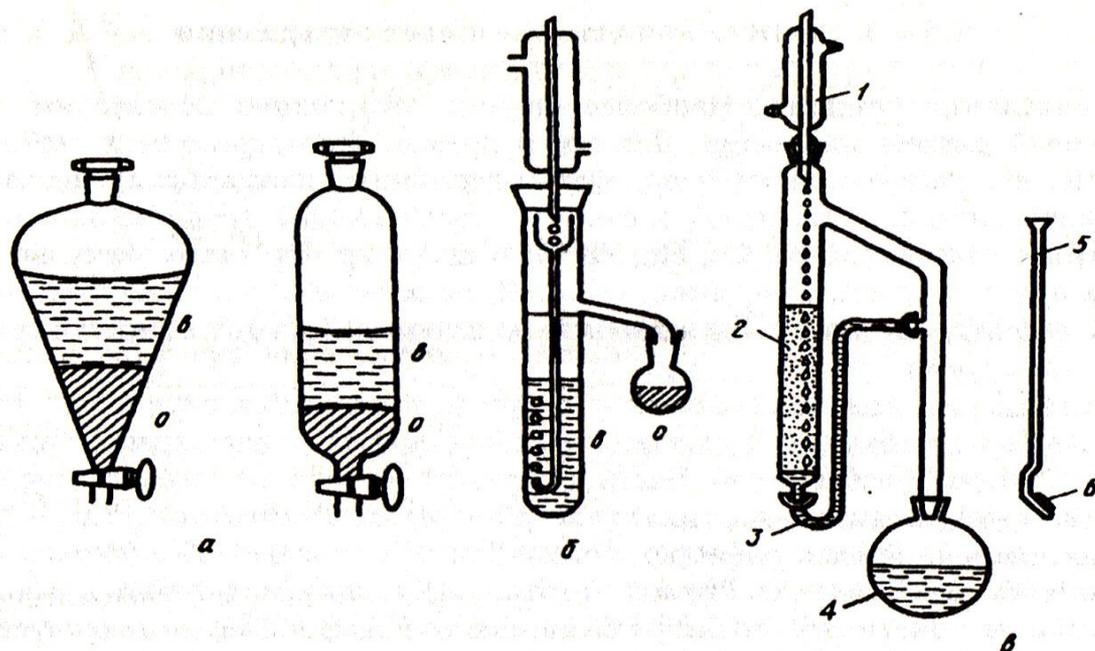
Экстракция

Экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами (обычно между водой и органическим растворителем).

При экстракции протекают процессы:

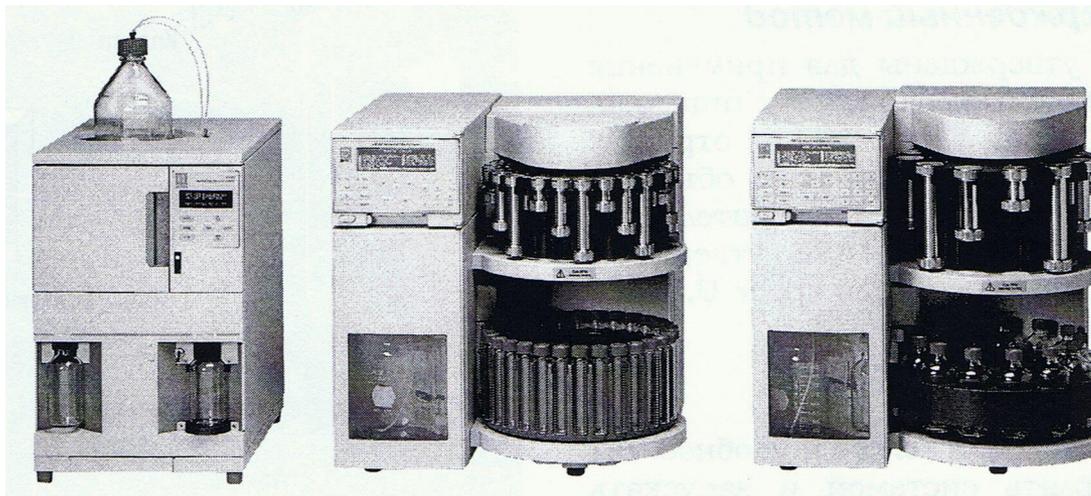
- Образование экстрагируемых соединений;
- Распределение экстрагируемых соединений между двумя фазами;
- Реакции в органической фаза.

Оборудование для проведения экстракции



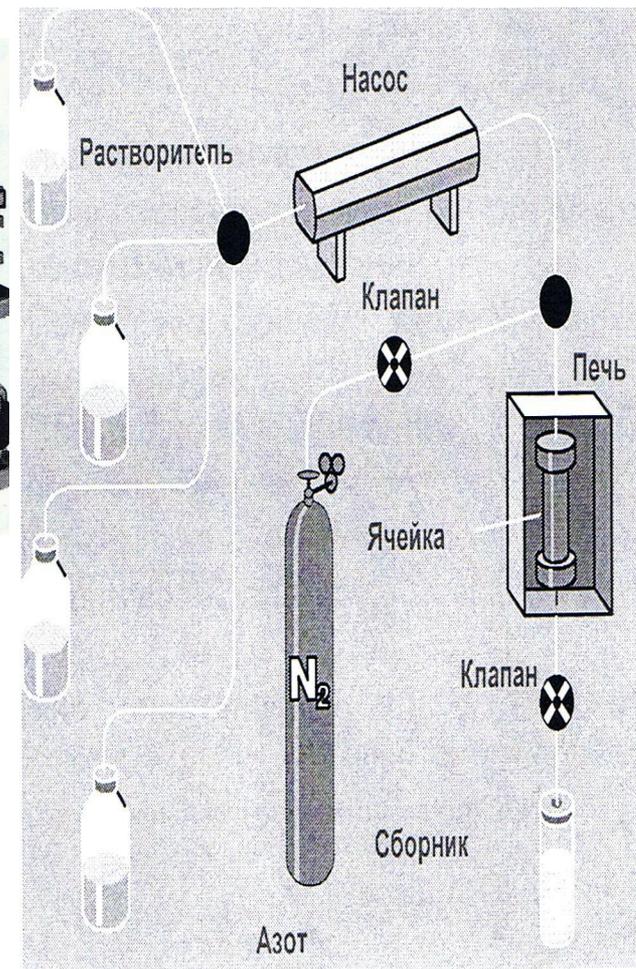
***а* – делительные воронки; *б, в* – приборы для непрерывной экстракции: 1 – холодильник; 2 – экстрагируемая жидкость; 3 – трубка возврата экстрагента; 4 – резервуар для экстрагента; 5 – воронка для диспергирования растворителя; 6 – пористый стеклянный диск**

Автоматизированная система экстракционной пробоподготовки



**Система для ускоренной
экстракции растворителями**

Этапы экстракции



Сорбция

Сорбция – это процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами).

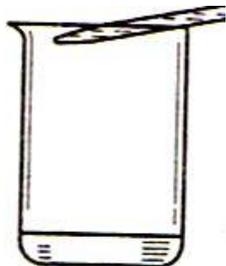
Виды сорбции:

- ◆ Физическая;
- ◆ Химическая (хемосорбция);
- ◆ Абсорбция;
- ◆ Адсорбция.

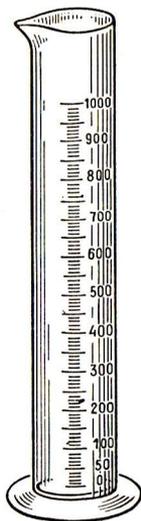
Способы сорбции:

- ◆ Статический;
- ◆ Динамический;
- ◆ Хроматографический.

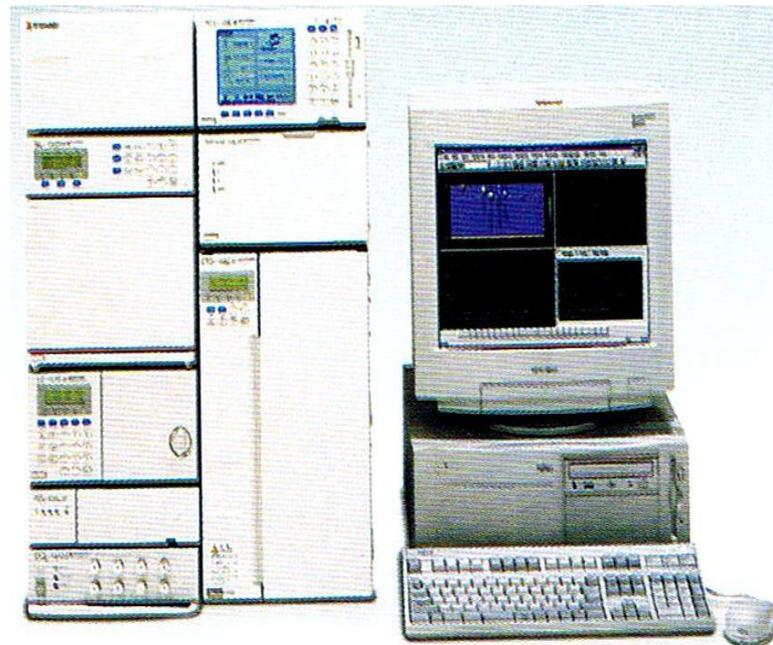
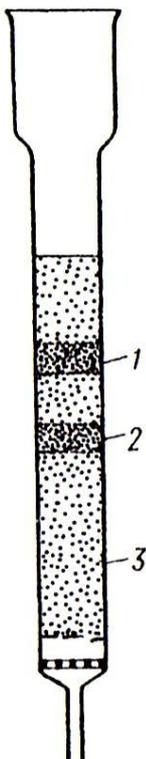
Оборудование для проведения сорбции



Стакан



Цилиндр



Хроматограф

Хроматографическая колонка

Некоторые современные методы разделения и концентрирования

- ***Флотация*** – метод концентрирования и разделения смеси твердых частиц, основанный на различии в смачиваемости.
- ***Газовая экстракция*** – разделение летучих соединений пробы продувкой через нее инертного газа.
- ***Парофазный анализ*** – метод разделения и концентрирования за счет экстракции летучих компонентов смеси газом (воздухом, азотом, гелием) в статических или динамических условиях.
- ***Разделение с помощью мембран.***
- ***Микроволновое излучение.***

Некоторые современные методы разделения и концентрирования

- ***Криогенное концентрирование*** – основано на вымораживании токсичных примесей.
- ***Твердофазная экстракция*** – разделение веществ в результате сорбционных или ионообменных взаимодействий.
- ***Сверхкритическая флюидная экстракция*** – выделение токсичных примесей сверхкритическими жидкостями-флюидами.
- ***Экстракция субкритической водой*** – извлечение примесей горячей водой под высоким давлением.
- ***Дериватизация*** – получение химических производных токсичных примесей.

Устранение влияния мешающих примесей

Может быть осуществлено:

- **Разделением.**
- **Селективной экстракцией.**
- ***Маскированием.***
- **Хроматографией.**
- **Другими методами.**

Маскирование

Это устранение влияния мешающих ионов путем связывания их в устойчивые комплексные соединения.

Маскирующие реагенты:

□ *Неорганические:*

- Полифосфаты;
- Галагенид-ионы;
- Цианид-ионы;
- Тиосульфат-ионы;
- Аммиак.

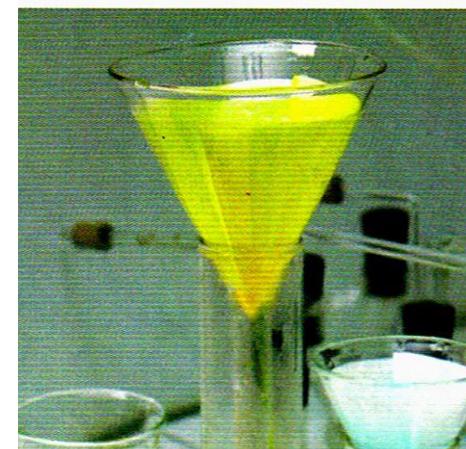
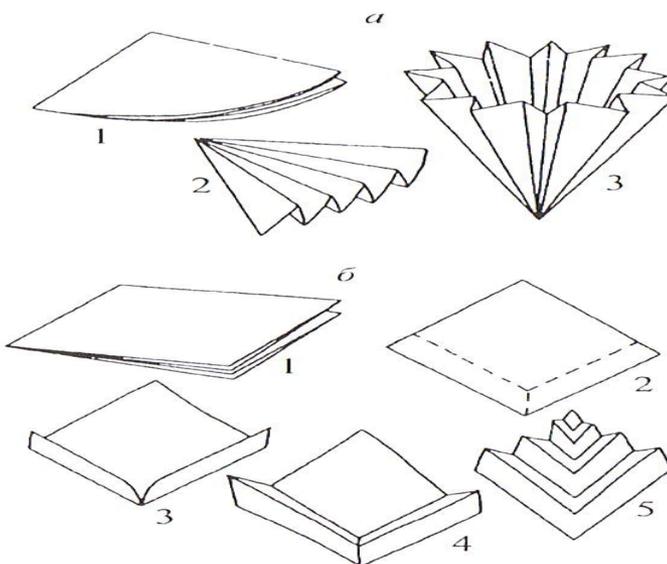
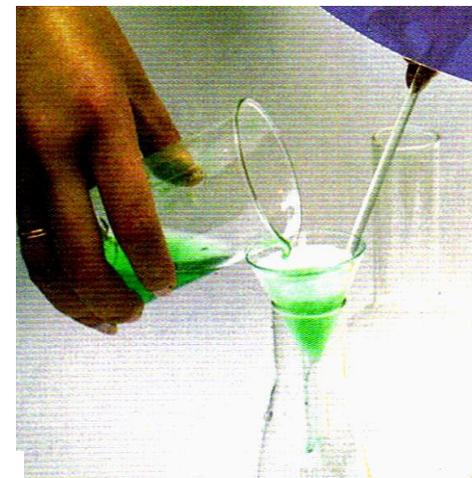
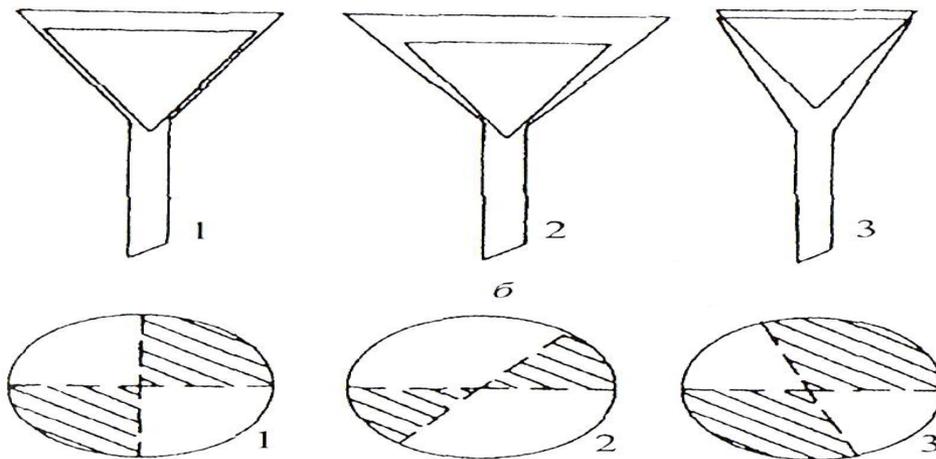
□ *Органические:*

- Оксикислоты (винная, лимонная, салициловая);
- Комплексоны;
- Глицерин;
- Мочевина и тиомочевина.

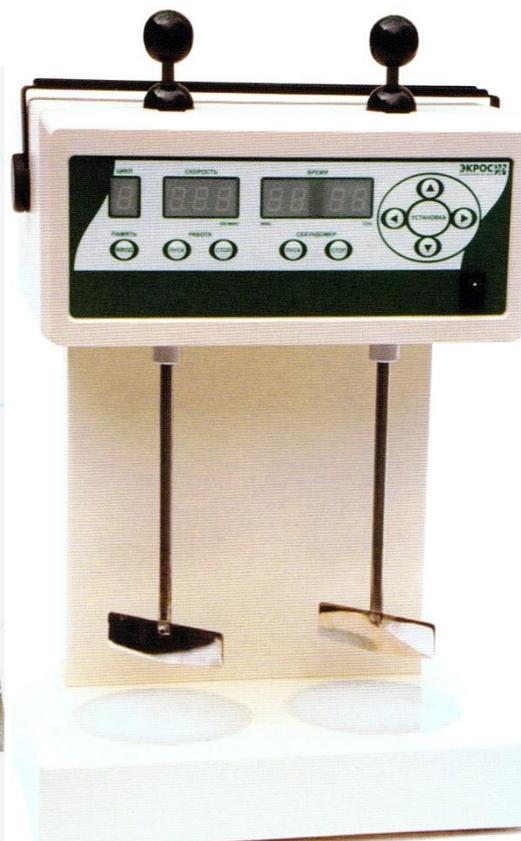
Специфические способы подготовки к анализу ООС

- ***Почвы:***
- **Вытяжки (водные, солевые, кислотные, буферные).**
- ***Растения:***
- **Сок.**
- **Вытяжки и выжимки.**
- **Настои, настойки, отвары.**

Оборудование для приготовления ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК



Перемешивающие устройства



Из изложенного выше следует, что этапы отбора и предварительной подготовки проб включают целый ряд трудоемких операций, каждая из которых несет объективные и субъективные источники погрешностей, причем общая погрешность складывается из суммы систематических и случайных погрешностей, возникающих на каждом из этапов. К ним, в частности, относятся:

- изменение образца при отборе проб (разрушение, испарение, химические реакции);
- недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание проб;
- несовершенство методик хранения (высыхание проб, протекание ферментативных реакций и т.п.);
- потери токсикантов при предварительной обработке проб, обусловленные их истиранием, испарением, окислением;
- загрязнение веществами, входящими в состав материалов, из которых изготовлены сосуды для хранения проб и измельчающие устройства;
- загрязнение проб компонентами воздуха, упаковочных материалов, воды или реагентов, следы которых остались на стенках сосудов при обработке предыдущих образцов.

При определении СОЗ крайне важно оценить эти погрешности по сравнению с погрешностью измерения аналитического сигнала. Для их уменьшения необходимо точно соблюдать схемы и правила предварительной подготовки проб, чистоты оборудования и рабочих мест, использовать проверенные методики пробоотбора и пробоподготовки.