

Министерство образования и науки Челябинской области
Государственное бюджетное профессиональное образовательное
учреждение
«Озерский технический колледж»
(ГБПОУ ОзТК)

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА
по теме: «Отбор проб и их подготовка к анализу»

18.02.12. Технология аналитического контроля химических соединений
МДК 04.01. Технология выполнения работ по рабочей профессии 13321

Лаборант химического анализа

Группа ТК-17 с

Преподаватель: Будко Е.Е.

Озерск

2018

Содержание

Введение.....	3
1. Отбор проб объектов природной среды.....	4
2. Методы концентрирования проб.....	14
3. Стабилизация, хранение, и транспортировка проб для анализа.....	19
4. Подготовка проб к анализу в лаборатории.....	28
Список использованных источников.....	38

Введение

Пробоотбор и пробоподготовка являются основой современной аналитической химии.

Первичная цель, которой необходимо руководствоваться при исследовании веществ – тех, что окружают человека, и тех, которые он использует в той или иной форме в своей деятельности, - заключается во всестороннем изучении свойств веществ и материалов.

Свойства материалов определяются их составом, причем учитывая как основные компоненты, так и примеси.

Более того, часто свойства материалов зависят от распределения примесей или компонентов по объему вещества (материала).

Если химик – аналитик не учитывает эти трудности при пробоотборе, то вероятность получить удовлетворительные результаты стремится к нулю.

Прежде чем приступить непосредственно к пробоотбору и пробоподготовке образца, химику необходимо четко сформулировать цель анализа.

Например, следует ответить на такие вопросы:

– Что следует проанализировать? Что представляет собой объект анализа?

В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить.

Однако, если речь идет о более сложном образце – промышленном материале почве, воздухе, пищевых продуктах – необходимо прежде всего решить, как произвести отбор пробы и как обеспечить ее представительность.

– Какую информацию следует получить в результате анализа?

– Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности?

– Следует ли проводить полный анализ образца или можно ограничиться определением примесей?

От этих факторов также зависит выбор методов отбора пробы и ее вскрытия.

1 Отбор проб объектов природной среды

Химический анализ чаще всего начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу лимитирует надежность и, в целом, качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.

Погрешность при пробоподготовке и отборе пробы часто определяет общую ошибку определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов. В свою очередь отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализируемого объекта, но и от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы настолько важны при проведении химического анализа, что обычно предписываются Государственным стандартом [1, 8].

Отбор проб воды

Чаще всего на водоеме отбираются так называемые разовые пробы. Однако при обследовании водоема может возникнуть необходимость отбора и серий периодических и регулярных проб — из поверхностного, глубинного, придонного слоев вод и т.д. Пробы могут быть отобраны также из подземных источников, водопровода и т.п. Усредненные данные о составе вод дают смешанные пробы.

В нормативных документах (ГОСТ 24481, ГОСТ 17.1.5.05. ИСО 5667-2 и др.) определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения репрезентативных проб.

Репрезентативной (от англ. representative — представительный, показательный) считается такая проба, которая в максимальной степени характеризует качество воды по данному показателю, является типичной и не искаженной вследствие концентрационных и других факторов. Различные

виды водоемов (водоисточников) обуславливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае.

Пробы из рек и водных потоков отбирают для определения качества воды в бассейне реки, пригодности воды для пищевого использования, орошения, для водопоя скота, рыбозаведения, купания и водного спорта, установления источников загрязнения.

Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притоков, пробы отбирают выше по течению и точке, где произошло полное смешение вод. Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, располагая на нужной глубине.

Пробы из природных и искусственных озер (прудов). Учитывая длительность существования озер, на первый план выступает мониторинг качества воды в течение длительного периода времени – несколько лет, а также установление последствий антропогенных загрязнений воды (мониторинг ее состава и свойств). Качество воды в водоемах (как озерах, так и реках) носит циклический характер, причем наблюдается суточная и сезонная цикличность. По этой причине; ежедневные пробы следует отбирать в одно и то же время суток, а продолжительность сезонных исследований должны быть не менее 1 года, включая исследования серий проб, отобранных в течение каждого времени года.

Пробы влажных осадков (дождя и снега) чрезвычайно чувствительны к загрязнениям, которые могут возникнуть при использовании недостаточно чистой посуды, попадании инородных (не атмосферного происхождения) частиц и др. Считается, что пробы влажных осадков не следует отбирать вблизи источников значительных загрязнений атмосферы — например, котельных или ТЭЦ, открытых складов материалов и удобрений, транспортных узлов и др. В подобных случаях проба будет

испытывать значительное влияние указанных локальных источников антропогенных загрязнений.

Образцы осадков собирают в специальные емкости, приготовленные из нейтральных материалов. Дождевая вода собирается при помощи воронки (диаметром не менее 20 см) в мерный цилиндр (или непосредственно в ведро).

Отбор проб снега обычно проводят, вырезая керны на всю глубину (до земли), причем делать это целесообразно в конце периода обильных снегопадов (в начале марта).

Пробы грунтовых вод отбирают для определения пригодности грунтовых вод в качестве источника питьевой воды, а также для технических или сельскохозяйственных целей; для определения влияния на качество грунтовых вод потенциально опасных хозяйственных объектов; при проведении мониторинга загрязнителей грунтовых вод.

Грунтовые воды изучают, отбирая пробы из артезианских скважин, колодцев, родников. Следует иметь в виду, что качество воды в различных водоносных горизонтах может значительно различаться, поэтому при отборе пробы грунтовых вод следует оценить доступными способами глубину горизонта, из которого отобрана проба, возможные градиенты подземных потоков, информацию о составе подземных пород, через которые пролегает горизонт. Поскольку в точке отбора пробы могут создаваться концентрации различных примесей, отличные от их концентраций в водоносном слое, необходимо откачивать из скважины (или из родника, делая в нем углубление) воду в количестве, достаточном для обновления воды в скважине, водопроводе, углублении и т.п.

Пробы воды из водопроводных сетей отбирают в целях определения общего уровня качества водопроводной воды, поиска причин загрязнения распределительной системы, контроля степени возможного загрязнения питьевой воды продуктами коррозии и др.

Для получения репрезентативных проб при отборе проб воды из водопроводных сетей соблюдают следующие правила:

- 1) отбор проб проводят после спуска воды в течение 10-15 мин — времени, обычно достаточного для обновления воды с накопившимися загрязнителями;
- 2) для отбора не используют концевые участки водопроводных сетей, а также участки с трубами малого диаметра (менее 1,2 см);
- 3) для отбора используют, по возможности, участки с турбулентным потоком – краны вблизи клапанов, изгибов;
- 4) при отборе проб вода должна медленно течь в пробоотборную емкость до ее переполнения.

При отборе проб следует обращать внимание (фиксировать в протоколе) на сопровождавшие отбор проб гидрологические и климатические условия, такие как осадки и их обилие, паводки, застойность водоема и др.

Посуда для отбора проб должна быть чистой. Чистота посуды обеспечивается предварительным мытьем ее горячей мыльной водой (стиральные порошки и хромовую смесь не использовать!), многократным споласкиванием чистой теплой водой. В дальнейшем для отбора проб желательно использовать одну и ту же посуду. Сосуды, предназначенные для отбора проб, предварительно тщательно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой и закупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляют воздух объемом 5-10 мл. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют одинаковые условия консервации и хранения [1, 2,8].

Отбор проб воздуха

Универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из воздуха все загрязняющие вещества, не существует. Выбор адекватного способа отбора определяется, прежде всего, агрегатным состоянием веществ, а также их физико-химическими свойствами.

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов (NO, NO₂, CO, SO₂), паров (преимущественно органических веществ с

температурой кипения до 230-250 °С), аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда вещества могут находиться в воздухе одновременно в виде паров и аэрозолей. Это преимущественно жидкости с высокой температурой кипения (дибутилфталат, капролактан и др.). Попадая в воздух, их пары конденсируются с образованием аэрозоля конденсации. Аэрозоли конденсации образуются также при некоторых химических реакциях, приводящих к появлению новых жидких или твердых фаз. Например, при взаимодействии триоксида серы с влагой образуется туман серной кислоты; аммиак и хлороводород образуют дым хлорида аммония.

Правильное установление агрегатного состояния вредного вещества в воздухе способствует правильному выбору фильтров и сорбентов и уменьшению погрешности определения, связанной с пробоотбором. Для предварительной оценки агрегатного состояния примесей в воздухе необходимо располагать сведениями об их летучести – максимальной концентрации паров, выраженной в единицах массы на объем воздуха при данной температуре.

Летучесть L (мг/л) рассчитывают по формуле (1):

$$L = 16 \cdot P \cdot M / (273 + t), \quad (1)$$

где P – давление насыщенного пара при данной температуре, мм. рт. ст.; M – молекулярная масса вещества; t – температура, °С.

При классификации вредных веществ по их агрегатным состояниям в воздухе необходимо учитывать помимо летучести их предельно-допустимые концентрации (ПДК). Например, ртуть по сравнению с бутилацетатом можно считать малолетучей жидкостью; летучести этих веществ при 20 °С соответственно равны 15 и 20 000 мг/м³. Однако в связи с большой разницей в ПДК (0,01 и 200 мг/ м³ соответственно) максимальное содержание в воздухе малолетучей ртути при 20 °С может превышать санитарную норму в 1500 раз, а содержание паров бутилового спирта только в 250 раз. Поэтому агрегатное состояние рекомендуется оценивать по отношению летучести вещества при 20 °С к его ПДК. Если относительная летучесть вещества (например, серной кислоты) ниже ПДК в 10 и более раз, то наличием паров

можно пренебречь. В этом случае определяют лишь содержание в воздухе аэрозоля. При значительном превышении ПДК (в 50 и более раз) определяют только пары (например, нафталин). К парам и аэрозолям следует относить вещества, летучесть которых при 20 °С составляет от 10 до 50 ПДК.

При проведении санитарно-химических исследований на производстве пробы отбирают преимущественно аспирационным способом путем пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему. Минимальная концентрация вещества, поддающаяся четкому и надежному определению, зависит от количества отбираемого воздуха.

Оптимальный объем воздуха V , необходимый для определения токсической примеси с заданной точностью, можно просчитать по формуле (2):

$$V = a \cdot V_0 / V_{\text{п}} \cdot K \cdot C, \quad (2)$$

Где a – нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг; V_0 – общий объем пробы, мл; $V_{\text{п}}$ – объем пробы, взятой для анализа, мл; C – предельно допустимая концентрация, мг/м³; K – коэффициент, соответствующий долям ПДК (1/2, 1 ПДК и т.д.).

Многообразие вредных веществ и агрегатных состояний в воздухе обуславливает использование различных поглотительных систем, обеспечивающих эффективное поглощение микропримесей [1, 2, 7, 8].

Отбор проб в жидкие среды

Отбор парогазовых веществ в жидкие поглотительные среды – наиболее распространенный способ. Анализируемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с поглотительной средой (хемосорбция), которая обеспечивает полноту поглощения за счет образования нелетучих соединений. При этом упрощается подготовка пробы к анализу, который обычно проводят в жидкой фазе.

Отбор проб в растворы осуществляют аспирацией исследуемого воздуха через поглотительный сосуд с каким-либо растворителем (органические растворители, кислоты, спирты, вода, смешанные растворы).

Скорость пропускания воздуха может меняться в широких пределах – от 0,1 до 100 л/мин.

Полнота поглощения зависит от многих факторов, в том числе от конструкции поглотительных сосудов. Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рыхтера, Зайцева.

Для физической адсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. В поглотителях с пористой пластинкой этот эффект достигается за счет уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, вследствие чего увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость аспирации может быть повышена до 3 л/мин.

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто также в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. Так, в поглотительных сосудах Зайцева высота столба растворителя составляет около 10 см. Однако предельная скорость аспирации не превышает 0,5-0,6 л/мин.

При отборе проб в поглотительные сосуды Рыхтера, в которых используют эффект эжекции, скорость аспирации воздуха может достигать 100 л/мин.

Более эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях исследуемых веществ с поглотительной жидкостью. Например, для поглощения аммиака и аминов применяют разбавленную серную кислоту, для поглощения фенола – раствор щелочи.

Для проверки эффективности работы поглотительного сосуда к нему присоединяют последовательно еще один или два поглотителя. Пробу воздуха с известным содержанием вредного вещества пропускают через все абсорберы и затем поглотительные растворы из каждого сосуда анализируют.

“Проскок” K (в %) вычисляют по формуле (3):

$$K = A_2 / (A_1 + A_2) \cdot 100, \quad (3)$$

где A_2 – масса вещества во втором абсорбере, мкг; A_1 – масса вещества в первом абсорбере, мкг.

Степень поглощения \mathcal{E} (в %) вычисляют по формуле (4):

$$\mathcal{E} = 100 - K \quad (4)$$

Эффективность поглощения считают достаточной, если в первом сосуде абсорбировалось около 95 % исследуемого вещества [3, 7].

Отбор проб в контейнеры

Этот метод рекомендуется для летучих веществ, содержащихся в воздухе в значительных концентрациях, а также при использовании для анализа метода газовой хроматографии, обладающего достаточно высокой чувствительностью. Для отбора проб воздуха применяют шприцы, газовые пипетки и бутылки.

К ограничениям этого метода отбора можно отнести следующие:

- ограниченный набор определяемых соединений;
- ограничение предела обнаружения примесей;
- сорбция компонентов на стенках контейнеров;
- возможность протекания химических реакций при хранении пробы в контейнере в присутствии влаги и кислорода воздуха.

Отбор проб почвы

Точечные пробы отбирают методом конверта по диагонали или другим способом, следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов и ключевых участков.

Метод конверта является наиболее распространенным способом отбора смешанных почвенных образцов и чаще всего применяются для исследования почвы гумусового горизонта. При этом из точек контролируемого элементарного участка (или каждой рабочей пробоотборной площадки) берут 5 образцов почвы. Точки должны быть расположены так, чтобы мысленно соединенные прямыми линиями, давали рисунок запечатанного конверта (длина стороны квадрата может составлять от 2 до 5 – 10 м). Обычно при изучении почвы отбирают пробы гумусового горизонта с глубины около 20 см., что соответствует штыку лопаты. Из

каждой точки отбирают около 1 кг (по объему около 0,5 л), но не менее 0,5 кг почвы. Почвенные образцы упаковывают в полиэтиленовые или полотняные мешочки и прилагают к ним этикетки (сопроводительные талоны).

Объединенную пробу почвы готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно – распределяющихся веществ (ПАУ, тяжелые металлы, радионуклиды и др.) точечные пробы обычно отбирают с помощью трубчатого пробоотборника послойно на глубине 0,5 и 20 см массой до 0,2 кг. При оценке загрязнения почвы летучими соединениями или веществами с высокой способностью к вертикальной миграции (нитрозоамины) пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля в герметично закрывающиеся емкости. При невозможности быстрого анализа на месте пробы хранят в условиях, как правило, описанных в методиках анализа.

Определенные трудности возникают при отборе почвы для радиологических исследований, что связано с перераспределением радионуклидов в ландшафтах после поступления из атмосферы. Для снижения влияния рельефа, вида почв и растительности, а также возможности сравнения данных, отбор образцов должен производиться таким образом, чтобы их радиоактивность характеризовала как можно большую территорию, а места отбора были ограничены участками с горизонтальной поверхностью и минимальным стоком. Кроме того, образцы радиоактивных проб должны отбираться с открытых целинных участков в ненарушенной структуре. На обследуемом участке желательно выполнить предварительную гамма – радиометрическую съемку.

Измерения рекомендуется производить на высоте 1 м от поверхности и не ближе 2 – 5 м от стен строений. Одновременно с радиоактивными образцами почвы отбирают и пробы растительности. При изучении миграции радионуклидов в наземных экосистемах каждого ландшафта выбирают наиболее характерные участки на протяжении всего профиля от водораздела к пониженным элементам рельефа. Для отбора образцов закладывают разрезы размером 70x150 см и глубиной 1 – 2 м (в зависимости от типа почв)

и отбирают пробы по горизонтали непрерывно по всему разрезу. Толщина отбираемых для радиометрических анализов слоев обычно не превышает 2 – 5 см.

Специфической процедурой является отбор проб с твердых, гладких и не сорбирующих поверхностей (глина, стекло, кафель, пластмасса, металл, лакокрасочные покрытия и др.). Для этой цели применяют ватно – марлевые или ватные тампоны, смоченные водой или органическим растворителем. Иногда берут мазки или смывы со стен, полов, окон производственных помещений (с площади примерно 0,5 м²), а с поверхности зданий соскабливают внешний слой покрытия толщиной 1 – 2 мм с площади 0,1 – 0,25 м² [1, 3,6, 8].

2 Методы концентрирования проб

Отбор проб на твердые сорбенты

Гранулированные сорбенты для отбора паров химических веществ из воздуха начали применять в конце 60-х годов в связи с широким развитием газовой хроматографии.

Способ отбора проб воздуха в жидкости для газохроматографического анализа в большинстве случаев неприемлем, так как не позволяет проводить концентрирование веществ из большого объема воздуха вследствие улетучивания растворителей и связанных с этим потерь анализируемых веществ.

Применение твердых сорбентов дает возможность увеличить скорость пропускания воздуха (по сравнению с пропусканием через жидкость) и за короткое время накопить исследуемое вещество в количестве, достаточном для его определения. Твердые сорбенты позволяют также осуществлять избирательную сорбцию одних веществ в присутствии других, кроме того, твердые сорбенты удобны как в работе, так и при транспортировке и хранении отобранных проб.

Твердые сорбенты, применяемые для отбора проб воздуха, должны обладать механической прочностью, иметь небольшое сродство к водяным парам (т.е. плохо сорбировать их), легко активироваться, иметь максимальную сорбционную способность по отношению к анализируемым веществам, а при анализе легко десорбировать поглощенное вещество, иметь однородную структуру поверхности.

Для анализа воздуха применяют три группы твердых адсорбентов, однако, ни один из сорбентов не является универсальным. Первая группа представляет собой гидрофильные неорганические материалы типа силикагелей и молекулярных сит. Вторая группа – гидрофильные неорганические материалы – активные угли. К третьей группе относят синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью

гидрофобности и небольшой удельной поверхностью – это пористые полимеры.

Силикагели. Силикагели($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) представляют собой гидрофильные сорбенты с высокоразвитой капиллярной структурой геля. Адсорбционная способность силикагеля обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп Si-OH, способных к образованию водородных связей с молекулами сорбата. Силикагели избирательно поглощают примеси полярных соединений, таких как амины, спирты, фенол, альдегиды и аминоспирты. Однако этот адсорбент применяют в практике анализа загрязнений реже, чем активный уголь и полимерные сорбенты. Это обусловлено его гидрофильностью, что приводит к значительному снижению сорбционной емкости ловушек.

Активный уголь. Угли являются неполярными сорбентами с сильно развитой пористой структурой. Удельная поверхность активного угля достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, уголь способен прочно удерживать большинство органических соединений и некоторые неорганические газы при обычной температуре. Воздух пропускают со скоростью $0,1-1,0 \text{ л/мин}$. Эффективность улавливания составляет $80-100\%$, а адсорбционная емкость сорбента может достигать сотен мг.

Активные угли избирательно поглощают углеводороды и их производные, ароматические соединения, слабее – низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Сконцентрированные на активном угле примеси удерживаются очень прочно, и десорбировать их при нагревании практически невозможно. Для извлечения примесей из ловушек с активным углем используют экстракцию.

Полимерные сорбенты. В условиях повышенной влажности применение активного угля и силикагеля для отбора проб становится практически невозможным. В этом случае рекомендуется применять полимерные пористые сорбенты, такие как порпаки, хромосорбы, полисорбы, тенакс и др.

Пористые полимеры инертны, гидрофобны, обладают достаточно хорошо развитой поверхностью, эффективно улавливают из воздуха примеси вредных веществ и не менее легко отдают их при термодесорбции. Успешно применяют для улавливания из воздуха примесей с большой молекулярной массой и таких опасных приоритетных загрязнителей, как пестициды, диоксины. Эффективность улавливания на полимерных сорбентах составляет 88-100 %. Недостатком является плохая адсорбция газов и паров низкомолекулярных соединений.

Для концентрирования вредных веществ из воздуха в качестве адсорбентов применяют также непористые адсорбенты – карбонат калия, сульфат меди, хлорид кальция и др. Преимуществом таких адсорбентов является высокоэффективная десорбция сконцентрированных микропримесей, в том числе одновременное переводение в раствор как самого сорбента, так и адсорбированных на его поверхность химических веществ.

Для быстрого и эффективного отбора микропримесей используют пленочные сорбенты, представляющие собой стеклянную крошку с размером зерен 3-5 мм, обработанную раствором, образующим пленку. Такой тип адсорбентов применяют для концентрирования из воздуха диметиламина, хлороводорода, фтороводорода и др [3, 4,6].

Криогенное концентрирование

Применяют при отборе из воздуха нестабильных и реакционноспособных соединений. Техника криогенного концентрирования сводится к пропусканию исследуемого воздуха через охлаждаемое сорбционное устройство с большой поверхностью, например, через стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным носителем (стеклянными шариками, стеклянной ватой). В качестве хладогентов используют следующие смеси:

- лед – вода (0 °С);
- лед – хлорид натрия (-16 °С);
- твердая углекислота – ацетон (-80 °С);

– жидкий азот (-185 °С).

Степень обогащения пробы целевыми компонентами может быть при этом очень высокой (100-1000 раз и более). Однако применение такого способа извлечения примесей из воздуха затрудняет предварительное удаление влаги, которая, конденсируясь в ловушках, мешает газохроматографическому определению примесей и увеличивает предел их определения. Эффективность криогенного извлечения примесей из воздуха очень высока от 91 до 100 %.

Хемосорбция

Хемосорбция представляет собой адсорбцию, сопровождающуюся химическим взаимодействием поглощаемого вещества и сорбента, обработанного соответствующим растворителем (реагентом). Хемосорбция протекает очень быстро, поэтому адсорбируются незначительные количества загрязняющих веществ. Примером использования для аналитических целей хемосорбентов являются индикаторные трубки. В качестве носителей в индикаторных трубках используют силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, хроматографических сорбенты. Определение основано на линейно-колористическом принципе, отражающем зависимость длины окрашенного слоя от концентрации вещества. Концентрацию находят по шкале, прилагаемой или нанесенной на трубку.

Концентрирование на фильтрах

Вещества, находящиеся в воздухе в виде высокодисперсных аэрозолей (дымов, туманов, пыли), концентрируют на различных фильтрующих волокнистых материалах: перхлорвиниловой ткани, ацетилцеллюлозе, полистироле, стекловолноне. Перспективными являются фильтры, состоящие из волокнистого фильтрующего материала, импрегнированного тонкодисперсным активным углем. Большой интерес также представляют фильтры, импрегнированные твердым сорбентом, с добавлением химических реагентов.

Так, для улавливания паров и аэрозолей ртути и паров иода используют фильтры, в качестве основы которых используют ткань, на которую нанесен сорбент, обработанный нитратом серебра (для иода) и иодом (для ртути).

Фильтры позволяют проводить отбор проб воздуха как при положительных, так и при отрицательных температурах и высоких скоростях аспирации воздуха.

Таким образом, следует еще раз отметить, что отбор проб воздуха является существенным этапом в исследовании, так как результаты самого точного тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл при неправильно проведенном отборе проб. Выбор адекватного способа отбора определяется, прежде всего, агрегатным состоянием веществ, а также их физико-химическими свойствами.

3 Стабилизация, хранение, и транспортировка проб для анализа

Пробы объектов окружающей среды могут отбираться как непосредственно перед анализом, так и заблаговременно. В последнем случае применяются промежуточные операции хранения и стабилизации проб.

Хранение проб, в том числе содержащих следовые количества исследуемых веществ, осложнено проблемой их потерь за счет сорбции на стенках сосудов, а также разрушения в растворителях и на поверхностях носителей под действием кислорода, света и других факторов внешней среды. В воде протекают процессы окисления – восстановления, биохимические процессы с участием бактерий и других живущих в ней объектов, а также физические и физико-химические процессы сорбции, седиментации и др.

В водных растворах, например нитраты в присутствии органики могут восстанавливаться до нитритов или даже до ионов аммония (в отсутствие органики эти процессы могут идти в обратную сторону из-за наличия в воде растворенного кислорода), а сульфаты – до сульфитов. Растворенный кислород может расходоваться на окисление органических веществ. Могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, цвет, мутность, вкус.

Некоторые элементы и их соединения способны довольно легко адсорбироваться на стенках сосудов (Fe, Al, Cu, Cd, Mn, Cr, Zn, PO_4^{3-} и др.). Из стекла (особенно темного) или пластмассы бутылей, напротив, ряд микроэлементов и следы веществ могут выщелачиваться (B, Si, Na, K). Указанные процессы иногда довольно значительно сказываются на ухудшении достоверности и точности анализа, поэтому данная группа технологических процедур хранения и стабилизации проб имеет важное значение.

Применение экспрессных методов анализа на месте помогает избежать многих осложнений с изменениями состояния анализируемых проб, однако это удается далеко не всегда, поэтому необходимо иметь представление о процессах, идущих в средах при хранении проб, а также знать правила его

правильного осуществления. В зависимости от предполагаемой продолжительности хранения отобранных проб иногда применяют процедуры их консервации. При этом универсального консервирующего средства не существует, поэтому для анализа отбирают несколько проб, каждую из которых консервируют, добавляя соответствующие химикаты.

Применение консервирующих средств полностью не предохраняет определяемое вещество или саму среду от изменения. Поэтому стараются даже консервированные пробы анализировать сразу или на следующий день, но не позднее, чем на третьи сутки после отбора пробы. При этом консервация сточных вод вообще весьма затруднительна.

Рассмотрим некоторые общие правила консервации и других способов предварительной обработки проб.

В процессе экоаналитической деятельности для обеспечения достоверности результатов все реагенты, особенно применяемые в больших количествах (вода, прочие растворители) должны быть по возможности высочайшей чистоты (с индексами чистоты осч, хч или хотя бы чда). Для определения очень низких концентраций даже реагенты высокой чистоты перед применением необходимо очищать дополнительно. Поэтому реагенты (в том числе для растворения и стабилизации проб) следует выбирать не только исходя из их химических свойств, но и с точки зрения возможности качественной оценки. Так, предпочтительнее кислоты, которые можно перегнать при низкой температуре (HCl , HNO_3). Следует избегать использования окрашенных пробок, поскольку пигменты могут содержать загрязняющие вещества или сами загрязнять хранящиеся под ними пробы.

Материалы, из которых изготовлены сосуды, устройства и инструменты для отбора проб, должны быть устойчивы к действию образца или реагента. Их поверхность должна быть гладкой и легко очищаться. В этом отношении наилучшие свойства имеет посуда из тефлона, однако следует учитывать, что она имеет зернистую структуру и может адсорбировать многие соединения.

Желательно использовать тщательно вымытые стеклянные (притертые) или полиэтиленовые пробки. Корковые или резиновые пробки предварительно кипятят в дистиллированной воде или обертывают полиэтиленовой пленкой.

Подготовленная для отбора образцов или проб стеклянная или полиэтиленовая посуда через несколько часов накапливает на поверхности загрязнения, адсорбируя их из воздуха лаборатории, поэтому посуду необходимо обрабатывать непосредственно перед употреблением.

При хранении проб органических ЗВ резко возрастает (по сравнению с неорганическими) опасность их окисления, гидролиза, фотолиза, ферментативных и бактериальных превращений. Так, например, под влиянием примесей металлов даже при весьма низких температурах (<+10 °С) из простейших ароматических и циклогексановых УВ могут образовываться ПАУ, которых на самом деле в анализируемой среде первоначально не было. Многие аминокислоты (например, фенилаланин, триптофан, тирозин, пиримидиновые и пуриновые основания нуклеотидов) также имеют в своем составе ароматические кольца и при повышении температуры и при наличии катализаторов также могут конденсироваться с образованием полиароматических углеводородов (ПАУ), что может приводить к искажению результатов при анализе неправильно хранившихся растительных и животных тканей. Именно поэтому такие образцы обычно хранят замороженными.

Особое меры предосторожности необходимо соблюдать при хранении проб хлорированной водопроводной воды, содержащей, например, ПАУ в следовых концентрациях 91 – 3 нг/л). Установлено, что даже при 5 °С в процессе хранения таких проб в течение 18 суток многие из углеводородов исчезают практически полностью. Поэтому для устранения потерь ПАУ рекомендуется в этом случае хранение пробы стабилизировать добавлением сульфата натрия, а также хранить их в темноте.

При хранении сточных вод, например, нефтехимических предприятий, следует учитывать присутствие в воде диспергированных нефтепродуктов, в

капельках и пленках которых растворяется основная часть ПАУ. В частности, содержание 3, 4 – бенз(а)пирена в стоках таких предприятий может на 3 - 4 порядка превышать его растворимость в чистой воде [5, 8].

В случае обычных, наиболее часто загрязняющих воду веществ применяются довольно простые и давно проверенные способы консервации и хранения проб, представленные в таблице 1.

Таблица 1 - Способы консервации, особенности отбора и хранения проб

Анализируемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 л воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
Активный хлор	Не консервируют	Несколько минут	-
Аммиак и ионы аммония	Не консервируют	2 часа	-
	То же	1 сутки	Хранить при 4 °С
	2-4 мл хлороформа или 1 мл концентрированной H ₂ SO ₄	1-2 суток	-
БПК	Не консервируют	3 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
	То же	1 сутки	Хранить при 4 °С
Вкус и привкус	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
Водородный показатель (рН)	Не консервируют	При отборе пробы	-
	То же	6 часов	В бутылки не оставлять пузырьков воздуха

Гидрокарбонаты	Не консервируют	2 суток	-
Железо общее	Не консервируют	4 часа	-
	2-4 мл хлороформа или 3 мл конц. HCl или HNO ₃	2 суток	
Жесткость воды	Не консервируют	2 суток	-
Запах	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
Кальций	Не консервируют	2 суток	-
Карбонаты	Не консервируют	2 суток	-
Металлы тяжелые	Не консервируют	В день отбора	-
Металлы тяжелые	3 мл HCl или HNO ₃	3 суток	
	То же	1 месяц	Хранить при 4 °C
Мутность	Не консервируют	2 часа	Перед анализом взболтать
Нефтепродукты	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутылки, для анализа используют весь объем пробы
	2-4 мл хлороформа	5 суток	-
	Экстракция на месте отбора	1 месяц	-
Никель	Не консервируют	В день отбора	-
	3 мл конц. HCl или HNO ₃	1 месяц	Хранить при 4 °C
Нитраты	Не консервируют	2 часа	-
	2-4 мл хлороформа	3 суток	Хранить при 4 °C

Нитриты	Не консервируют	2 часа	-
	2-4 мл хлороформа	3 суток	Хранить при 4 °С
ХПК	Не консервируют	4 часа	-
	10 мл H ₂ SO ₄	1 сутки	Хранить при 4 °С
Окисляемость перманганатная	Не консервируют	4 часа	-
	50 мл раствора H ₂ SO ₄ (1:3)	1 сутки	Хранить при 4 °С, при определении учитывать количество прибавленной кислоты
Пенистость	Не консервируют	В день отбора	-
Прозрачность	Не консервируют	4 часа	-
Растворенный кислород	Не консервируют	1 сутки	
Сероводород	Не консервируют	1 сутки	
Сульфаты	Не консервируют	7 суток	-
Сухой остаток	Не консервируют	В день отбора	-
Сухой остаток	2 мл хлороформа	1-2 суток	-
Фенолы	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутылки
	4 г NaOH	1-2 суток	Хранить при 4 °С
Фосфаты	Не консервируют	В день отбора	-
	2-4 мл хлороформа	1 сутки	-
Фториды	Не консервируют	7 суток	Отбирать в полиэтиленовую посуду

Хлориды	Не консервируют	7 суток	-
Цветность	Не консервируют	В день отбора	-
	2-4 мл хлороформа	1-2 суток	-

Однако, при добавлении к водным пробам их стабилизаторов всегда необходимо учитывать их свойства и те осложнения, которые могут возникнуть при анализе из-за применения консервирующих добавок.

Так, например, для предотвращения коагуляции крови к ней очень часто добавляют ЭДТА, которая связывает тяжелые металлы.

Большие трудности при определении фоновых и других следовых количеств ЗВ возникают в связи с тем, что уровни их содержания в природных объектах могут быть сравнимы с количествами этих соединений, вносимыми в образец с используемыми в анализе реагентами или при поступлении из окружающего воздуха. Влияние указанных примесей на результаты анализа в общем случае оценить довольно сложно, поэтому на последующих стадиях анализа их пытаются учесть с использованием холостого опыта.

Источником искажающих анализ загрязнений проб воздуха могут быть как мешающие примеси в анализируемой воздушной среде, так и сам аналитик. В частности, в продуктах выделения человека в воздух идентифицировано около 135 различных соединений, часть из которых потом поглощается анализируемыми средами из воздуха (например, бензол, толуол, хлорорганические соединения, полиароматические углеводороды и др.) или концентрируется на волосах и коже. А табачный дым, выдыхаемый курильщиком, содержит в среднем от 0,1 до 27 нг диметилнитрозамина. Содержащиеся в воздухе лаборатории примеси могут поглощаться сорбентами, используемыми для концентрирования и разделения определяемых веществ, по этой причине фильтровальная бумага и пластинки для ТСХ должны храниться в специальных условиях.

Особенностью проб воздуха является то, что их (воздух, отобранный в специальные емкости) практически не хранят. Исключение составляют пробы веществ, отделенных от воздушной среды путем аспирации в

жидкость или сорбции на твердые поглотители. При этом в первом случае применяют все описанные процедуры стабилизации и хранения водных (жидкостных) проб.

При экоаналитическом контроле загрязнения почв пестицидами и минеральными удобрениями, как и во всех остальных случаях, стараются пробы почвы на содержание остатков химикатов анализировать как можно раньше в естественно – влажном состоянии. Если в течение одного дня анализ провести невозможно, пробы, отобранные для определения содержания, например хлорорганических пестицидов (ХОП), высушивают до воздушно – сухого состояния в темном помещении. При определении фосфорорганических пестицидов (ФОП) почвенные пробы рекомендуется хранить в холодильнике без высушивания не более трех суток при температуре не выше 4 °С. Время хранения ФОП – не более 10 суток, а ХОП – 30 суток [8].

В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

При хранении биопроб – организменных жидкостей (моча, сыворотка крови, слюна и др.), тканей (мышцы, жир, волосы), необходимо учитывать их особенности. Например, работа с мочой требует постоянного контроля за изменением рН, так как он увеличивается со временем из-за действия бактерий, в ней содержащихся. Оптимальным способом стабилизации проб мочи считается добавление 1 мл CH_3COOH (ледяной) к 100 мл мочи (до рН 3,3 – 4,3). При определении ртути мочу необходимо стабилизировать азотной кислотой, подкисляя пробу до рН 1 и ниже.

Необходимо иметь в виду, что содержащиеся в слюне белковые вещества могут связывать анализируемые в них воды. В некоторых методиках перед хранением биопроб рекомендуется их сушка. Однако она обычно необратимо меняет их биологическую матрицу. Поэтому так называемую “сухую массу”, как правило, применяют лишь для грубого сравнения данных. Так, например, большая часть ртути, мышьяка и селена при сушке теряется, поэтому предпочтительней лиофилизация (обычно

вакуумная сушка при пониженной температуре), в ходе которой биологический материал изменяется меньше.

4 Подготовка проб к анализу в лаборатории

Развитие технологий аналитического контроля объектов окружающей среды в настоящее время идет двумя путями: разработка максимально селективных и чувствительных методов определения индивидуальных веществ или сочетание методов предварительной пробоподготовки (разделения и концентрирования) с неселективными методами определения в “комбинированных” методах анализа. Следует заметить, что применение таких комбинированных методов анализа часто позволяет получать необходимый результат, отвечающий всем метрологическим требованиям, более быстро и с меньшими материальными затратами, чем при использовании уникального и весьма дорогого оборудования.

Задачами пробоподготовки являются: гомогенизация, обогащение пробы (концентрирование), удаление мешающих примесей.

Гомогенизация проб особенно важна для твердых (сыпучих) образцов проб и реже жидких. Она обеспечивает воспроизводимость анализа и во многом технически облегчает количественный анализ.

Гомогенизацию твердых образцов, как правило, осуществляют путем размола, дробления, измельчения, смешения и т.п. Аналогичные операции применяют для подготовки проб к растворению или химической обработке (модификации), поскольку уменьшение размеров частиц сопровождается увеличением их поверхности и, соответственно, повышением скорости взаимодействия с реагентами [3, 4,8].

В таблице 2 приведены данные о распространенности методов концентрирования при анализе объектов природной среды. Применяется условное обозначение: ЖЭ – жидкостная экстракция, ГЭ – газовая экстракция, СБ – сорбция, О – отгонка, СМ – сухая минерализация, ММ – мокрая минерализация, СО – соосаждение, КК – криогенное концентрирование, Ф – фильтрация, МР – мембранное разделение, ИР – избирательное растворение, СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция.

Таблица 2 – Распространенность методов концентрирования при анализе объектов окружающей среды

Объект	Ж Э	Г Э	СБ	О	С М	М М	С О	К К	Ф	МР	ИР	СФ Э
Воды	***	**	** *	** *			*	*	*	** *		
Воздух			** *					**	** *	** *		
Почвы и донные отложения	**	**	** *		*	***					** *	***
Растения	**	**	** *		*	***					** *	***
Корма, пища	**	**	** *		*	***					** *	***
Ткани животных	**	*	** *		*	***						***
В целом	**	**	** *	*	*	***	*	*	*		**	***

Примечание: * - редко применяемые, ** - довольно распространенные, *** - наиболее распространенные.

Вывод: Исходя из данных таблицы, можно считать, что наиболее универсальными и наиболее часто применяемыми методами концентрирования является сорбция (абсолютный лидер) и экстракция.

Способы концентрирования микропримесей

1) *Выпаривание*

Выпаривание воды из проб – самый простой способ концентрирования и вполне доступный. Так легко можно увеличить концентрации растворенных веществ в 10 – 100 раз.

Недостатки:

- концентрируются не только определяемые в воде микрокомпоненты, но и макрокомпоненты при высоких концентрациях обычно мешают определению,
- нередко происходит выпадение осадков, дальнейшее определение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов пробы,
- потери и даже удаление определяемого вещества происходит, если это вещество летуче при температуре выпаривания,
- возможно и загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды.

Значительно эффективнее выпаривание после экстракции, т. е. выпаривание экстрагента.

2) *Отгонка микрокомпонента*

Этим методом концентрируют летучие вещества (аммиак, летучие фенолы, летучие кислоты и др.), а также те определяемые компоненты, которые можно превратить в летучие вещества (например, фтор в виде SiF_4 , цианиды в виде HCN). Недостатки: возможность разложения отгоняемого соединения и неполнота его отгонки.

3) *Соосаждение*

Один из самых эффективных методов концентрирования при определении неорганических веществ. Вводят в достаточном количестве соль другого металла (коллектор) и осаждают последний подходящим реактивом. Образующийся осадок увлекает с собой и микрокомпонент – определяемый металл. Соосаждение вызывается разными причинами. Иногда микрокомпонент должен был бы и сам давать осадок с прибавляемым реактивом (в соответствии с ПР), но вследствие очень малой его

концентрации без добавления коллектора образуется лишь коллоидный раствор, а вместе с носителем он осаждается, иногда микрокомпонент адсорбируется на поверхности осадка носителя, иногда он образует с носителем смешанные кристаллы.

Выпавший осадок растворяют в возможно меньшем объеме необходимого растворителя и анализируют полученный концентрат. Так можно достигнуть повышения концентрации в десятки тысяч раз.

Кузнецовым В.И. были предложены “органические коллекторы”: осадки, образующиеся при введении в водный раствор органического катиона (метилловый фиолетовый, метиленовый синий, фуксин и др.) и органического аниона (таннин, арсеназо, стильбазо и др.) [3, 4]

4) Экстракция

Экстракция органических веществ растворителями наиболее распространенный метод концентрирования при анализе вод. Сильная зависимость коэффициентов распределения от характера взаимодействия извлекаемого вещества с экстрагентом и водой позволяет с остаточной мерой вероятности предсказать группу растворителя для извлечения тех или иных органических веществ.

Для группового экстрагирования чаще всего рекомендуют циклогексан, хлороформ, метилхлорид, диэтиловый эфир.

Экстрагенты должны удовлетворять довольно жестким требованиям:

- экстрагенты должны обладать хорошей способностью извлекать выделяемое вещество или группу веществ,
- экстрагент должен отличаться малой растворимостью в воде и вода, с другой стороны, должна мало растворяться в экстрагенте,
- желательно, чтобы применяемый экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения, не ниже 50 °С,
- плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора,
- экстрагент не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора,

– экстрагент должен быть чистым и легко регенерироваться в лабораторных условиях.

Степень экстракционного извлечения (фактор извлечения R) зависит от константы распределения (P_0) этого вещества между органическим растворителем и водой и выражается формулой (5):

$$R = P_0 / (P_0 + r), \quad (5)$$

где r – отношение объемов водной и органической фаз ($V_{\text{водн.}}/V_{\text{орг.}}$).

Из этого уравнения (2) следует, что при прочих равных условиях степень извлечения вещества тем больше, чем больше константа распределения и чем меньше отношение объемов.

Если извлечение проводят многократно одинаковыми объемами растворителя, то степень извлечения после m таких обработок выражается формулой (6):

$$R_m = 1 - \left[\frac{r}{(P_0 + r)} \right]^m \quad (6)$$

Для достаточного извлечения требуется многократная обработка, что приводит к получению сильно разбавленного раствора определяемых веществ в органическом растворителе. Последующее выпаривание этого растворителя с целью концентрирования может привести к потере летучих органических веществ. Можно повысить коэффициент распределения в 2 – 5 раз, а следовательно и экстрагента, применяя высаливание, т. е. прибавление больших количеств NaCl и Na_2SO_4 .

5) Сорбция

Ранее в качестве сорбента использовали исключительно активный уголь. Однако сорбция на нем пригодна не во всех случаях, поскольку часто наблюдаются потери веществ, связанные с неполнотой их сорбции или десорбции, а также изменения в ходе сорбции – десорбции компонентного состава пробы в результате протекания на развитой поверхности активного угля побочных процессов, связанных с содержанием на поверхности каталитически активных металлов.

Возможность синтеза полимерных сорбентов с регулируемой жесткостью, размером пор и удельной поверхностью привела к тому, что за последние 10 – 15 лет сорбционное концентрирование органических веществ ведут почти исключительно с помощью синтетических полимерных сорбентов и гораздо реже – активного угля или неорганических сорбентов типа силикагелей.

Макросетчатые пористые синтетические сорбенты незначительно набухают в органических растворителях, обладают высокой механической прочностью, химически устойчивы, имеют регулярную структуру, при проведении полимеризации мономеров с различными полярными группами можно придать им различную по химическому действию поверхность.

В аналитической практике применяют сорбенты:

- неполярные – амберлиты ХАД – 1, ХАД – 2 и ХАД – 4;
- средней полярности – содержащие нейтральные фосфорильные группы амберлиты ХАД – 7 и ХАД – 8;
- высокополярные – содержащие амидные группы и нитрозогруппы амберлиты ХАД – 11 и ХАД – 12.

Наибольшее распространение получили неполярные сорбенты, при применении которых осуществляется в основном дисперсионные взаимодействия. Причем энергия связи в этом случае ниже энергии связи с поверхностью активного угля, поэтому легче осуществляется десорбция извлеченных веществ.

б) Вымораживание

Концентрирование примесей вымораживанием основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой форме. Этот метод пригоден для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно извлекаемых из воды другими методами.

Преимущества метода:

- незначительные потери летучих соединений,

- отсутствие загрязнения применяемыми реагентами,
- значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Основными факторами, определяющие эффективность процесса вымораживания, являются:

- скорость нарастания льда,
- возможность отвода вещества из зоны раствора, прилегающей к незамерзающему льду,
- структура льда.

Наиболее эффективен метод при работе с растворами малых концентраций (1 – 10 мг/л).

Варианты проведения процесса:

- сосуд (конусообразный, расширяющийся кверху) с анализируемой водой помещают в холодильник – морозильник с $T = -12\text{ }^{\circ}\text{C}$ или в баню с охлаждающей смесью и вымораживают основную массу воды. В этом варианте мы не можем влиять на параметры вымораживания.
- По Бейкеру.

Исследуемую воду помещают в круглодонную колбу, под углом 60° погружают в охлаждающую смесь с температурой равной $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, вращают с частотой 80 об/мин. Можно варьировать температуру и частоту вращения, влияя на скорость намерзания льда и быстроту отведения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного, чем остальной раствор. Хладагентами могут быть солевой раствор, фреоны, жидкий аммиак. Вымораживание ведут до замерзания примерно 9/10 раствора.

- Метод направленной кристаллизации.

Выполняют с помощью специальных установок, обеспечивающих постепенное погружение цилиндрических сосудов с концентрированным раствором в камеру с охлаждающей жидкостью таким образом, чтобы в сосудах происходил медленный рост монокристалла льда снизу вверх.

Для повышения стабильности процесса и сокращения времени предложено выращивать монокристалл от периферии к центру.

7) Мембранные методы

Мембранный метод – один из наиболее перспективных для концентрирования органических компонентов вод при обработке больших объемов проб.

Преимущества:

- минимум воздействия на состав проб,
- сильная зависимость результатов эксперимента от легко регулируемых факторов (форма ячейки, материал и пористость мембраны, давление, температура), как следствие – высокие коэффициенты концентрирования и при необходимости – фракционирование выделенных веществ по молекулярной массе или другим свойствам.

В качестве материала для полупроницаемых мембран чаще всего используют ацетилцеллюлозу. Описаны также полиамидные, полифурановые, полиакрилонитрильные мембраны, мембраны из полиэтилена различной плотности.

В случае обратноосмотических процессов, идущих при сравнительно высоком давлении, обычно применяют композитные мембраны, обладающие повышенной механической устойчивостью: химически модифицированное пористое стекло, полиуретаны, триацетат или полиамиды на полисульфоне.

Иногда в качестве методов пробоподготовки используют специальную дополнительную обработку проб для модифицирования (получения производных) анализируемого вещества в другое соединение, более легко определяемое выбранным методом анализа.

Для изменения поведения отдельных компонентов проб в процессах разделения рекомендуются различные способы. Можно, например, изменить растворимость вещества, что сказывается на его поведении при извлечении из жидких и твердых проб. Можно изменить полярность молекул путем превращения их в менее полярные производные, что повышает летучесть соединения. В других случаях вводят хромофорные группы или

электрофильные группировки для последующего определения методами спектрофотометрии или вольтамперометрии.

В принципе химическую модификацию определяемых соединений можно осуществлять на различных стадиях:

- до выделения компонентов из смеси;
- в процессе выделения (например, непосредственно в хроматографической колонке);
- после выделения вещества из матрицы.

8) Метод реакционной хроматографии

Метод основан на химическом взаимодействии компонентов смеси непосредственно в хроматографической системе, вне ее до или после разделения компонентов анализируемой смеси. Для этого используют такие химические реакции, как гидрирование и дегидрирование, этерификация и гидролиз, образование нелетучих соединений. Реакции проводят в реакционных петлях, включаемых в схему стандартного газового хроматографа. По изменению окраски или выпадению характерного осадка судят о природе примесей, зарегистрированных на хроматографе.

Таблица 3- Некоторые характерные реакции для различных классов веществ

Класс соединений	Реагенты	Окраска	Предел обнаружения, мкг
Спирты C ₁ -C ₈	K ₂ Cr ₂ O ₇ + HNO ₃	Черная	-
Альдегиды C ₁ -C ₆	Ce(NO ₃) ₄	Синяя	20
Меркаптаны	Изатин	Зеленая	100
	Ацетат свинца	Желтый осадок	100
Сульфиды C ₁ -C ₉	Нитропруссид натрия (пентацианонитрозильный феррат(II) натрия Na ₂ [Fe(NO ⁺)(CN) ₅])	Красная	50
Сульфиды C ₁ -C ₁₂	Изатин	Зеленая	50

Галогенпроизводные	AgNO_3	Белый осадок	20
Оксид азота	Реактив Грисса	Малиновая	-

9) Способ вычитания

В основе способа лежит реакция селективного образования каким-либо из компонентов разделяемой смеси нелетучих соединений с реагентом, помещенным непосредственно в аналитическую колонку или реакционную петлю до или после аналитической колонки. «Вычитание» может быть осуществлено в результате необратимо протекающих химических реакций или вследствие необратимой сорбции компонентов неподвижной фазой. Применяемые для этих целей химические реагенты и «вычитаемые» ими классы химических соединений представлены в таблице 4. Сопоставление хроматограмм, полученных до и после удаления из исходной смеси тех или иных компонентов, позволяет провести их групповую идентификацию.

Таблица 4 – Реагенты и адсорбенты для селективного «вычитания» различных классов органических соединений и анализируемой смеси

Реагент, адсорбент	«Вычитаемые» соединения
H_2SO_4 концентрированная	Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды
Малеиновый ангидрид	Диеновые углеводороды
Хроматон, модифицированный H_3PO_4	Азотсодержащие соединения
Хромосорб, модифицированный ацетатом свинца	Серосодержащие органические соединения
Na_2CO_3	Н-спирты, альдегиды

Предпочтительны решения, которые позволяют обойтись минимальным числом операций пробоподготовки. Кроме того, они должны быть адекватны друг другу по точностным параметрам, ведь, как известно, именно пробоотбор и пробоподготовка лимитируют надежность получаемых результатов [3, 4,8].

Список использованных источников

1. Афанасьев, Ю.А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды [Текст]: Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков и др. — М.: Изд-во МНЭПУ, 2001. — 337с
2. Большова, Т.А. Основы аналитической химии [Текст]: В 2 т. Т.1 : учебник / Т.А. Большова и др. / под ред. Ю.А. Золотова. – 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Академия, 2014. -400 с.
3. Дмитриев, М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде [Текст]: М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина. - М.: Химия, 1989. - 368 с.
4. Кузнецов, В. И. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосаждителями [Текст]: В. И. Кузнецов, Т. Г. Акимова / под. ред. проф. В. И. Кузнецова. М. : Атомиздат, 1968. - 232 с.
5. Муравьев, А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами [Текст]: учебное пособие/ А.Г. Муравьев. — СПб.: «Крисмас+», 1999. — 232 с.
6. Муравьева, А.Г. Оценка экологического состояния почвы [Текст]: А.Г. Муравьева, Б.Б. Каррыев, А.Р. Ляндзберг. — СПб: «Крисмас+», 2000. — 164 с.
7. Муравьева, С.И. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе [Текст]: С.И. Муравьева, Н.И. Казнина, Е.К. Прохорова. - М.: Химия, 1988. - 320 с.
8. Особенности пробоотбора и пробоподготовки объектов окружающей среды. [Текст]: УМК дисциплины / под ред. Т.А. Радченко. – Екатеринбург, Издательство Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – 47 с.