

Экоаналитическая химия

Лекция 8

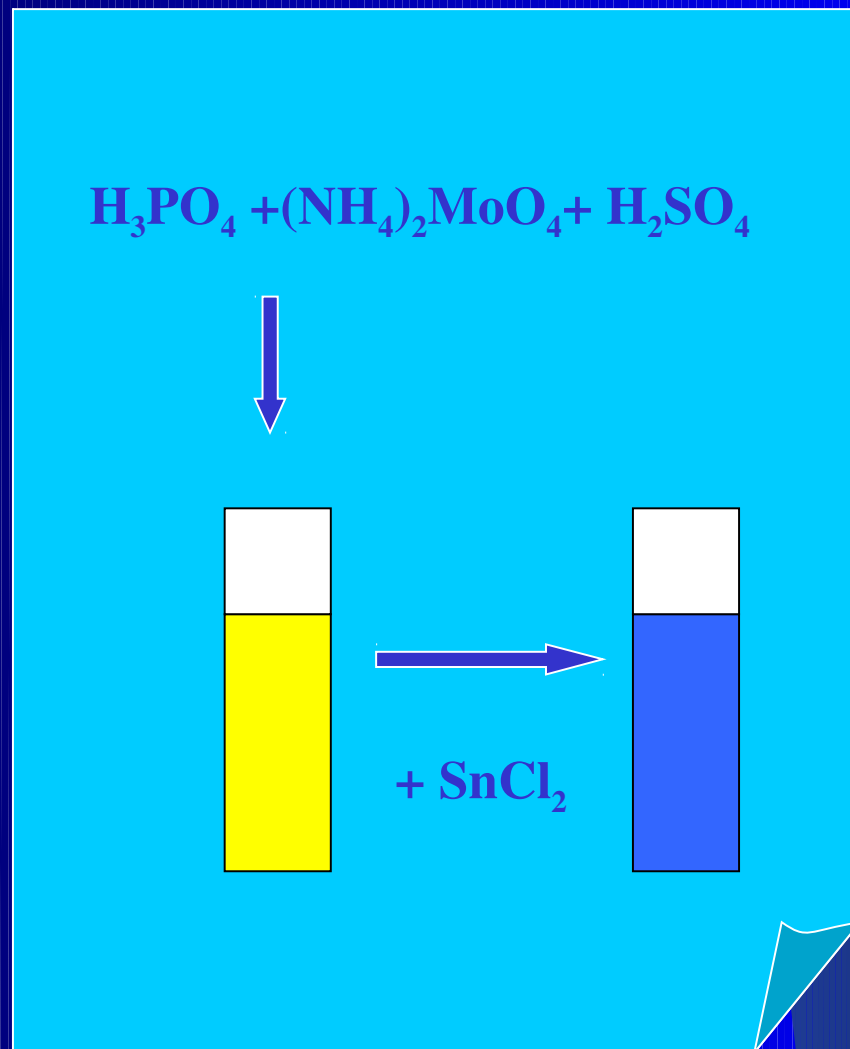
Общая характеристика методов анализа вод

Метод	Вода питьевая	Воды природные, питьевые, очищенные сточные и сточные	Вода морская
Спектрофотометрия	19	78	9
Флуориметрия	15	24	-
ИКС	-	3	1
Рентгенфлуоресцентная спектрометрия	-	1	-
Хроматомасс-спектрометрия	1	5	-
Атомно-абсорбционная спектрометрия	-	16	6
Титриметрия	4	32	5
Гравиметрия	2	10	-
Турбидиметрия	3	2	-
ГХ	16	39	4
ВЭЖХ	1	6	-
Потенциометрия	-	9	1
Полярография	2	-	-
Инверсионная вольтамперометрия	-	12	-
Другие методы	4	4	2

Определение главных ионов

Молекулярная
абсорбционная
спектрометрия:

- Нитрат (УФ);
- Нитрат, Нитрит (Видимая);
- Фосфаты и полифосфаты;
- Фториды;
- Аммоний;
- Железо.



Определение главных ионов

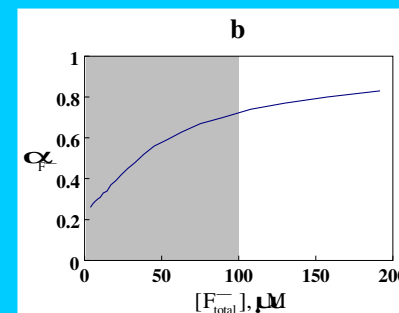
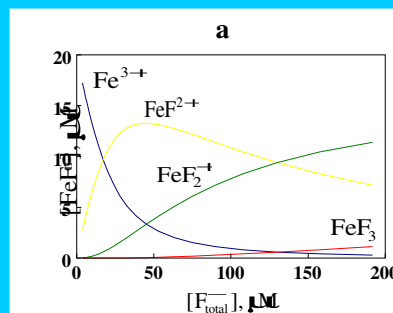
Потенциометрия:

- Нитрат;
- Фториды;
- Аммоний.

Титриметрия:

- Катионы кальция, магния;
- Хлориды.

Фториды в питьевой воде

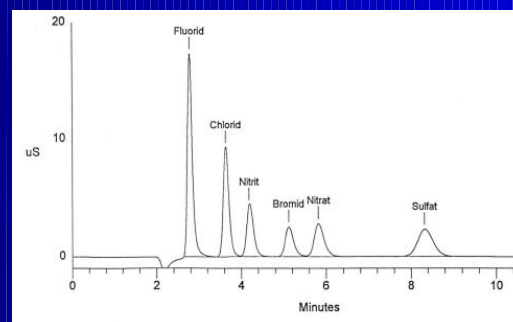
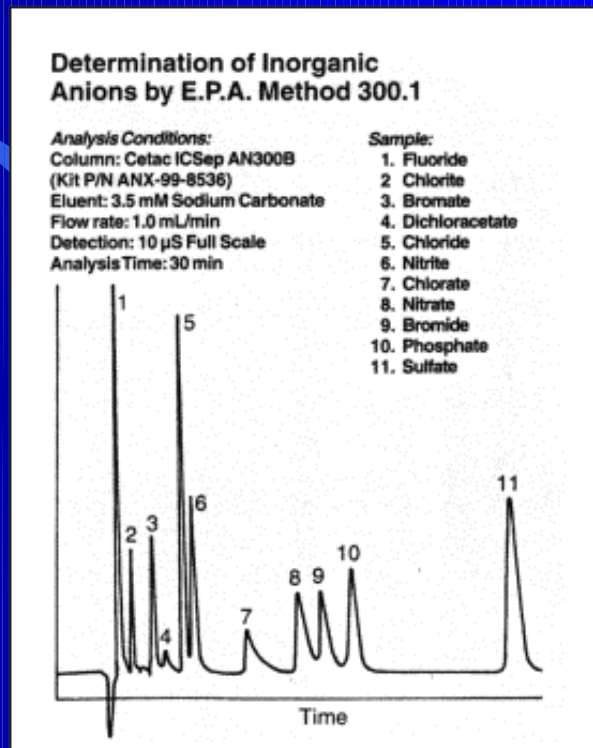


Буфер
Регулировани
яОбщей
Ионной
Силы



Ионная хроматография – определение анионов

- Стационарная фаза-катионообменник в H^+ -форме;
- Подвижная фаза: растворы $NaHCO_3$, Na_2CO_3 ;
- Детектор: по электропроводности
- Рабочая колонка и “подавляющая” колонка.



Определение микрокомпонентов

- Молекулярная абсорбционная спектрометрия

Ag, Pb, Zn, - с дитизоном; от 0.01мг/л;
As (AsH_3) + I_2 ; AsO_4^{3-} как PO_4^{3-} ;
Cu – ДЭДТК, Al – с алюминоном;
Mn – по поглощению MnO_4^- ; Mo с CNS

- Флуориметрия

Be – с морином; 0.05-1 мкг/л;
Se – с диаминафталином; 0.1-5 мкг/л;

- Атомно-абсорбционная спектрометрия

Ca, Mg, Co, Ni,
Mn, Pb, Cd, Hg,
Ag, Bi, Tl, Cr, Fe

- Инверсионная вольтамперометрия

Zn, Pb, Cd, Cu,
Hg и др. металлы

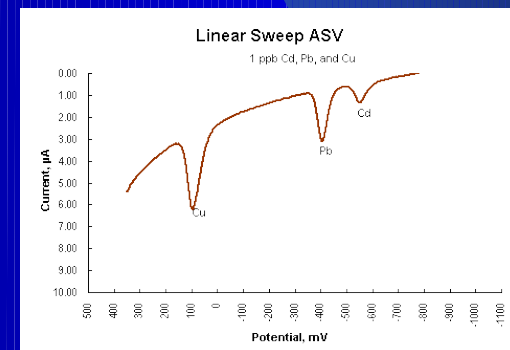
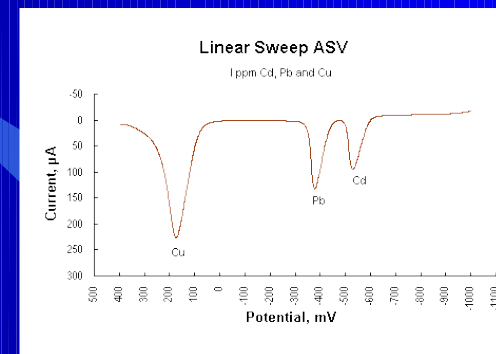
Инверсионная вольтамперометрия (stripping voltammetry)

- На катоде:
 $M^{2+} + 2e \rightarrow M \downarrow$;
с образованием амальгамы
или осадка;

- Анодное растворение:
 $M \downarrow \rightarrow M^{2+} + 2e$;

Нижняя граница
 $10^{-8} - 10^{-10}$ моль/л;

speciation-анализ



Определение органических загрязнений

Молекулярная
абсорбционная
спектрометрия:

- УФ

Перекрытие
полос

- Видимая область

Формальдегид – с ацетилацетоном,
412 нм

- ИК

Нефтепродукты, C_n 0.1 мг/л.
2860, 2930, 2960 cm^{-1} ; экстракция CCl_4 ;
Стандарт для морской воды.

Определение органических загрязнений

Флуориметрия:

- Формальдегид
- Нефтепродукты
- Фенолы
- ПАВ
- Бенз(а)пирен и др. ПАУ

C_n 2 мкг/л

C_n 5 мкг/л

C_n 0.5 мкг/л

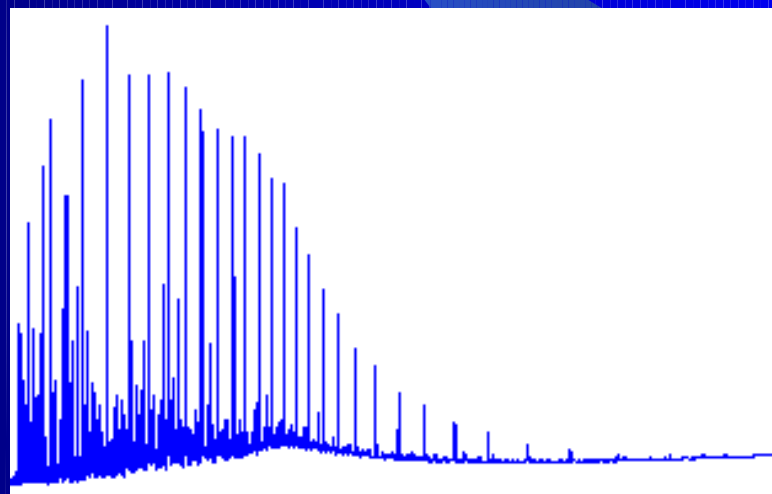
C_n 0.001 мкг/л.

Эффект Шпольского –
квазилинейчатые спектры
при низких температурах
(жидкий азот или гелий)

Определение органических загрязнений – газовая хроматография

«Отпечатки пальцев»
нефтепродуктов:

- 250 мл воды + 1.5 мл H_2SO_4 1:1
- 2 экстракции гексаном по 25мл;
- Гексановый экстракт через колонку с Al_2O_3 ;
- Сушка экстракта Na_2SO_4 ;
- Упаривание экстракта до 1мл;
- 40 мкл – в испаритель ГХ;
детектор ПИД; температура колонки 110-330°C.



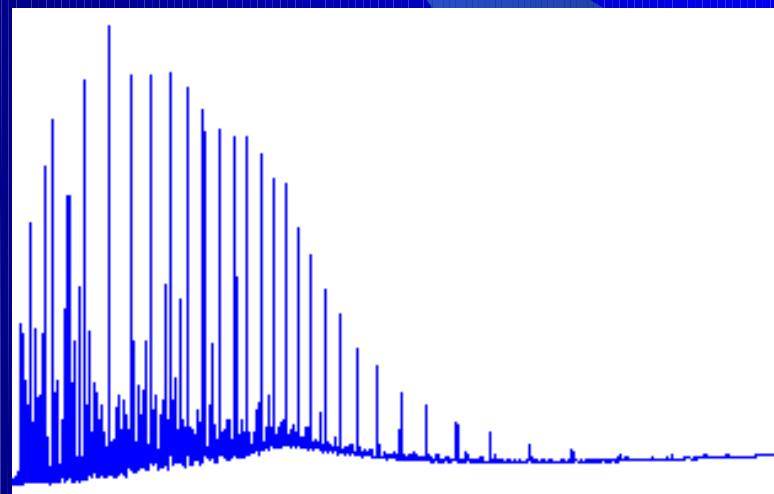
C8 и выше

Определение нефтепродуктов – газовая хроматография



«Отпечатки пальцев»
нефтепродуктов:

- 250 мл воды + 1.5 мл H_2SO_4 1:1
- 2 экстракции гексаном по 25мл;
- Гексановый экстракт через колонку с Al_2O_3 ;
- Сушка экстракта Na_2SO_4 ;
- Упаривание экстракта до 1мл;
- 40 мкл – в испаритель ГХ;
детектор ПИД; температура колонки 110-330°C.



С8 и выше

Определение фенолов – ВЭЖХ

- 1л воды + H_2SO_4 до pH 2;
- 3 экстракции CH_2Cl_2 по 60 мл;
- Экстракция NaOH;
- + H_2SO_4 до pH 2;
- 2 экстракции CH_2Cl_2 по 15 мл;
- Сушка экстракта Na_2SO_4 ;
- Сушка в токе азота;
- Испарение растворителя до 2мл;
- Растворение в смеси фосфатный буфер + метанол;
- Неподвижная фаза C18, подвижная фаза фосфатный буфер pH 2.5 + метанол;
- УФ-детектор диодная матрица, 260 нм; градиентное элюирование; или ЭХД.

Дибромфенол –
вн. стандарт

Сброс водного слоя

Сброс слоя CH_2Cl_2

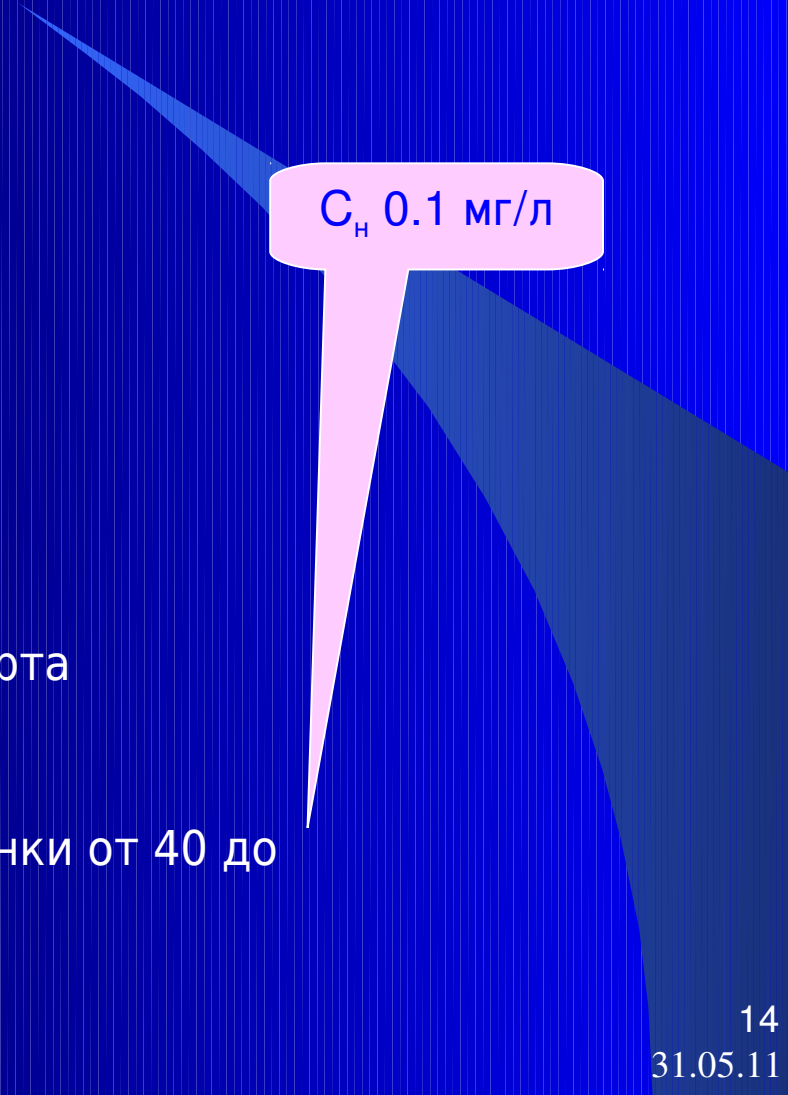
Сброс водного слоя

ГХ-МС определение хлорорганических пестицидов и ПХБ

- Отбор, консервирование, фильтрование пробы воды;
- ТФЭ из кислой среды;
- Элюирование органическими растворителями разной полярности;
- Упаривание до сухого остатка;
- Реэкстракция метанолом; дериватизация диазометаном;
- Жидкостная экстракция неполярных и слабополярных ОС;
- ВЭ хроматографирование фракций концентрата;
- Идентификация загрязнителей в основном концентрате и фракциях;
- Обработка сухой массы основного концентрата или фракций конц. H_2SO_4 ;
- Жидкостная экстракция пестицидов и ПХБ из сернокислотной массы;
- ВЭГХ очищенного реэкстракта;
- Идентификация пестицидов и ПХБ методом ГХ-МС;
- Определение пестицидов, идентификация и определение изомерного состава ПХБ методом ГХ-МС.

Определение ПАУ – капиллярная ГХ

- 250 мл воды + 1.5 мл H_2SO_4 1:1
- 3 экстракции CH_2Cl_2 по 30 мл;;
- Сушка экстракта Na_2SO_4 ;
- Упаривание экстракта до 10 мл;
- Упаривание досуха;
- Растворение в 2 мл гексана;
- Очистка на колонке с силикагелем;
- Упаривание элюата до 1 мл;
- Введение 2.5 мкл внутреннего стандарта (дейтерированные ПАУ);
- Газ-носитель гелий;; детектор МС; программирование температуры колонки от 40 до 320°C.



C_n 0.1 мг/л

Определение ПАУ – микроколоночная ВЭЖХ

- 250 мл воды + 1.5 мл H_2SO_4 1:1
- 3 экстракции CH_2Cl_2 по 30 мл;;
- Сушка экстракта Na_2SO_4 ;
- Упаривание экстракта до 10 мл;
- Упаривание досуха;
- Растворение в 2 мл гексана;
- Очистка на колонке с силикагелем;
- Упаривание элюата до сухого остатка;
- Растворение в смеси ацетонитрил-вода 1:1;
- Спец. неподвижная фаза TP C18, подвижная фаза ацетонитрил-вода; градиентное элюирование;
- УФ-детектор диодная матрица;
- Флуоресцентный детектор с программируемым режимом возбуждения.



ТФЭ – для относительно
чистых проб

Предел обн.
0.5 мкг/л

Предел обн.
0.005 мкг/л.

Определение других СОЗ в воде

- **Хлорорганические пестициды** – 5-70 нг/л капиллярная ГХ с ДЭЗ и ТИД; идентификация АЭД; 5-70 нг/л;
- **Полихлорированные бифенилы** – ГХ с ДЭЗ и МС-детектором; сумма ПХБ- декахлорбифенил или бифенил;
Иммуноферментный метод.
- **ПХДД/ПХДФ** – экстракция гексаном; ГХ-МС; изотопно-меченные стандарты-аналоги определяемых соединений;
- **Органические соединения** олова, свинца, ртути – ГХ-АЭД, ГХ-МС, ВЭЖХ с ААС, ИСП-АЭС-детекторами.

Предел обн. 0.15
-0.35 мкг/л ртути

Спасибо за внимание!