

Дисциплина: Методы геохимического опробования и анализа

Тема:

**Анализ объектов
окружающей среды.
Сопоставление и выбор
методов анализа**

Химический, или ингредиентный мониторинг

Качественный
анализ



Количественный
анализ

Особенности анализа объектов окружающей среды

1. Многокомпонентность проб
2. Наличие мешающих веществ
3. Неустойчивость
4. Возможность загрязнения проб
5. Отсутствие эталонов

Аналитический цикл

1. Отбор проб
2. Обработка проб для подготовки к определению
3. Собственно определение
4. Обработка результатов

Сложность аналитического цикла возрастает

В

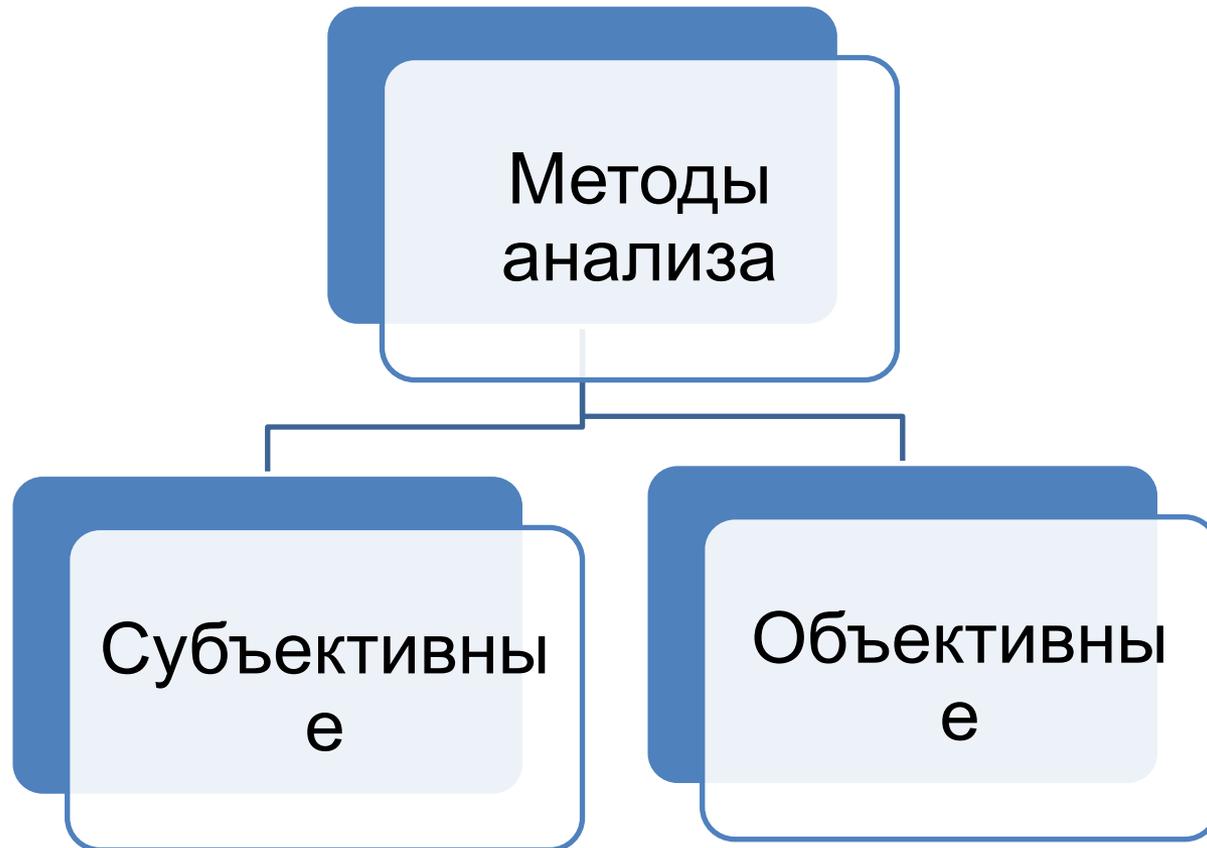
ВОЗДУХ

Природные
воды

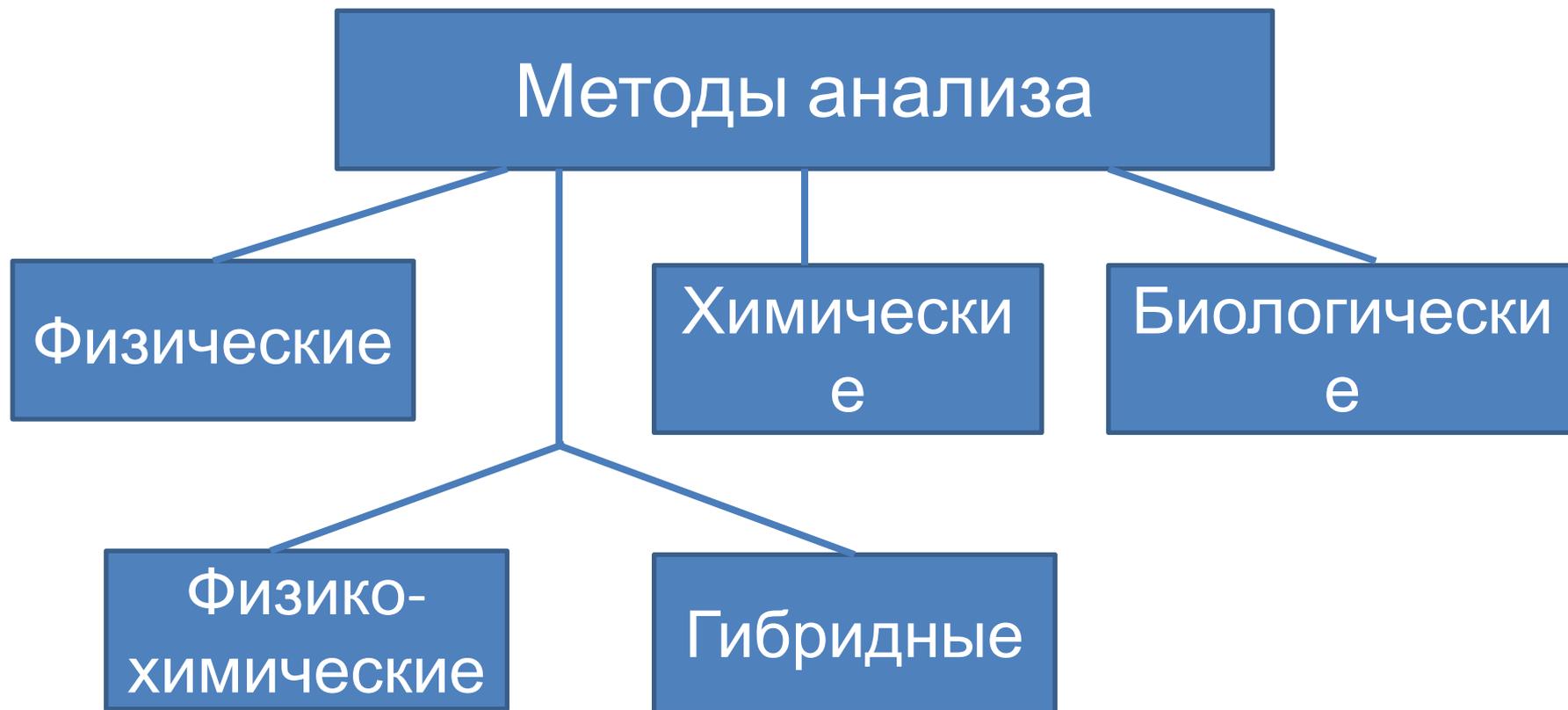
Биологически
е объекты

ПОЧВЫ

Классификация методов анализа



Классификация методов анализа



анализа

Физические методы анализа

Основанные на взаимодействии излучения с веществом или на излучении самого вещества

Основанные на измерении электрических (ПВД) и магнитных свойств вещества

Основанные на измерении механических или молекулярных свойств вещества

Атомная спектроскопия

Молекулярная спектроскопия

В основе энергетические переходы валентных электронов

В основе возбуждение глубинных спектров

В основе ядерные реакции

УФ-спектроскопия

ИК-спектроскопия

Люминесцентная спектроскопия

Масс-спектрометрия

Эмиссионный спектральный анализ (фотометрия пламени)

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Рентгенофлуоресцентный метод

Нейтронноактивационный метод

Химические методы анализа

Этапы:

1. Отбор пробы
2. Разложением пробы, переводение в раствор
3. Проведение химической реакции
$$X + R = P$$
4. Измерение физического параметра (объема или массы) X, R или P

Химические методы анализа

Гравиметрия

(масса P)

с точностью до 0,0001

г)

Титриметрия

(объем раствора R)

$$C_X = \frac{V_R C_R}{V_X}$$

Волюмометрия

(объем X)

Классификация биологических методов анализа



Классификация физико-химических методов

Физико-химические методы анализа

Оптические (Молекулярная спектроскопия)

- Колориметрия
- Фотоколориметрия
- Спектрофотометрия
- Турбидиметрия
- Нефелометрия
- Хемилюминесцентный метод

Электрохимические

- Вольтамперометрия (в/а)
 - ~ полярография
 - ~ в/а на тв.эл-дах
 - ~ дифференциальная в/а
- ~ инверсионная в/а
- Амперометрия
- Потенциометрия
- Кулонометрия
- Кондуктометрия

Кинетические (каталитические) методы (предел обнаружения до 10^{-11} мг/л)

Методы разделения и концентрирования

Методы разделения

- Осаждение
- Экстракция
-
- Хроматография
- Сорбционные
методы
- Ионный обмен

Методы концентрирования

- Осаждение
- Экстракция
- Сорбционные
методы
- Отгонка
растворителя
- Упаривание
раствора

Гибридные (комбинированные) методы анализа

Гибридные методы анализа

Объединен способ
разделения и
определения

Объединены два
способа
разделения

Объединены два
способа
определения

П р и м е р ы:

-Экстракционная
фотометрия
-Хроматография

- Экстракционная
хроматография

-Фотометрическое
титрование
-
Потенциометрическое
титрование

Критерии выбора оптимального метода анализа

1. Выбирают все подходящие методы
2. Метрологические характеристики метода анализа
 - предел обнаружения
 - нижняя и верхняя граница определяемых содержаний
 - чувствительность
 - правильность
 - воспроизводимость
3. Аналитические характеристики
 - селективность
 - производительность, экспрессность
 - возможность автоматизации
4. Экономический аспект

Математическая обработка результатов



Представление результатов измерения

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{среднее арифметическое} \quad (1)$$

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad \text{абсолютная случайная погрешность } i\text{-того измерения} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta X_i^2}{n-1}} \quad \text{средняя квадратичная погрешность отдельного измерения} \quad (3)$$

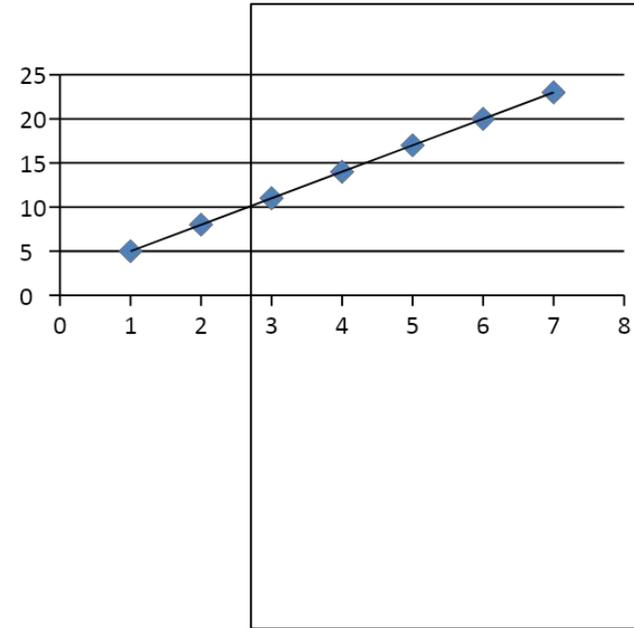
$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{средняя квадратичная погрешность среднего арифметического} \quad (4)$$

$$\bar{X} \mp t_p \bar{\sigma} \quad \text{доверительный интервал средней концентрации} \quad (5)$$

$$|\Delta X_i| > 3\sigma \quad \text{критерий трех сигм} \quad (6)^{13}$$

Метрологические характеристики

Чувствительность $H = \frac{dy}{dx} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$



Предел обнаружения

$$y = (y + y_{\phi}) - y_{\phi} \quad (8)$$

$$C_m = \frac{3\sigma_{\phi}^y}{H} \quad (9)$$

$$y_m = \bar{y}_{\phi} + 3\sigma_{\phi}^y \quad (10)$$

Некоторые характеристики методов анализа загрязняющих веществ

| № | Аналитический метод | Предел обнаружения, % | Точность, % | Определяемые компоненты (основные) | Примечания |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-------------|---|---|
| 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ | | | | | |
| 1.1. | Атомно-абсорбционная и эмиссионная спектроскопия | 10^{-7} - 10^{-5} | 5-10 | Металлы | Технически сложны, но селективны |
| 1.2. | Рентгенофлуоресцентная спектрометрия | 10^{-3} - 10^{-2} | 1-2 | Полумикрокомпоненты в почвах | Требуют специальных условий работы |
| 1.3. | Нейтронно-активационный анализ | до 10^{-9} | 2-10 | Многие элементы и органические соединения | Требуют специальных условий работы |
| 1.4. | Инфракрасная спектроскопия | 10^{-3} - 10^{-2} | 5-10 | Органические вещества, газы | Высокоспецифичны |
| 1.5. | УФ-спектроскопия | $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5} | 5-10 | Органические соединения, нефтепродукты | Прост и широко применим |
| 1.6. | Люминесцентная спектроскопия | 10^{-7} - 10^{-3} | 1-10 | Микрокомпоненты (металлы и органические соединения) | Высококочувствителен |
| 1.7. | Масс-спектрометрия | 10^{-7} - 10^{-4} | 0,5-20 | Следы элементов | Точны и высокочувствительны |
| 1.8. | Радиометрия | 10^{-8} - 10^{-3} | 1-10 | Следы элементов и органических соединений | условий работы и техники безопасности ¹⁵ |

Некоторые характеристики методов анализа загрязняющих веществ

| № | Аналитический метод | Предел обнаружения, % | Точность, % | Определяемые компоненты (основные) | Примечания |
|--------------------------------|---|-----------------------|--------------------------|---|---|
| 2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ | | | | | |
| 2.1. | Гравиметрия | 1-10 мкг | 0,1 | Макрокомпоненты | Точны и надежны, но длительны и низкочувствительны |
| 2.2. | Титриметрия | 10^{-6} моль/л | 1,0 | Макро- и полумикрокомпоненты | |
| 3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ | | | | | |
| 3.1. | Биологические (микробиологические, биоиндикация, органолептические) | высокочувствительны | качественное обнаружение | Биологически активные вещества | Специфичны и высокочувствительны, но не количественны |
| 3.2. | Ферментативные | 10^{-9} 10^{-4} | 1-20 | Ультрамикромпоненты (металлы и органические соединения) | Высокочувствительны, но длительны |

| № | Аналитический метод | Предел обнаружения, % | Точность, % | Определяемые компоненты (основные) | Примечания |
|---|---------------------|-----------------------|-------------|------------------------------------|------------|
|---|---------------------|-----------------------|-------------|------------------------------------|------------|

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

| | | | | | |
|------|--|---------------------------|-------|---|---|
| 4.1. | Полярография (классическая) | $10^{-5}-10^{-3}$ | 3 | Следы металлов | Специфичны, но средней чувствительности |
| 4.2. | Усовершенствованные полярографические методы (переменноточковая, дифференциально-импульсная) | $10^{-7}-10^{-5}$ | 3 | Следы металлов | Чувствительность и селективность выше, чем в классической |
| 4.3. | Инверсионная вольтамперометрия | до 10^{-9} | 5 | Следы металлов, органич. вещества | Высокочувствительный, многоэлементный |
| 4.4. | Потенциометрия с ИСЭ | $10^{-4}-10^{-5}$ | 5 | Макрокомпоненты, ионы | Прост в использовании, чувствительность не высокая |
| 4.5. | Молекулярная спектроскопия (фотометрия и спектрофотометрия в видимой и УФ области) | $5 \cdot 10^{-7}-10^{-5}$ | 5-10 | Микрокомпоненты (следы металлов), органические соединения | Просты и широко применяемы |
| 4.6. | Люминесцентные методы (спектрофлуориметрия и др.) | $10^{-7}-10^{-3}$ | 1-10 | Микрокомпоненты (металлы и органические соед.) | Высокочувствительны |
| 4.7. | Кинетические методы | $10^{-9}-10^{-4}$ | 10-50 | Ультрамикрокомпоненты (металлы и органические соединения) | Особочувствительны, но не точны |

| № | Аналитический метод | Предел обнаружения, % | Точность, % | Определяемые компоненты (основные) | Примечания |
|----------------------------|---|------------------------|-------------|---|---|
| 5. ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ | | | | | |
| 5.1. | Экстракционные (в сочетании с физико-химическими методами) | 10^{-9} - 10^{-6} | 10-30 | Следы различных соединений на загрязненном фоне | Высококочувствительны, специфичны, но длительны |
| 5.2. | Физико-химическое (потенциометрическое, фотометрическое) титрование | 10^{-6} - 10^{-4} | 0,3-1 | Широкий круг соединений | Традиционно широко распространены |
| 5.3. | Газовая хроматография | 10^{-3} - 10^{-2} | 5-10 | Органические соединения газообразные или легколетучие | Высокоспецифичны, очень широко применимы для анализа смесей но иногда длительны |
| 5.4. | Жидкостная и газожидкостная хроматография | 10^{-7} - 10^{-4} | 2-20 | Органические вещества | Особочувствительны, точны и избирательны |
| 5.4. | Хроматомасс-спектрометрия | 10^{-10} - 10^{-5} | 1-20 | Следы элементов и органических соединений | Особочувствительны, точны и избирательны |