

# **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**

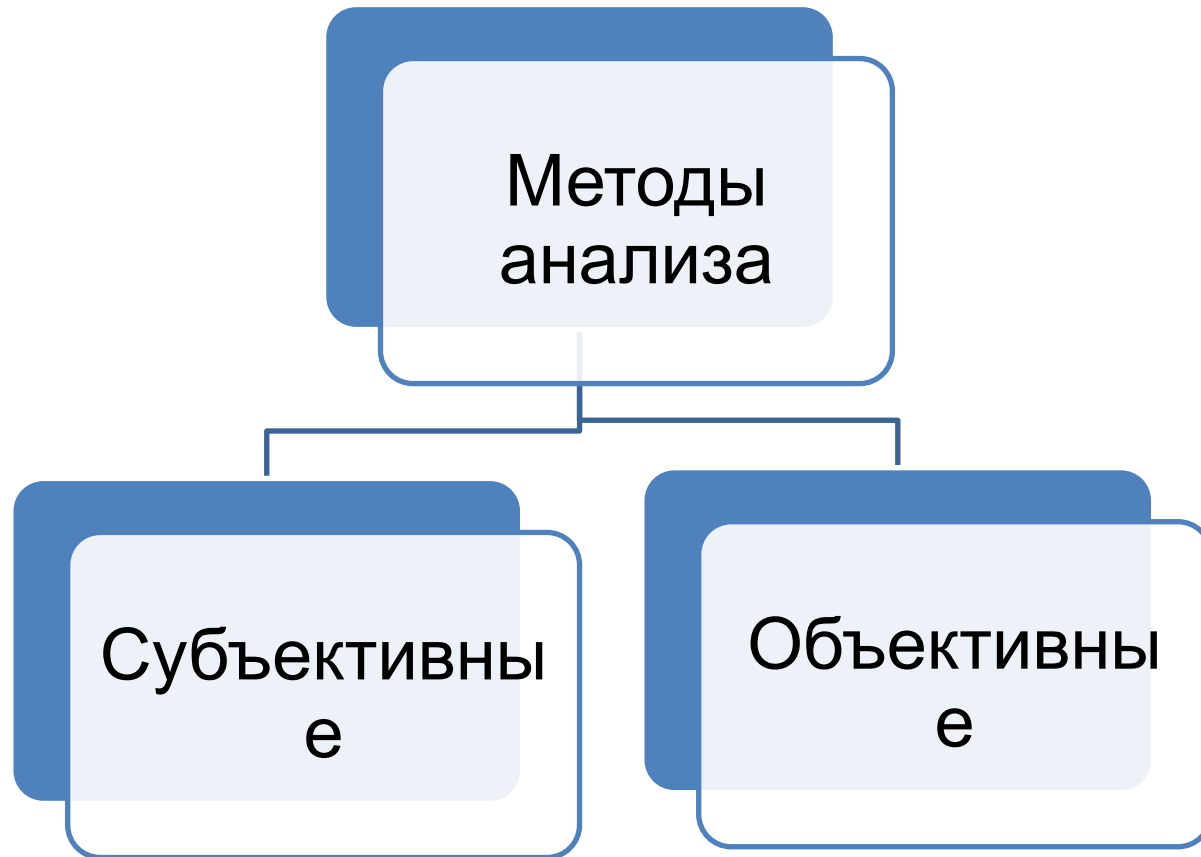
ВОЗДУХ

Природные  
воды

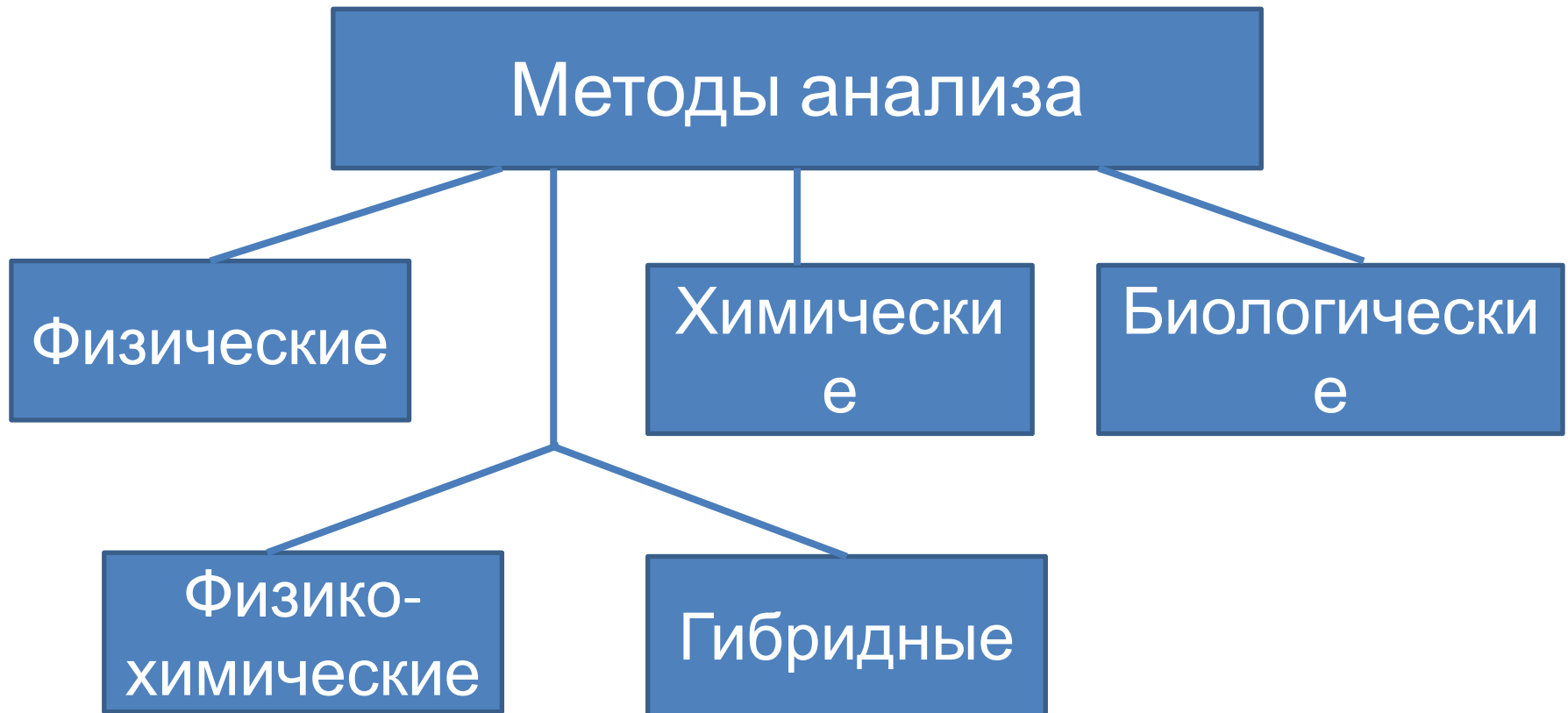
Биологически  
е объекты

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

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

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

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

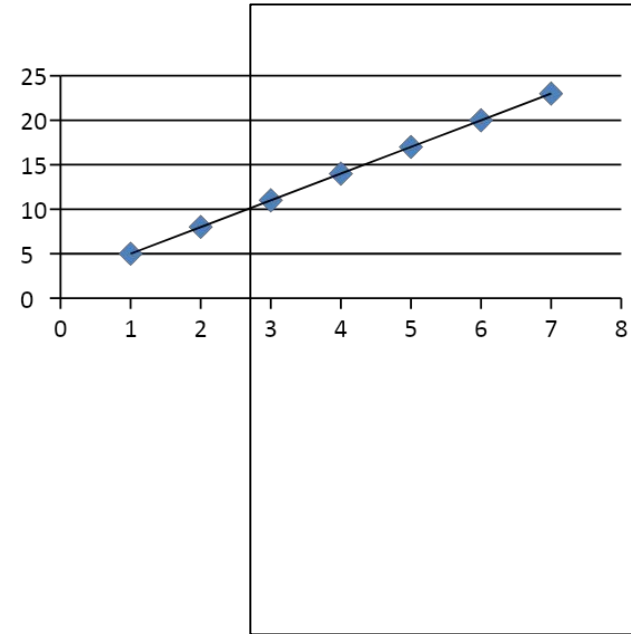
$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{средняя квадратичная погрешность среднего арифметического} \quad (4)$$

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

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

# 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
<b>1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</b>					
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)	Высококчувствителен
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 <sup>15</sup>

## Некоторые характеристики методов анализа загрязняющих веществ

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
<b>2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</b>					
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	
<b>3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</b>					
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	Ультрамикрочастицы (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 применимы
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
<b>5. ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ</b>					
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