

Ознайомитись з темами:

1. Методики аналізу навколишнього природного середовища.
2. Стабілізація, зберігання і транспортування проб для аналізу.
3. Підготовка проб до аналізу в лабораторії.

Результати навести у вигляді конспекту за визначеними темами.

Методики аналізу навколишнього природного середовища

1. Підготовка до вимірювань.
2. Загальна характеристика методик аналізу навколишнього середовища.
3. Етапи опрацювання результатів вимірювань.

Інструментарієм для розв'язання екологічних проблем є метрологія з її комплексом методичного забезпечення вимірювання засобами вимірювальної техніки, стандартизованими значеннями критеріїв для оцінювання і порівняння, системою метрологічного забезпечення тощо.

Комплекс стандартизованих методик аналізу довкілля повинен застосовуватися планово, оскільки об'єкти навколишнього середовища характеризують за багатьма просторовими і часовими параметрами. Наприклад, концентрації забруднюючих речовин на міських вулицях залежать від інтенсивності руху транспорту, напрямку вітру, пори року тощо. Стосовно кожного об'єкта довкілля чи екологічної проблеми вдаються до конкретних методик аналізу, їх кількість і зміст постійно оновлюють відповідно до надбань науково-технічного прогресу і розвитку науки.

Проаналізувавши джерела забруднень, види забруднюючих речовин, характер їх поширення і міграції у воді, повітрі, ґрунті, знаючи фізико-хімічні властивості інгредієнтів, стандартні методики аналізу та володіючи метрологічним забезпеченням, можна отримати необхідну інформацію про стан довкілля, що

істотно допоможе при плануванні та вирішенні багатьох проблем народного господарства.

1. Підготовка до вимірювань

Контролювання навколишнього середовища неможливе без постійного надходження точних оперативних даних про його стан. Особливого значення набуває достовірність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів, наявних в об'єктах природного середовища. Більшість з них природного походження, тому завжди присутні у природному середовищі, а решта сполук потрапляє докільля внаслідок дії антропогенних факторів. Багато речовин є токсичними за дуже низьких концентрацій, і тому необхідно вміти визначати навіть дуже малі їх кількості. Різноманітність хімічних компонентів потребує ретельного вибору ефективних методик аналізу, результати якого могли б стати основою для обґрунтованих заходів, спрямованих на збереження навколишнього середовища.

Раціональний вибір методики для визначення певного інгредієнта зумовлений, з одного боку, агрегатним станом, якісним і кількісним хімічним складом досліджуваних об'єктів, а з іншого — можливостями самої методики.

Аналіз природних об'єктів проводиться за певною схемою (рис. 1).

Основними його етапами є: вибір методики, відбір проби, підготовка проби до аналізу, виконання його, вимірювання аналітичного сигналу та статистична обробка результатів аналізу.

Обираючи оптимальну методику, слід зважати на величину проби, яка залежить від очікуваного вмісту визначуваного інгредієнта і чутливості вимірюваного аналітичного сигналу. Селективність методики впливає на тривалість та точність аналізу. Чим більш вибірковою вона є, тим менше часу витрачається на аналіз, тому що немає потреби у виключенні компонентів, які заважають аналізу (наприклад, атомно-абсорбційні визначення мікроелементів, зокрема міді, цинку, кобальту та ін., є значно селективнішими, ніж їх визначення фотометричною методикою).

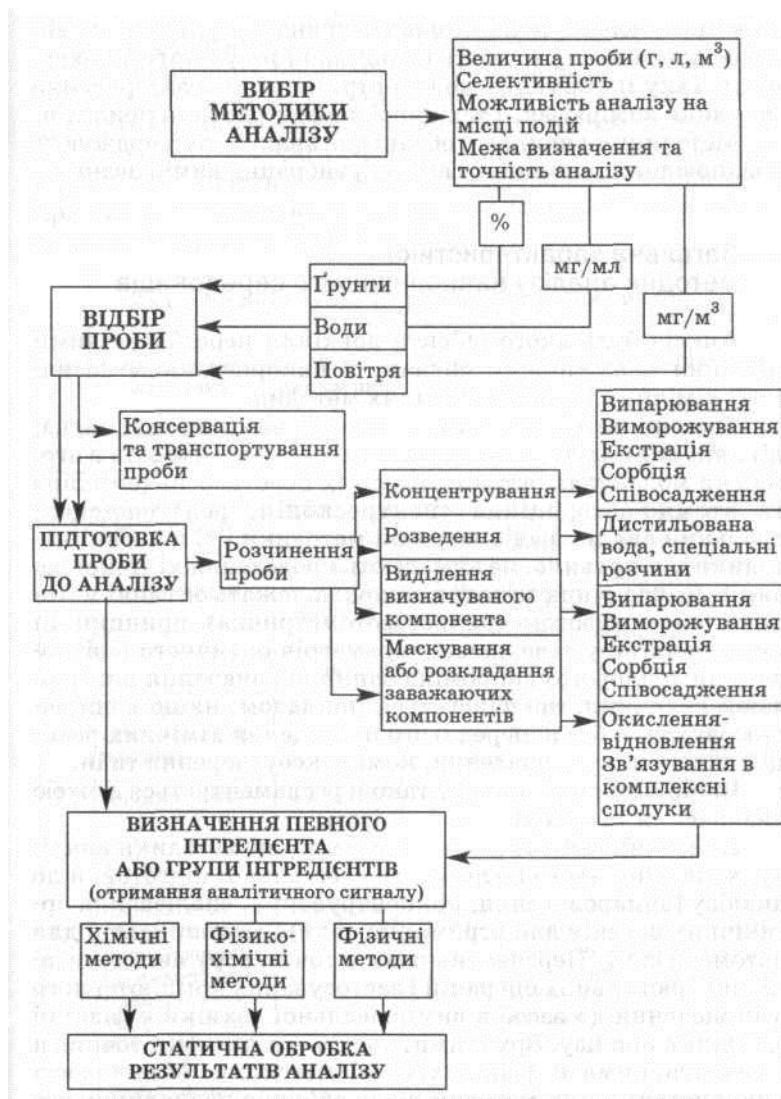


Рис. 1. Схема аналізу природних об'єктів

Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби є важливою характеристикою методики, оскільки хімічний склад природних вод, повітря, донних відкладів може змінюватися у процесі транспортування і зберігання їх проб (наприклад, рН та Eh води обо визначають на місці відбору проби з урахуванням температури та інших показників).

Вибір методики досліджень також регламентується її межами визначення та точністю аналізу. Усі методики та засоби вимірювальної техніки мають нижню і верхню межу визначення та певну точність (отримання результату з похибкою). Таку інформацію можна отримати з характеристики методики вимірювань і технічної характеристики приладів. Методики та прилади, обрані для аналізу, затверджують у відповідних інстанціях саме для вибраних вимірювань.

При аналізуванні параметрів об'єктів слід враховувати їх постійну змінюваність у часі і просторі. Тому правильний відбір проб води, повітря та ґрунтів є необхідною умовою при аналізі, а помилки неможливо виправити експериментальними або розрахунковими методиками.

При відборі проб для аналізу вод, повітря та ґрунтів необхідно дотримуватися таких типових **вимог**:

— **проба або серія проб повинна бути характерною для природного об'єкта в місці відбору;**

— **відбір проб, їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст досліджуваного інгредієнта;**

— **об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих досліджень.**

Забруднюючі речовини та інші інгредієнти можуть бути у різному агрегатному стані і в різних хімічних формах, які мають неоднакові фізико-хімічні та аналітичні властивості, що позначається на особливостях виконання аналізу, а вміст багатьох хімічних речовин у природних об'єктах є таким малим, що їх неможливо визначити без попереднього концентрування та відокремлення від основних компонентів.

Крім загальних вимог, при відборі різних видів проб слід дотримуватися специфічних вимог, які стосуються відбору певних видів проб.

Одним з важливих заходів, які забезпечують ефективний контроль стану навколишнього середовища, є інвентаризація всіх викидів і скидів забруднюючих речовин в атмосферу і воду, кількості та якості речовин, які підлягають захороненню. Інвентаризація джерел викидів, визначення видів забруднювачів, їх кількісного вмісту тісно пов'язані із плануванням вимірювань.

2. Загальна характеристика методик аналізу навколишнього середовища

Аналіз будь-якого об'єкта докілья передбачає вимірювання аналітичного сигналу з використанням фізичних, хімічних і фізико-хімічних методик.

Вибір методики аналізу також регламентується межею визначення та необхідною точністю.

Найточнішими та дешевими є хімічні методики аналізу, хоча вони часто потребують спеціальної підготовки до аналізу (випаровування, концентрування, спалювання органічних зразків для отримання золи) і малопридатні для автоматизації. Перспективними з точки зору автоматизації вимірювальних операцій і застосування комп'ютерного забезпечення до засобів вимірювальної техніки є фізичні методики аналізу. **Зручними, досить чутливими, точними і селективними є фізико-хімічні методики.** Можливості використання цих методик щодо об'єктів навколишнього природного середовища зростають завдяки створенню переносної оптичної та електрохімічної апаратури з автономним електроживленням, яку можна використати безпосередньо на місці відбору проб для аналізу.

Хімічні та фізико-хімічні методики ґрунтуються на кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які ви никають унаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами або окисно-відновних процесів на електродах. Поділ методик на хімічні та фізико-хімічні є умовним. Однак поділ методик вимірювання аналітичного сигналу на три основні групи — фізичні, хімічні та фізико-хімічні — є доцільним тому, що вони мають різні можливості, які слід враховувати при виборі оптимальних варіантів аналізу об'єктів навколишнього середовища (табл.).

Фізичні методики ґрунтуються на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень (емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія, рентгено-спектральний аналіз, радіометричні методики і т. д.). Такі методики, як правило, не вимагають проведення хімічної реакції. До фізичних методик також належать

оптичні методики (спектрофотометрична, фотометрична), **принцип дії яких полягає у залежності параметрів оптичного** (світлового чи теплового) **випромінювання від значення вимірюваної величини**, що фіксується приладом, якщо вони застосовуються без попереднього проведення хімічних реакцій окислення-відновлення, комплексоутворення та ін. Ці методики легко автоматизувати.

Для аналізу природних об'єктів найчастіше використовують титриметричні та фотометричні (спектрофотометричні) методики, за якими визначають велику кількість неорганічних та органічних інгредієнтів, особливо в природних водах. Титриметричним методом можна визначити багато забруднювачів на місці відбору проб. Для швидкого аналізу на місці відбору проб використовують також спеціальні індикаторні папірці (особливо при визначенні токсичних компонентів на рівні ГДК).

Фотометричні методики ґрунтуються на поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній (14) частинах електромагнітного спектра. Вони придатні для визначення всіх хімічних елементів, крім інертних газів.

Поширені методики атомної абсорбції, спектрального аналізу та хроматографії. Перші з них є ефективними при визначенні мікродомішок металів, особливо у воді, ґрунті та донних відкладах. Хроматографічні методики застосовують переважно для визначення газуватих неорганічних сполук, летких органічних речовин та деяких катіонів металів, аніонів і нелетких органічних сполук.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз ґрунтується на визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання. Така методика характеризується універсальністю, простотою і високою продуктивністю. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу є принципом роботи багатьох аналізаторів.

Спектральний аналіз (фізичний спосіб) передбачає визначення складу та будови речовини за її спектром — упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням. Для збудження речовини використовують полум'я пальника, енергію електричної дуги, іскри. Спектральний аналіз дає змогу

встановити елементний, нуклід-ний і молекулярний склад речовини, її будову (атомно-емісійний спектральний аналіз).

Хроматографічні методи (ґрунтуються на розподілі рухомої і нерухомої фаз) застосовують в основному для визначення газуватих неорганічних сполук, летких органічних речовин (газова хроматографія) та деяких катіонів металів, аніонів і нелетких органічних сполук (тонкошарова та йонна хроматографія), алкалоїдів, що спричиняють отруєння організму. Для аналізу складних органічних проб використовують рідинну хроматографію. Послугуючись методикою газорідинної хроматографії, визначають склад стічних вод нафтопереробних і хіміко-фармацевтичних підприємств, заводів органічного синтезу.

Хемілюмінесцентні методики надзвичайно чутливі й селективні, що дає змогу визначати мікрокількості інгредієнтів, особливо при аналізі повітря, у якому вміст забруднюючих речовин часто досить малий.

Хемілюмінесцентний аналіз оснований на здатності продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Одним з видів люмінесцентних методик є сортовий аналіз, що передбачає фіксування світла, що випромінюють досліджувані матеріали (наприклад, свіже і зіпсуте зерно світиться по-різному в УФ-променях).

3. Етапи опрацювання результатів вимірювань

Щоб отримати комплексну характеристику вимірюваного об'єкта (явища тощо), необхідно після проведених вимірювальних експериментів опрацювати результати первинних вимірювань (спостережень). **При опрацюванні результатів розв'язують дві задачі: знаходять оптимальну оцінку значення вимірюваної величини і оцінюють точність вимірювання.** Разом з результатом вимірювання доцільно вказати інші важливі дані, наприклад кількість спостережень (первинних вимірювань) і їх статистичний розподіл, алгоритм опрацювання, характеристики вимірювальних засобів, умови вимірювань, способи корекції систематичних похибок, імовірнісні показники тощо. Наявність цих даних дає змогу порівнювати

результати вимірювань, виконаних за однаковими чи різними методиками, різними засобами вимірювальної техніки в різних установах.

Обсяг опрацювання залежить від виду вимірювання, кількості експериментальних даних, вимог щодо точності вимірювання, інформації про систематичні та випадкові похибки вимірювання тощо. Лише при прямих разових вимірюваннях отриманий результат спостереження може бути результатом вимірювання (за умови, що систематичні похибки вимірювання не коригують). В інших вимірюваннях опрацювання може здійснюватись за стандартизованими методиками (наприклад, статистичними методами), або вимагати створення спеціальних алгоритмів. У сукупних і сумісних вимірюваннях обов'язковим є розв'язування систем рівнянь (найчастіше методом найменших квадратів).

Одним із основних методів зменшення впливу випадкових похибок є проведення вимірювань з багаторазовими спостереженнями і подальше статистичне опрацювання отриманих результатів. На практиці **умови проведення робіт, способи підрахунків, форма подавання результатів вимірювання тощо задаються, як правило, у методиках вимірів.** Як правило, **опрацювання результатів вимірювань передбачає такі етапи:**

— **попередній аналіз результатів спостережень (первинних вимірювань), їх систематизація, відкидання явно недостовірних результатів, аналіз результатів попередніх досліджень;**

— **корекція впливу систематичних ефектів** (вивчення умов вимірювань, розрахунок і внесення поправок, якщо це передбачає методика);

— **аналіз впливу випадкових ефектів**, перевірка гіпотез про їх розподіл, вибір найкращих оцінок шуканих величин (можливі повторні вимірювання, проведення досліджень з певною повторюваністю);

— **оцінювання характеристик точності числового алгоритму, його стійкості;**

— **виконання розрахунків згідно з вибраним алгоритмом** (формули, теоретичні особливості, що наведені у методиках);

— **аналіз отриманих результатів;**

— подання результатів вимірювань та характеристик їх точності за відповідною формою (із вказівкою можливої похибки або без неї).

Особливості різних видів вимірювань зумовлюють певні відмінності при опрацюванні їх результатів.

Тема 2. 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. 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.

Особенностью проб воздуха является то, что как таковые (воздух, отобранный в специальные емкости) их 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.

Хранение проб воды весьма затруднительно. Поэтому применяют метод их консервации. Метою консервації проб води є збереження її фізичних властивостей і хімічного складу в такому стані, в якому вони були на момент відбору проби. Консервацію проводять тоді, коли неможливо виконати аналіз на місці відбору проби. Однак, **консервація не може повністю запобігти змінам хімічного складу, тому визначення фізичних властивостей та хімічного складу законсервованих проб рекомендовано проводити наступного дня, але не пізніше ніж на третій день після відбору проб води.** *Проби не можна консервувати при визначенні багатьох показників: температури, CO₂, HCO₃⁻, кислотності, лужності, озону, хлору, сульфідів, розчиненого кисню (фіксують одразу), смаку, запаху, кольоровості (2 години), біохімічного споживання кисню (1 доба), зависей, прозорості, каламутності, розчинених речовин, рН, жирних кислот (1 доба), ароматичних вуглеводнів, фенолів (5 діб).*

В водных растворах, например нитраты в присутствии органики могут восстанавливаться до нитритов или даже до ионов аммония (в отсутствии 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.

Для транспортування проби води відбирають у скляний або поліетиленовий посуд, що герметично закривається. При цьому у тарі не повинно бути повітря (ємності заповнюють водою вщерть).

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

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. **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. Следует избегать использования окрашенных пробок, поскольку пигменты могут содержать загрязняющие вещества или сами загрязнять хранящиеся под ними пробы.**

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 ($\leq +10$ °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.**

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

Тема 3. Подготовка проб к анализу в лаборатории

Развитие технологий методов замеров и контроля параметров 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, быстрее и с меньшими материальными затратами, чем при использовании уникального и весьма дорогого оборудования.

Задачами пробоподготовки, как правило, 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.

Пробоподготовка включает также маскировку или удаление веществ, мешающих анализу. Например, ионы связывают в стойкие комплексные соединения, которые не дают аналитического сигнала. Удаление мешающих примесей можно осуществить экстракционным, сорбционным или электрохимическим методом.

Удаление биоты из водных проб – добавлением азотной кислоты или ультрафиолетовым облучением.

Для жидких проб, в случаях, когда содержание измеряемых элементов меньше нижней границы измерения аналитического сигнала, применяют концентрирование.

Концентрирование – уменьшение объема растворителя с целью выявления и анализа присутствующих в нем ингредиентов.

Перед проведением концентрирования целесообразно профильтровать или пропустить через центрифугу анализируемую воду, чтоб избавиться от нерастворимых соединений.

Концентрирование проводят двумя группами методов:

Первая группа включает выпаривание и вымораживание.

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

Однако, существуют 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.

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 реактивами,
- 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.

Для концентрирования летучих веществ применяют отгонку. Отгонка микрокомпонента (нагрев). 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). **При отгонке следует учитывать возможность разложения отгоняемого соединения и нередко неполноту его отгонки.**

Ко второй группе принадлежат методы концентрирования, которые базируются на экстракции, сорбции, соосаждении или электрохимическом выделении микрокомпонентов без изменения общего объема пробы.

Экстракция органических веществ растворителями наиболее распространенный метод концентрирования при анализе вод. Определенный объем воды взбалтывают с меньшим объемом органического растворителя, который практически не смешивается с водой до установки равновесия. Микрокомпоненты переходят в органическую фазу. 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.

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:

$$R = P_0 / (P_0 + r),$$

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

Из этого уравнения 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

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

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 Na₂SO₄.

Сорбционное концентрирование проводят на молекулярных и ионообменных сорбентах. В качестве молекулярных сорбентов часто используют силикагель, активированный уголь, оксид алюминия. 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.

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.

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.

Существуют также мембранные методы (пропускание пробы через полупроницаемую мембрану, интересующий компонент концентрируется на ее

поверхности). **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.

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 анализа.