

Анализ объектов окружающей среды



Необходимость аналитического контроля состояния окружающей среды

- *Повышение средней температуры атмосферы*
- *Опасное усиление воздействия ультрафиолетовых лучей*
- *Кислотные дожди*
- *Постепенное ухудшение качества природной (а значит – и питьевой) воды*
- *Радиоактивное загрязнение*

Существует несколько классификаций объектов анализа:

- по агрегатному состоянию;
 - по химической природе (неорганические, органические, биологические);
 - по происхождению и принадлежности объекта.
 - По степени распространенности объекта и его важности.
 - Анализ объектов можно подразделить на рутинный и на разработку новых методов
- Как правило в лабораториях уже есть нормативная база с перечислением необходимых элементов анализа: объектов определения, методик анализа (часто стандартных) и регламентов их проведения (где, как и когда отбирается проба и т.д.)

Задачи и планирование анализа (при проведении нового анализа):

Выбирая метод и схему анализа, необходимо руководствоваться задачей анализа:

- **полный ли или частичный анализ проводится;**
- **известен ли состав пробы;**
- **определяются ли главные и побочные компоненты или следы;**
- **проводится ли деструктивный или недеструктивный анализ (это определяет выбор методики подготовки пробы);**

Задачи и планирование анализа: (при проведении нового анализа):

- каково число проб и есть ли возможность повторения определений (разовые или серийные определения; автоматизированный анализ);
- какова требуемая точность (полуколичественные определения или точный анализ);
- предполагаемые затраты времени (единичный, серийный, экспрессный анализ);
- ожидаемая стоимость анализа.

Классификация объектов анализа

- Химическая природа объекта (неорганические, органические, биообъекты).
- «Ведомственная принадлежность».
- Особенности объекта с точки зрения аналитика
- Присутствие определенного компонента

Классификации методов анализа объектов разного типа

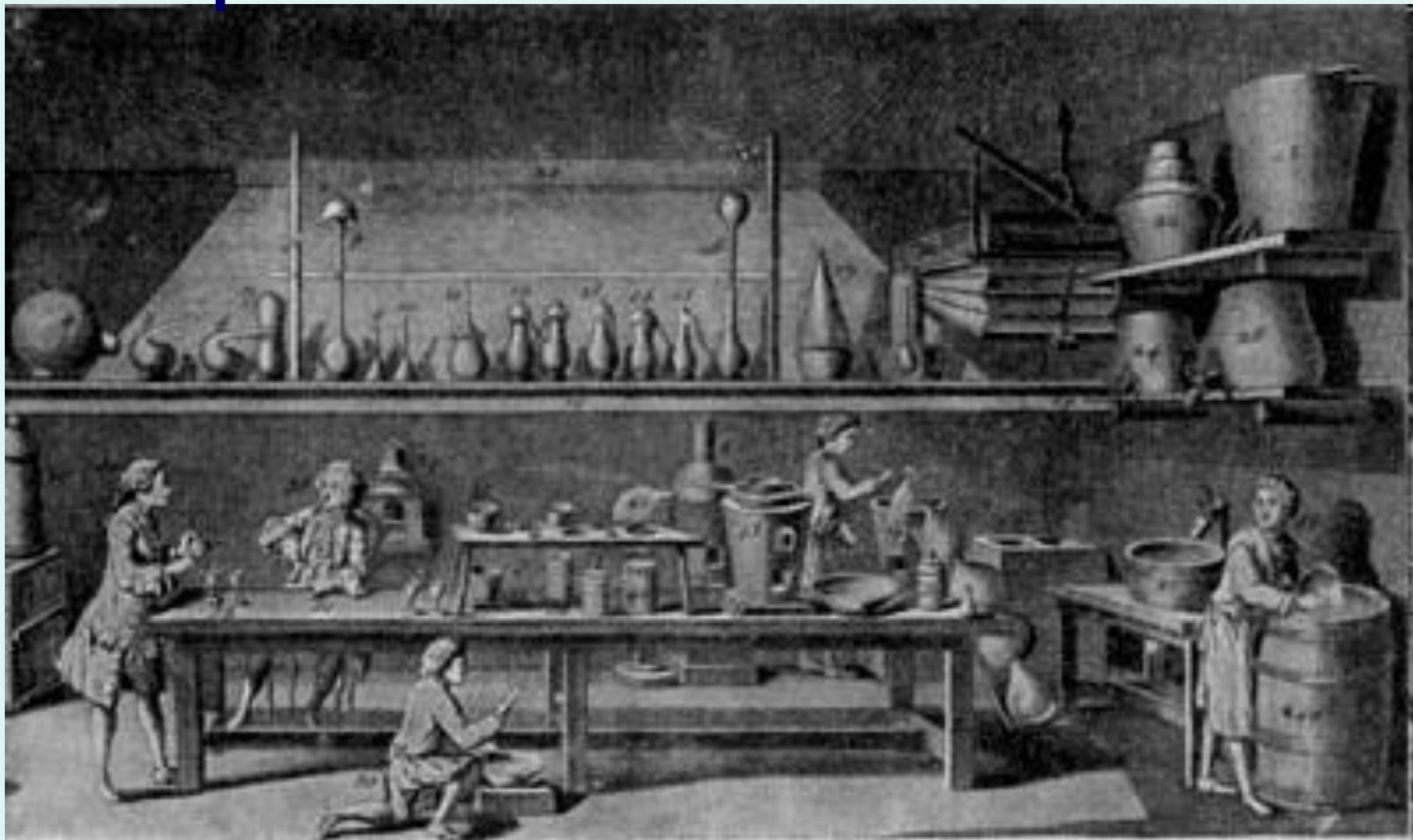
- По объектам анализа

- Металлы и сплавы
- Геологические объекты
- Объекты окружающей среды (воздух, природные и сточные воды, почвы)
- Продукты нефтехимической промышленности
- Пищевые продукты
- Клинический анализ

- По методам анализа

- Физические
- Химические
- Инструментальные
- Методы разделения

История анализа важнейших объектов



Химическая лаборатория. Гравюра из 'Энциклопедии' Дидро

История анализа важнейших объектов

- Развитие аналитической химии в значительной степени определяется запросами практики.
- XVIII веке необходимость контролировать состав отбеливающих растворов в текстильной промышленности привела к созданию редокс-титриметрии
- В XIX и особенно в XX веке возникали новые крупные прикладные проблемы, нуждающиеся в химико-аналитическом обеспечении.
- Каждая проблема приводила к необходимости создания множества методик анализа для некоторой группы объектов (геологических, технологических, медицинских, и т.п.).

Последовательная смена «приоритетных» объектов и видов анализа во многом определила новую историю аналитической химии как науки, а также развитие и практическое применение отдельных методов анализа.

Связь видов и методов анализа при решении глобальных прикладных проблем

Проблема	Период ее решения	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Развертывание массового производства различных видов техники	1900 – 1950	Горные породы и минералы, руды, металлы и сплавы	Вначале гравиметрия и титриметрия, затем атомно-эмиссионный анализ и фотометрия	Фазовый анализ	Экспрессность, возможность автоматизации

Связь видов и методов анализа при решении глобальных прикладных проблем

Проблема	Период ее решения	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Создание ядерного оружия и атомной энергетики	1940 – 1965	Урановые руды, ядерное горючее, конструкционные материалы для ядерных реакторов	Вначале фотометрия и ультрамикрoанализ. Затем радиоактивные методы, МС, кулонометрия и др	Изотопный анализ, дистанционный анализ	Снижение пределов обнаружения до 10^{-3} - 10^{-5} %, радиационная безопасность

Связь видов и методов анализа при решении глобальных прикладных проблем

Проблема	Период ее решения	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Создание радиоэлектронной промышленности	1955 – 1980	Полупроводниковые и другие функциональные материалы особой чистоты	Экстракционно-фотометрический и химико-спектральный анализ, ААС, ИВА, ЛЮМ, кинетические методы, искровая МС, метод электронного зонда.	Локальный анализ	Снижение пределов обнаружения до 10^{-6} - 10^{-8} %, использование малых навесок

Связь видов и методов анализа при решении глобальных прикладных проблем

Проблема	Период ее решения	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Борьба с загрязнением окружающей среды техногенными выбросами	1970 - 2000	Природные воды, атмосферный воздух, почвы, пищевые продукты	Все виды хроматографии, ХМС, ААС, ИВА, спектрофотометрия, лазерная спектроскопия, ионометрия, ЛЮМ, ПИА, тест-методы, сенсоры	Непрерывный динамический анализ, оценка интегральных показателей	Экспрессность, многокомпонентность, возможность автоматизации, внелабораторный характер анализа, надежная идентификация

Связь видов и методов анализа при решении глобальных прикладных проблем

Проблема	Период ее решения	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Управление наследственностью, профилактика заболеваний, борьба с болезнями	Настоящее время	Биообъекты, лекарства, отдельные клетки, белки, гены	Жидкостная хроматография, электрофорез, иммуноанализ, резонансные методы, МС, ПИА, секвенирование, тест-методы	Структурный анализ биополимеров, хиральный и конформационный анализ	Производительность и неdestructивный характер методик, особо малые пробы, необходимость автоматизации



Металлы и сплавы



Спектральная лаборатория

Виды анализа металлов и сплавов:

(С точки зрения металлурга-производственника)

- контроль сырьевых материалов;
- экспресс-контроль технологических процессов;
- маркировочный анализ продукции;
- арбитражный анализ (если в нем возникает необходимость);
- экологический контроль.

Аналитические задачи анализа металлов и сплавов:

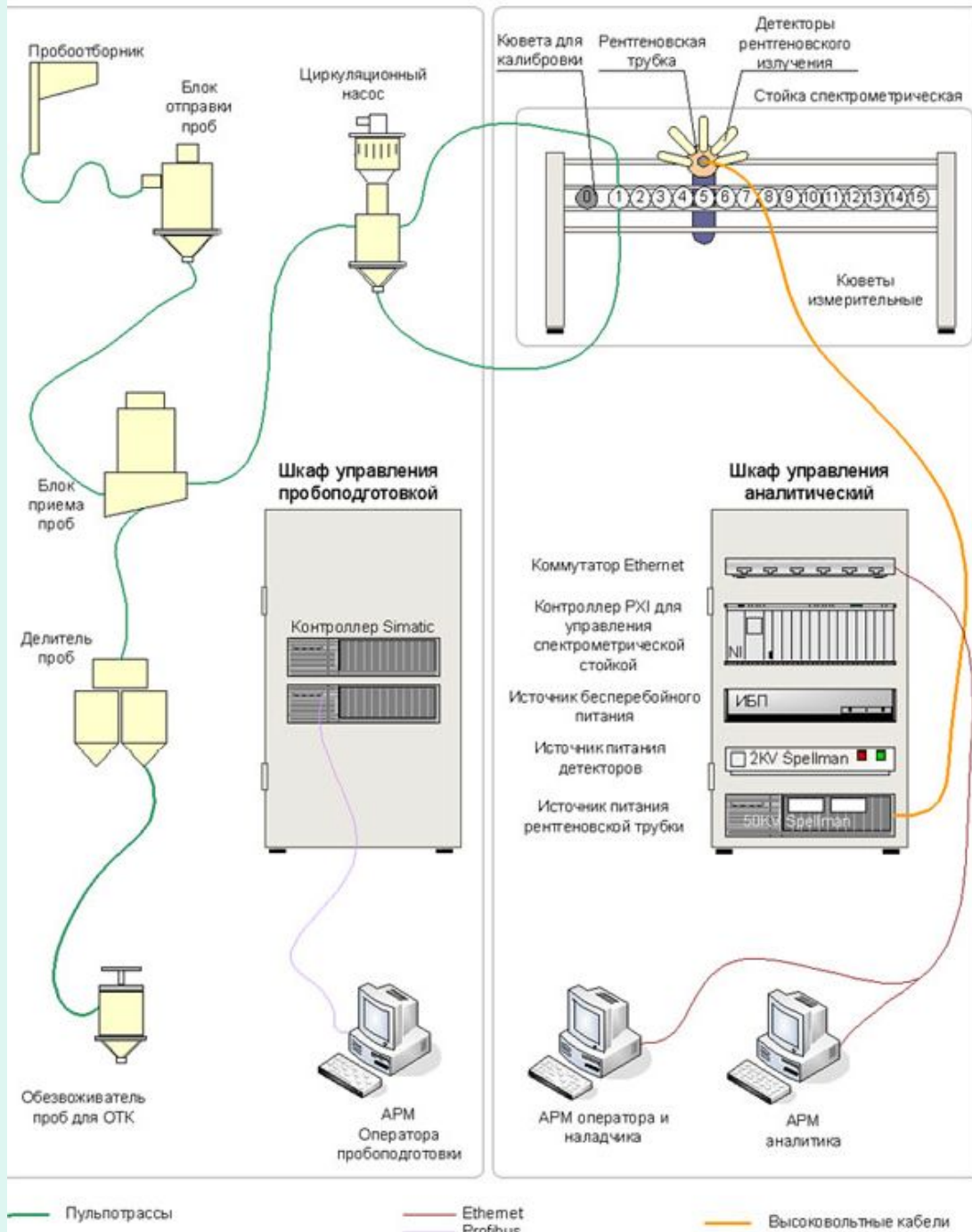
- контроль состава сырья, в основном на содержания целевых элементов;
- определение легирующих добавок и примесей в металлах, причем примеси надо определять в широком диапазоне концентраций;
- определение газообразующих примесей, они рассматриваются отдельно, поскольку для их определения обычно используют особые методы и приборы;
- фазовый анализ, т.е. анализ неметаллических включений и интерметаллидов, образующих отдельные фазы;
- экспресс-контроль технологических процессов. Это анализ на те же, в общем, компоненты, но обычно не на все, а главное – оперативно;
- анализ газовых выбросов, стоков, твердых отходов.

Методы анализа металлов и сплавов

- **пробирный анализ**, основанный на плавлении пробы с флюсами;
- **гравиметрический**;
- **титриметрический** - с середины XIX века, В 50-х и начале 60-х годов в аналитические лаборатории металлургических и машиностроительных предприятий пришло комплексонометрическое титрование;
- **электрохимический (особенно электрогравиметрия)** - в первой половине XX века.
- **Фотометрический** анализ начали применять еще в XIX веке, с середины же XX века этот метод стал одним из основных.
- **атомно-эмиссионная спектроскопия**- с 20-х годов XX века
- **атомно-абсорбционная спектрометрия** - В 60-70-е годы XX века.
- **рентгенофлуоресцентный метод** – 90-е года XX века.

Экспресс-контроль технологических процессов.

- Решать эту «классическую» задачу начали лишь в XX веке.
- Для достижения необходимой экспрессности и высокой производительности в металлургии в 70-е годы стали создаваться системы АСАК – *автоматизированные системы аналитического контроля производства.*



Анализатор рентгеновский AP-31 предназначен для рентгеноспектрального анализа химического состава пульп, суспензий и растворов. Анализатор работает по рентгенофлуоресцентному методу анализа. Анализатор позволяет определять содержания одновременно до 8 элементов и применяется в качестве датчика состава технологических потоков в режиме непрерывной круглосуточной эксплуатации на предприятиях цветной, черной металлургии, химической промышленности. Время анализа одного потока составляет 20-100 сек. и определяется методикой анализа.

Анализ неметаллических включений

С одной стороны, нужно определять валовое содержание «газообразующих элементов» (углерода, азота, водорода, кислорода, серы), с другой – вычленять и анализировать отдельные фазы (неметаллические включения).

развивались два направления исследований – определение «газов в металлах» и фазовый анализ металлов

- Большое развитие при определении газов получил метод вакуум-плавления. Для анализа газовых смесей, выделяющихся при плавлении, применяют масс-спектральный, атомно-эмиссионный, хроматографический, теплофизический методы.
- Был создан оригинальный спектрально-изотопный метод определения водорода, азота и кислорода (А.Н. Зайдель, А.А. Петров и др.).

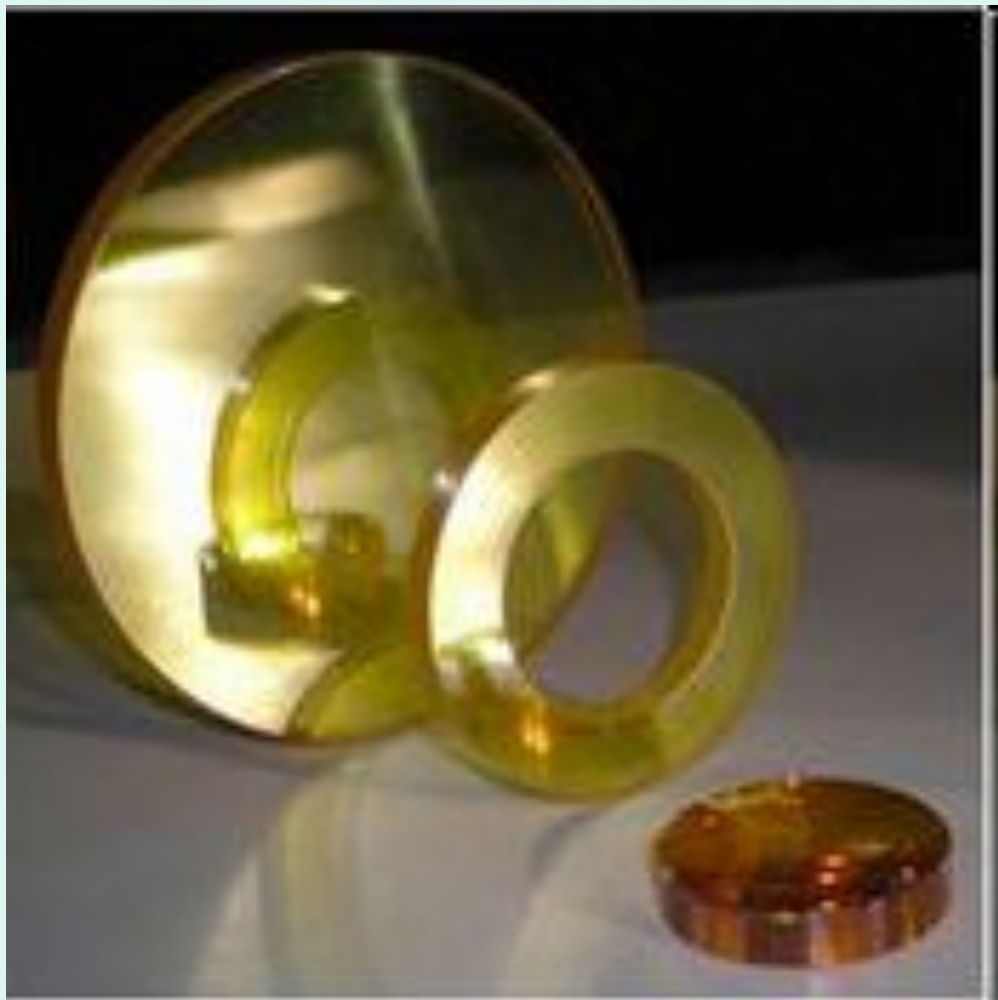
Параллельно с анализом газов в металлах развивался анализ неметаллических (или шлаковых) включений, целью которого является определение фазовообособленных примесей: окислов, нитридов, силикатов, сульфидов, гидридов.

Особенно трудная задача – определение высокодисперсных включений. При разработке таких методик необходимо было учитывать достижения химии и физики твердого тела.

- Был усовершенствован способ электрохимического растворения образцов с целью выделения неметаллических включений.
- Электрохимические методы получили научную основу в виде теории активного и пассивного состояния фаз, которые создаются и целенаправленно изменяются в ходе анодной поляризации.
- Химический анализ фазового состава сочетали с рентгеноструктурным, электронно-микроскопическим, микрорентгеноспектральным методами. Разрабатывались методы дифференцированного фазового анализа и способы анализа материалов порошковой металлургии.

Объект анализа	Методы определения макро-компонента	Методы определения примесей
Металлы и сплавы	Титриметрические Электрогравиметрия Спектрофотометрия (дифференциальная)	Атомно-эмиссионный Атомно-абсорбционный Искровая массспектрометрия Рентгенофлуоресцентный

Высоко чистые вещества



Оптические элементы из
высокочистого селенида
цинка

Возникновение проблемы

- В конце 40-х годов необходимость анализа «атомных» материалов привела к существенному повышению чувствительности инструментальных методов.
- в 50-е годы еще более жесткие требования к чувствительности анализа предъявила электроника.
- потребовалось контролировать содержание множества микропримесей на концентрационном уровне, на два-три порядка ниже, чем в случае материалов атомной техники.
- требовались более точные результаты.
- К концу 80-х годов проблему анализа высокочистых веществ в основном удалось решить.

Требования к методикам анализа

- 1) Многоэлементность
- 2) Низкие (лучше очень низкие!) пределы обнаружения.
- 3) Высокая воспроизводимость и правильность результатов.

на начальном этапе приходилось определять микропримеси на уровне $10^{-4} - 10^{-6} \%$, впоследствии шла речь и о $10^{-8} - 10^{-10} \%$

В ряде случаев возникали и дополнительные требования:

- необходимость получать информацию не только о валовом, но и о локальном содержании примесей, вплоть до карты их распределения по поверхности и по глубине исследуемой пробы.
- информация о форме существования микропримесей (результаты вещественного анализа), например, о степени окисления элементов.
- Иногда аналитиков лимитировала масса и размер исследуемой пробы (например, монокристалла высокочистого вещества).

- Анализ высокочистых веществ оказался особенно сложным делом по причине возможных загрязнений исследуемого материала и потерь определяемых компонентов в ходе анализа.
- Вещества–примеси могут присутствовать в используемой воде, реактивах, материалах посуды, в воздухе лаборатории.
- Даже сам аналитик может сам стать их источником.

Академик И.П. Алимарин часто говорил, что при определении примеси никеля аналитики-женщины не должны красить губы: губная помада содержала диметилглиоксимат этого элемента.

- В лаборатории нужно создавать условия, исключая или сводящие к минимуму возможные загрязнения.
- Нужна была ультрачистая вода, химические реактивы, особенно кислоты, особой чистоты.
- Посуда выбиралась сообразно решаемой задаче – кварцевая, из полиэтилена высокого давления, из тефлона, платины и т.д., ее следовало не просто мыть, а тщательно готовить к операциям.
- Во многих случаях требовались вытяжные шкафы с ламинарным потоком воздуха, который еще и очищали.
- Использование многих операций (фильтрация, а иногда и выпаривание растворов) исключалось.

Способы анализа высокочистых веществ

снижение пределов обнаружения – можно было решить, двигаясь в двух разных направлениях.

- Первое («в лоб») - разработка *новых методов*, обеспечивающих низкие пределы обнаружения и по возможности многоэлементность анализа

искровая масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ с использованием атомных реакторов и радиохимическим выделением образующихся радионуклидов, а также некоторые другие методы, не менее сложные и дорогие.

Способы анализа высокочистых веществ

- практические задачи можно решить более успешно, если *сочетать уже более или менее привычные инструментальные методы определения примесей с их предварительным концентрированием.*
- экстракционно-фотометрический и экстракционно-люминесцентный методы, а также сочетанию разных методов концентрирования примесей с их последующим атомно-абсорбционным определением.

Объект анализа	Методы определение макро - компонента	Методы определение примесей
Высоко чистые вещества		<p>радиоактивационный анализ Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией лазерной спектроскопии</p>

Анализ геологических объектов



- Оценка состава руд и минералов проводилась с глубокой древности, она была необходима для получения бронзы, железа, драгоценных металлов.
- В XIX веке химический анализ *геологических объектов* приобрел особое значение.
- В этой области широко использовались гравиметрические, реже титриметрические методы.
- Начиналось применение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Его преимущество - не требовалось переводить пробу в раствор (для многих минералов растворение – нелегкая и трудоемкая процедура).

- Основной целью анализа минерального сырья было количественное определение целевых элементов или их соединений. Например, черных и цветных металлов в их рудах, фосфора в фосфоритах и т.п.
- Во многих случаях требовалось также знать, есть ли в образцах другие ценные элементы, помимо целевых. Так, в медных и никелевых рудах обнаруживали платиновые металлы, в золотых - серебро, в титано-магнетитах - ванадий.
- Необходимо было установить и общий состав образцов, ведь эффективность обогащения руд и последующей выплавки металла в сильной степени зависели от содержания тех или иных неметаллических компонентов.
- Отсюда проблема так называемого силикатного анализа - точного определения 10-12 порообразующих компонентов.

- По мере истощения богатых руд приходилось в большей степени анализировать пробы с очень низкими содержаниями элементов. Это стимулировало разработку и применение методов с большей чувствительностью.
- Необходимость оперативного нахождения месторождений требовала создания полевых средств качественного и полуколичественного анализа (походные лаборатории; впоследствии поиск урана с самолетов по гамма-излучению и т.д.).
- Задача выявлять и анализировать отдельные включения в минералах и породах стимулировала появление средств *локального анализа*

Объект анализа	Методы определение макро- компонента	Методы определение примесей
Геологические объекты	<p>рентгенофлуоресцентный</p> <p>нейтронно-активационный</p> <p>рентгенорадиометрический</p> <p>гамма-резонансная спектроскопия</p>	<p>Атомно-абсорбционный с пламенной и электротермической атомизацией</p> <p>Искровая масс-спектрометрия</p> <p>Нейтронно-активационный</p>

Анализ воздуха



- История анализа воздуха XVIII век – Пристли, Шееле, Кавендиш, Блэк, Лавуазье.

(занимались основными, природными компонентами воздуха; эта стадия завершилась в конце XIX столетия открытием лордом Рэлеем инертных газов.)

необходимость контроля техногенных компонентов, то есть примесей, попавшие в воздух из дымовых труб и прочих источников.

- Тщательный контроль требуется лишь для одного из природных компонентов – углекислого газа.
- Основные же объекты определения – это (токсиканты): монооксид углерода, оксиды серы и азота, углеводороды и др.

- Содержание неорганических токсикантов (HCl , NH_3 , SO_2 , оксиды азота и др.) в воздухе стали определять, начиная с 20-х годов XX века.
- Органические токсиканты тогда определяли лишь эпизодически.
- Основное внимание уделялось анализу воздуха на рабочих местах (например, во «вредных цехах» металлургических предприятий).
- содержание токсичных компонентов в таком воздухе довольно высоко – можно использовать сравнительно малочувствительные методы (фотометрический, линейно-колористический анализ).

Последний основан на пропускании пробы исследуемого воздуха через прозрачную трубку, содержащую сорбент и окрашенный реагент.

- В 60-е и 70-е годы в воздухе стали определять содержание множества органических веществ, имеющих весьма низкие ПДК, на фоне других органических веществ.

(Например, начали определять индивидуальные ПАУ, обладающие свойствами сильных канцерогенов, на фоне бóльшого избытка их сравнительно безопасных изомеров и гомологов.) Возможность такого анализа была в принципе обеспечена созданием метода ГЖХ.

- Недоставало особо чувствительных детекторов. (ПДК некоторых ПАУ 10^{-9} г/м³ и ниже.) Поэтому в СССР, во Франции и некоторых других странах основным способом определения ПАУ стал уникальный по своей чувствительности и селективности люминесцентно-спектральный метод, использующий эффект Шпольского.

- Масс-спектрометрические и другие высокочувствительные и селективные детекторы для хроматографии были созданы в 70 – 80-х годах.
- при решении эколого-аналитических задач с методом ГЖХ может успешно конкурировать только дистанционная лазерная спектроскопия.

Оптические системы с лучом, проходящим через «открытый» воздух на расстояния до нескольких сотен метров. При зондировании атмосферы лучом лазера аналитический сигнал формируется благодаря избирательному поглощению света теми или иными молекулами.

Объект анализа	Методы определение макро- компонента	Методы определение примесей
Воздух		<p>Рентгенофлуоресцентная спектроскопия</p> <p>Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой</p> <p>Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией</p> <p>Ионная хроматография</p> <p>Газовая хроматография</p>

Природные и сточные воды



- Анализом вод химии занимались с начала XIX века.
- В XIX столетии начались работы и по оценке состава морской воды.
- В XX веке постепенно формировались задачи контроля вод на наличие примесей антропогенного происхождения; к 70-80-м годам эти задачи резко обострились.
- В отдельную проблему оформился анализ и контроль сточных вод, коммунальных и промышленных.

Сложный и к тому же переменный состав таких вод делал задачу их анализа особенно сложной.

Объект анализа	Методы определения макро-компонента	Методы определения примесей
Природные и сточные воды	<p>метод Кьельдаля</p> <p>гравиметрические</p> <p>титриметрические</p> <p>ионная</p> <p>хроматография</p>	<p>Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой</p> <p>Спектрофотометрия</p> <p>Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией</p> <p>Искровая массспектрометрия</p> <p>Рентгенофлуоресцентная спектроскопия</p> <p>Нейтронно-активационный</p> <p>Люминисцентный</p>

Анализ почв



- Элементный состав почв — важнейший показатель химического состояния почв, их свойств, генезиса и плодородия.
- Первая группа — макроэлементы: прежде всего кремний и кислород, содержание которых составляет десятки процентов, а в сумме они могут составлять 80—90% массы почвы; сюда же относятся Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C, содержание которых в почве меняется от десятых долей до нескольких процентов.
- Во вторую группу, которую можно отнести к промежуточной, входят Ti, Mg, N, P, S, H, их количество в почвах выражается сотыми и десятными долями процентов.

Микро- и ультрамикроэлементы содержатся в почвах в количествах 10^{-10} — и 10^{-3} %; это прежде всего биологически активные элементы B, Si, I, Mn, Mo, Zn, довольно часто встречаются Cl, Cr, Ni, V и, наконец, внесенные путем загрязнения As, Be, Br, Cd, F, Hg, Pb, Sb, Se, Tl и др.

Особо опасно повышение концентрации в почвах микроэлементов техногенного происхождения As, Cd, Hg, Pb, F.

Загрязнение почв фтором, так же как тяжелыми металлами, представляет значительную опасность для почвенного покрова, снижает плодородие почв, вызывает их деградацию.

- Все методы определения общего содержания элементов основаны на предварительном разложении образца кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HCl , HF) или щелочами и последующем определении элементов в растворах химическими и инструментальными методами.
- Так, общее содержание азота в пробе определяют по методу Кьельдаля. (азот при нагревании органического вещества с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора переходит в сульфат аммония. После добавления NaOH вся смесь кипит, высвобождая аммиак. Он растворяется в кислоте, и аммиак, а значит и азот, определяется ТИТРОВАНИЕМ).
- В последнее время используют автоматические анализаторы с трубкой для сжигания образца в токе кислорода над катализатором и определением компонентов хроматографическим методом, что позволяет из одной навески определить углерод, водород и азот.
- Молекулярный и структурно-групповой анализ органических компонентов почв осуществляют методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрии, ЯМР.



- **бумага стала интенсивно красной** — среда сильно кислая,
- **розовой** — средне кислой,
- **зелёно-голубой** — почва ближе к нейтральной,
- **синей** — нейтральная почва,
- **зеленых тонов** — почва щелочная.

Объект анализа	Методы определение макро - компонента	Методы определение примесей
Почвы	метод Кьельдаля хроматография гравиметрия титриметрия	Атомно-абсорбционный

АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ



Разгонка
нефтепродуктов
при пониженном
давлении

Объект анализа	Методы определения макро - компонента	Методы определение примесей
Продукты нефте-перерабатывающей промышленности	Физические методы Газовая хроматография ИК-спектроскопия Неводное титрование (в том числе с потенциометрическим контролем КТТ)	Атомно-абсорбционный Потенциометрическое титрование Газовая хроматография



*На фотографии: аналитическая лаборатория с аппаратами HPLC
Фармацевтическая*

Объект анализа	Методы определения макро-компонента	Методы определения примесей
Клинический анализ	Колориметрия спектрофотометрия	Рентгеноспектрометрия, возбуждаемая протонами Атомно-абсорбционный Газовая хроматография ВЭЖХ



Физико-химическая лаборатория.

Объект анализа	Методы определения макро-компонента	Методы определения примесей
Пищевые продукты	Газовая хроматография Потенциометрия Титриметрия Полярография	Атомно-абсорбционный Газовая хроматография Высокоэффективная жидкостная хроматография Рентгенофлуоресцентный Спектрофотометрия