Отбор и подготовка проб для анализа компонентов окружающей среды

План лекции:

1. Отбор проб жидкости.
2. Отбор проб воздуха.

2.1 Отбор проб в жидкие среды.

2.2 Отбор проб на твердые сорбенты

3. Отбор проб твердых веществ.
4. Криогенное концентрирование.
5. Пробоподготовка.

ПРОБА

- ***генеральная*** (первичная, большая или грубая) отбирается непосредственно из анализируемого объекта 1—50 кг
- ***лабораторная*** (от 25 г до 1 кг). Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую — для арбитражных анализов, третью — непосредственно для анализа (анализируемая проба).
- ***анализируемая*** (проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10—1000 мг (если анализируемый объект — тв. в-во) или аликвот (если анализируемый объект — жидкость или газ).

При отборе пробы нужно учитывать:

1) **агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора пробы различны для газов, жидкостей и твердых веществ);**
2) **неоднородность анализируемого материала (чем однороднее вещество, тем проще отобрать пробу);**
3) **размер частиц, с которых начинается неоднородность;**
4) **требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта в зависимости от задачи анализа.**

1. Отбор проб жидкости

Способы отбора гомогенных и гетерогенных жидкостей различны.

Пробы ***гомогенной*** жидкости отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток и мерных колб. Отбор пробы из потока проводят через определенные интервалы времени и в разных местах.

Пробы ***гетерогенной*** жидкости отбирают не только по объему, но и по массе. Жидкость гомогенизируют (изменяют температуру, перемешивают или подвергают вибрации) или добиваются полного расслоения.

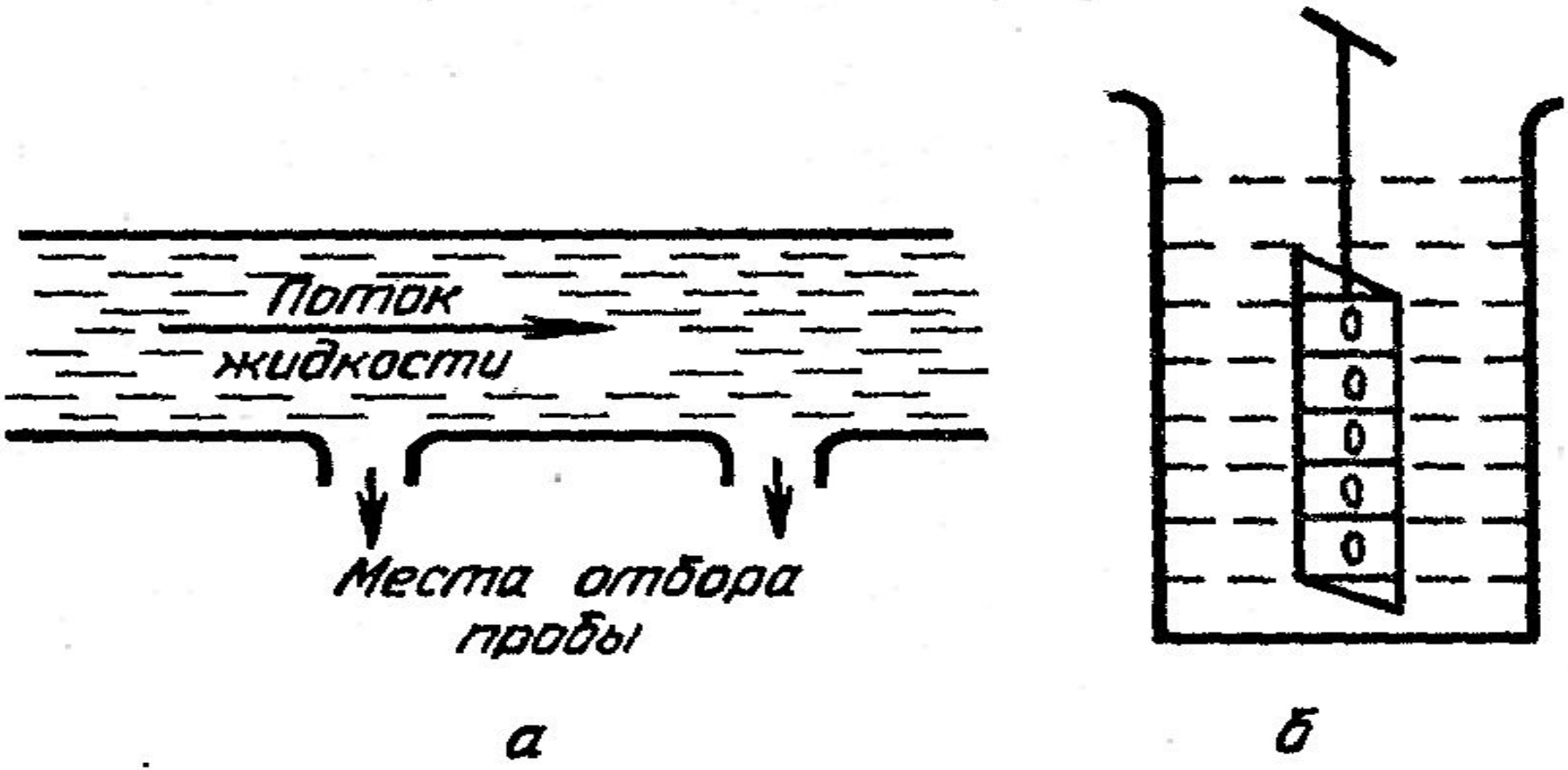
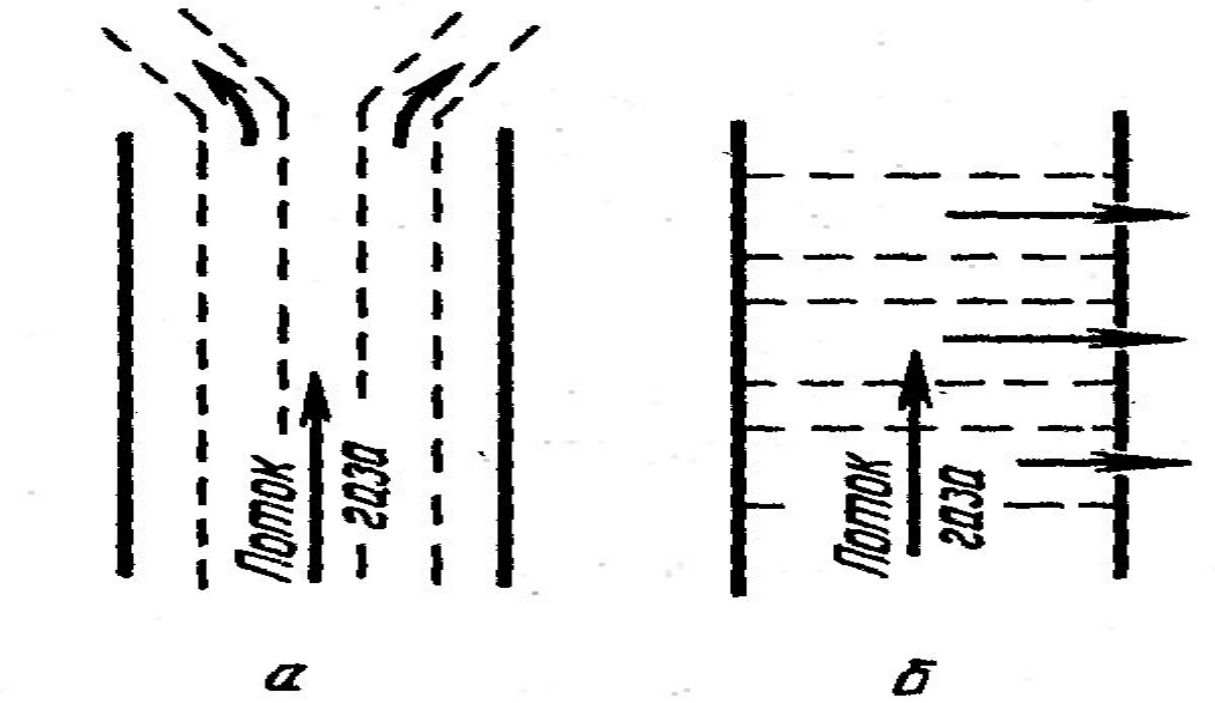


Рис.1 Отбор пробы: а) жидкости в потоке;
б) гетерогенной жидкости пробоотборниками с изолированными ячейками.

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

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

2. Отбор проб воздуха



Отбор пробы газа в потоке:

а - метод продольных струй;

б – метод поперечных сечений

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов (NO, NO_2, CO, SO_2), паров (преимущественно органических веществ с температурой кипения до 230-250 ºС), аэрозолей (туман, дым, пыль).

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:

$$L = 16 \times P \times M / (273 + t),$$

где P – давление насыщенного пара при данной температуре, мм. рт. ст.;

M - молекулярная масса вещества;

t – температура, ºС.

При классификации вредных веществ по их агрегатным состояниям в воздухе необходимо учитывать помимо летучести их предельно-допустимые концентрации (ПДК).

Пробы отбирают преимущественно аспирационным способом путем пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему.

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

$$V = a \times V0 / Vп \times К \times С,$$

где а – нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг;

V0 – общий объем пробы, мл;

Vп – объем пробы, взятой для анализа, мл;

С – предельно допустимая концентрация, мг/м^3;

К – коэффициент, соответствующий долям ПДК (1/2, 1 ПДК и т.д.)

2.1 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 (Рыхтера, Зайцева) 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.
- 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” К (в %) вычисляют по формуле:

$$\mathbf{К = A_2 /(A_1 + A_2) \times 100},$$

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

Степень поглощения Э (в %) вычисляют по формуле:

$$\mathbf{Э = 100 – К}$$

2.2 Отбор проб на твердые сорбенты

Применение твердых сорбентов дает возможность

1. увеличить скорость пропускания воздуха (по сравнению с пропусканием через жидкость)
2. за короткое время накопить исследуемое вещество в количестве, достаточном для его определения.
3. позволяют осуществлять избирательную сорбцию одних веществ в присутствии других,
4. удобны как в работе, так и при транспортировке и хранении отобранных проб.

Применяют 3 группы твердых адсорбентов:

I группа - гидрофильные неорганические материалы типа силикагелей и молекулярных сит.

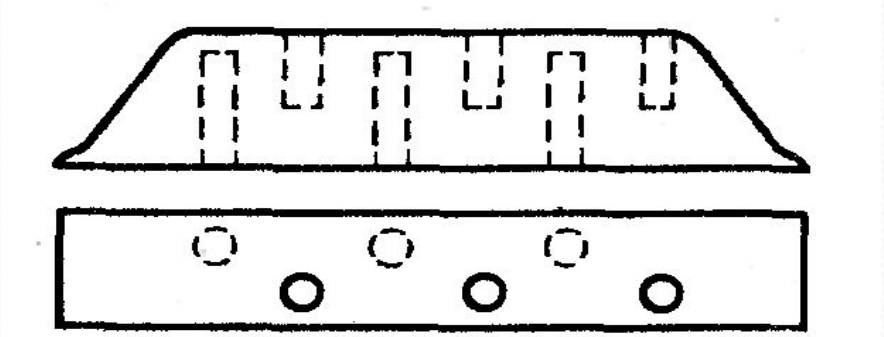
II группа - гидрофильные неорганические материалы – активные угли.

III группа - синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности и небольшой удельной поверхностью – это пористые полимеры.

3. Отбор проб твердых веществ

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток, стержни, прутья и т.д.) или сыпучего продукта. При пробоотборе от целого твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден.

Анализируемый объект либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка.



При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные щупы - пробоотборники.

После отбора генеральной (или лабораторной) пробы твердого вещества осуществляют:

- ***процесс гомогенизации,*** включающий операции измельчения (дробления) и просеивания;
- ***усреднение,*** включающее операции перемешивания и сокращения пробы
- Различают индивидуальную, среднюю и контрольную пробы. Индивидуальная проба характеризует нефть или нефтепродукты в определенное время при движении по трубопроводу или в определенном месте резервуара.
- Средняя проба позволяет судить о свойствах и качестве нефти или нефтепродукта, находящегося в одной или нескольких емкостях или протекающего по трубопроводу в течение определенного времени. ***Средняя проба составляется смешением индивидуальных проб.***
- Контрольная проба служит для контроля некоторых показателей качества нефти или нефтепродукта и представляет собой часть средней или индивидуальной пробы.
- Для характеристики качества нефти и нефтепродуктов и сравнения их показателей с требованиями технических норм наибольшее значение имеет средняя проба.

4. 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 ºС);**
- **лед – хлорид натрия (-16 ºС);**
- **твердая углекислота – ацетон (-80 ºС);**
- **жидкий азот (-185 ºС).**

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 %.

5. Пробоподготовка

Основные стадии:

1) высушивание:

Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при относительно высокой температуре (105—120°С). Воду определяют гравиметрическим косвенным или прямым методом.

В косвенном методе о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании или прокаливании.

Прямой гравиметрический метод основан на поглощении выделившейся из образца воды подходящим поглотителем, чаще всего безводным перхлоратом магния. О содержании воды судят по увеличению массы предварительно взвешенного поглотителя. Часто для определения воды применяют титриметрический метод с использованием реагента Фишера.

2) разложение (чаще с переведением пробы в раствор);

Способы разложения издавна делят на "сухие" и "мокрые": к первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); ко вторым – растворение анализируемой пробы в различных растворителях, преимущественно в кислотах и их смесях.

Растворение проб часто проводят в автоклавах, что имеет некоторые преимущества:

- обеспечивается разложение веществ, не взаимодействующих с реагентами при обычных температуре и давлении;
- уменьшается количество расходуемых реагентов; увеличивается скорость разложения;
- удается избежать потерь летучих продуктов реакции, за исключением газов после охлаждения автоклава и его разгерметизации.

Термическое разложение можно проводить как в отсутствие ***(пиролиз),*** так и в присутствии ***(сухое озоление)*** веществ, реагирующих с разлагаемым соединением.

- Все химические анализы в промышленности можно разделить на к**онстатирующие и оперативные,** или **экспрессные**.
- Результаты **констатирующих** анализов, как и анализируемые образцы, можно хранить, обрабатывать, перепроверять. Другое дело — **экспресс-анализы.** Повторить этот анализ обычно невозможно, но, главное, результаты должны быть получены настолько быстро, чтобы их можно было использовать для изменения технологического процесса, если это необходимо. Серьезнейшая задача производственного контроля, особенно экспрессного, — его автоматизация.
- Один из недостатков в организации аналитического контроля - неопределенность решений, которые должны приниматься по результатам анализов, а в связи с этим и недостаточная ясность в вопросе о том, где и когда анализы обязательны.
- Аналитический контроль в наибольшем объеме требуется при запуске нового производства и его освоения. По мере того как технологические процессы осваиваются и стабилизируются, число точек пробоотбора и частота анализа должны сокращаться. В сущности, контроль должен сохраняться в тех точках, где по тем или иным причинам есть колебания в составе веществ.