

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Н.Н. Чернышова, О.А. Воронова

**ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
(ДЛЯ ГЕОЛОГОВ)**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2012

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Ч-49

Чернышова Н.Н.

Ч-49 Основы аналитической химии и химического анализа (для геологов): учебное пособие / Н.Н. Чернышова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 308 с.

В пособии в четырёх разделах изложены базовые положения и представления в аналитической химии и химическом анализе, основанные на метрологическом подходе. Все темы пособия рассмотрены на примерах химического анализа природного вещества геологических объектов.

Рекомендуется как источник первоначальных, базовых знаний в области аналитической химии и химического анализа для студентов, обучающихся по этим направлениям, а также может быть полезно студентам других специальностей, магистрантам и аспирантам, слушателям курсов повышения квалификации, профессиональная деятельность которых связана с использованием результатов химического анализа веществ.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор директор ООО «ЮМХ»

Г.Б. Слепченко

Кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии ТГУ

Л.Б. Наумова

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Чернышова Н.Н., Воронова О.А., 2012

© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Раздел 1 Базовые положения и представления в аналитической химии и в химическом анализе вещества объекта анализа	12
1.1. Предмет аналитической химии	12
1.2. Основные понятия аналитической химии и анализа веществ	15
1.3. Цели использования аналитической химии в геологии. Объекты химического анализа и определяемые компоненты	17
1.4. Формы нахождения элементов в геосферах	21
1.5. Классификации видов химического анализа	25
1.6. Метод химического анализа	32
1.7. Вещество сравнения	33
1.7.1. Химические реактивы и стандартные образцы состава вещества	33
1.7.2. Стандартные образцы состава вещества горной породы, руды, минералов	37
1.8. Содержание компонента в пробе вещества объекта анализа	39
1.9. Классификации методов химического анализа вещества по способу сравнения с эталоном определяемого компонента	42
1.9.1. Химические методы химического анализа	42
1.9.1.1. Химические методы качественного анализа	42
1.9.1.2. Химические методы количественного анализа	43
1.9.1.3. Стандартные растворы вещества сравнения	47
1.9.2. Физические методы химического анализа	48
1.9.2.1. Физические методы качественного анализа	49
1.9.2.2. Физические методы количественного анализа	50
1.9.2.3. Градуировочные растворы вещества сравнения	53
1.10. Аналитический сигнал	54
1.11. Методика химического анализа	56
1.12. Метрологические характеристики средств измерений и методик химического анализа	57
1.13. Лабораторная работа: Вещество сравнения. Стандартные и градуировочные растворы	60
1.14. Самостоятельная работа: Решение типовых задач по приготовлению стандартных и градуировочных растворов вещества сравнения	65
Вопросы для самоконтроля	67
Рекомендуемая литература	68
Раздел 2 Химические методы химического анализа	70
2.1. Химические методы качественного анализа	70
2.1.1. Аналитические реакции	70
2.1.2. Систематический и дробный качественный анализ пробы неорганического вещества	73
2.1.3. Приемы и техника выполнения аналитических реакций	76

2.1.4.	Стадии качественного анализа химическим методом	80
2.1.5.	Обнаружение ионов в пробах вещества руд и минералов	82
2.2.	Химические методы количественного анализа	85
2.2.1.	Гравиметрические методы	85
2.2.2.	Титриметрические методы	89
2.2.2.1.	Закон эквивалентов, эквивалент, фактор эквивалентности	89
2.2.2.2.	Фиксация конца реакции – точки эквивалентности и измерение эквивалентного объёма титранта	93
2.2.2.3.	Приготовление стандартного и с тандартизованного раствора вещества сравнения – титранта	95
2.2.2.4.	Расчет содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества	95
2.2.2.5.	Классификация титриметрических методов анализа	96
2.3.	Применение химических методов в химическом анализе вещества геологических объектов	97
2.4.	Лабораторная работа: Химические методы обнаружения ионных форм элементов в пробе вещества руды (минерала)	98
2.5.	Лабораторная работа: Применение метода титриметрии в количественном анализе. Определение массовой доли меди (II), %, в пробе стандартного образца состава вещества минерала меди методом йодометрии	105
2.6.	Самостоятельная работа: Решение типовых задач по определению количества искомого компонента в пробе анализируемого вещества химическим методом	115
	Вопросы для самоконтроля	116
	Рекомендуемая литература	117
Раздел 3	Физические методы химического анализа	118
3.1.	Элементный анализ	118
3.1.1.	Общие представления о спектрометрических методах	118
3.1.2.	Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)	121
3.1.3.	Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)	139
3.1.4.	Атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС)	151
3.1.5.	Рентгено-флуоресцентная спектрометрия (РФС)	152
3.1.6.	Ядерно-физические методы элементного анализа	166
3.1.6.1.	Общие представления	166
3.1.6.2.	Методы, основанные на измерении естественной радиоактивности определяемых элементов	169
3.1.6.3.	Методы, основанные на измерении наведенной искусственной радиоактивности определяемых элементов	171

	3.1.6.4. Методы, основанные на регистрации характеристического рентгеновского излучения	173
	3.1.6.5. Возможности ядерно-физических методов анализа в анализе проб вещества геологических объектов	174
	3.1.7 Масс-спектрометрия неорганических веществ (МС НВ)	176
233	3.2. Изотопный анализ	187
	3.2.1. Масс-спектрометрический метод изотопного анализа	187
	3.2.2. Ядерно-физические методы изотопного анализа	192
	3.2.3. Изотопная эмиссионная спектрометрия	192
	3.3. Функциональный анализ	193
	3.3.1. Общие представления	193
	3.3.2. Инфракрасная спектрометрия	194
	3.3.3. Электрохимические методы анализа	197
	3.3.3.1. Общая характеристика	197
	3.3.3.2. Потенциометрия	199
	3.3.3.3. Вольтамперометрия	204
	3.4. Молекулярный анализ органических веществ	210
	3.4.1. Общие представления	210
	3.4.2. Хроматографические методы химического анализа	211
	3.5. Фазовый (молекулярный) анализ вещества горных пород и руд	225
	3.5.1. Понятие о химическом фазовом анализе	225
	3.5.2. Химические методы разделения и выделения фаз	229
	3.5.3. Физические методы фазового анализа	230
	3.5.3.1. Оптические методы	230
	3.5.3.2. Термические методы	231
	3.5.3.3. Спектрометрические методы	233
	3.5.3.4. Дифрактометрические методы. Рентгеновская дифрактометрия	236
	3.6. Сравнение возможностей физических методов в анализе проб вещества геологических и геоэкологических объектов	243
	3.7. Лабораторная работа: Физические методы качественного химического анализа. Молекулярный анализ. Метод газовой хроматографии. Идентификация компонентов в пробе вещества	246
	3.8. Лабораторная работа: Физические методы количественного химического анализа. Функциональный анализ. Метод ионометрии. Определение нитрат – ионов в пробе вещества природной минеральной воды	251
	3.9. Самостоятельная работа. Решение типовых задач по определению искомого компонента в пробе анализируемого вещества физическим методом	255
	Вопросы для самоконтроля	257
	Рекомендуемая литература	263
Раздел 4	Критерии выбора метода химического анализа	265
	4.1. Стадии химических анализов	265
	4.2. Критерии выбора метода химического анализа	277

4.2.1.	Цели (виды) химического анализа	278
4.2.2.	Метрологические характеристики методик химического анализа	280
4.2.3.	Экономические характеристики, обеспечивающие конкурентоспособность методики химического анализа	284
4.3.	Требования к методам и методикам химического анализа	287
4.3.1.	Требования к методикам химического анализа	287
4.3.2.	Главные требования к методам и методикам химического анализа в поисковой геологии	289
4.3.3.	Главные требования к методам и методикам химического анализа в геоэкологии	292
4.4.	Самостоятельная работа: Решение типовых задач по выбору метода химического анализа	294
	Вопросы для самоконтроля	295
	Рекомендуемая литература	297
Заключение		299
Приложение 1. Методы лабораторных минералогическо-петрографических и геохимических исследований		301
Приложение 2. Руды, их основной минералогический и химический состав		303
Приложение 3. Формулы пересчета концентрации компонента в растворе		304
Приложение 4. Формулы для расчета массового содержания определяемого методом титриметрии компонента в растворе анализируемого вещества		305
Приложение 5. Декадная таблица для весовых кларков элементов		306
Приложение 6. Допустимые относительные стандартные отклонения результатов элементного анализа проб вещества горных пород, руд и минералов		307

Предисловие

Аналитическая химия – одна из основных общехимических естественно-научных дисциплин, которая изучалась студентами направления 130300 «Геология и разведка полезных ископаемых» (бакалавры) и специальности 130600 (020804) «Геоэкология». Аналитическая химия является теоретической основой химического анализа веществ и материалов, результаты которых используются во всех областях материального производства, в том числе и в поисковой геологии, и в обеспечении жизнедеятельности.

С 2012 года в Томском политехническом университете готовят специалистов по схожим специальностям по направлению 130301 «Прикладная геология» и бакалавров по направлению 022000 «Экология и природопользование». В соответствии с требованиями ФГОС ВПО III поколения с 2012 года дисциплина «Аналитическая химия» удалена из учебного плана подготовки таких специалистов. Однако, исходя из того, что химический анализ проб вещества геологических объектов различными методами – это основа поисковой геологии, данное пособие, подготовленное накануне и в период изменений содержания образовательных стандартов, не потеряло своего значения и рекомендуется студентам очного, классического заочного и дистанционного обучения этого направления для самостоятельного изучения. Это соответствует специфике обучения в ВУЗе по образовательным стандартам III поколения, направленной на формирование навыков самостоятельной работы студента с учебной литературой. Пособие может быть полезно и для магистрантов – геоэкологов, как исходный источник информации для самостоятельного изучения, так как в нем в сжатой форме излагаются базовые сущности огромного количества существующих методов химического анализа, используемых в геоэкологии и экологии. Цель учебного пособия «Основы аналитической химии и химический анализ (для геологов)» – помочь студентам самостоятельно освоить необходимые и достаточные знания по аналитической химии и химическому анализу, научиться применять их как рабочий инструмент для изучения дисциплин геологического цикла. Например, полученные знания могут быть использованы студентами направления 130301 «Прикладная геология» и 022000 «Экология и природопользование» при изучении учебных дисциплин геологического цикла, содержание которых так или иначе связано с результатами химического анализа вещества различных геологических объектов. Это дисциплины «Основы учения о полезных ископаемых», «Геохимия», «Геохимические методы поиска месторождений полезных ископаемых», «Лабораторные методы изучения минерального сырья», «Методы исследования вещественного состава руд и минералов», «Опробывание твёрдых полезных ископаемых», «Гидрогеохимия», «Химия воды», «Геология и геохимия нефти и газа», «Геохимия природных газов», «Геохимические исследования при поисках и разведке месторождений нефти и газа», «Исследование кернового материала нефтегазовых скважин», «Методы исследования вещественного состава природных объектов», «Минералогия техногенных образований», «Геохимия окружающей среды», «Геохимия и геохимический мониторинг природных сред», «Дистанционные методы исследования».

Опыт показывает, что усвоение студентом новых знаний самостоятельно всегда повышает его профессиональную самооценку.

Аналитическая химия – это наука, развивающая общую методологию, методы и средства изучения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов. Для постижения сущности аналитической химии как науки и химического анализа, как её практического применения, студенты должны знать некоторые разделы общей, неорганической, органической и физической химии, физики, некоторые разделы высшей математики (элементы теории вероятности и математической статистики), информатики, основные представления метрологии и электроники.

Данное учебное пособие написано и подготовлено к печати на кафедре физической и аналитической химии на основе опыта преподавания дисциплины «Аналитическая химия» (10 часов лекций и 18 часов лабораторных работ) доцентом Чернышовой Н.Н. в период 2007–2011 годов студентам, обучающимся в Томском политехническом университете по направлению 130300 и специальности 130600 (020804). За укороченный курс в 10 лекционных часов невозможно изложить основы теории и практики применения многочисленных методов химического анализа, описанных во всех учебниках по аналитической химии. Поэтому в данном учебном пособии впервые представлен альтернативный подход к преподаванию и изучению краткосрочного курса дисциплины «Аналитическая химия» для студентов, профессиональная деятельность которых будет связана не с разработкой и использованием методов химического анализа, а с использованием результатов химического анализа проб вещества.

Содержание и необходимый и достаточный объём материала учебного пособия составлены на основании планируемых компетенций, установленных в ФГОС ВПО направления 130301 к специалисту и 022000 к бакалавру, и анализа содержания учебников по аналитической химии последнего поколения, в первую очередь, европейских. Оно отражает изменения, происшедшие в течение последних 20-ти лет, как в различных разделах аналитической химии, так и системе высшего геологического образования. Содержание пособия является нетрадиционным при изложении данной дисциплины, в нём сделан акцент на практической, а не на теоретической стороне обучения. Так, впервые изложение разнообразных методов химического анализа – от классических до самых современных, представлено с единых позиций, основанных на представлениях об аналитическом процессе как о процедуре извлечения информации о химическом составе вещества, и как о специфическом виде измерений, подчиняющемся принципам науки об измерениях – метрологии.

Раскрытие метрологической сущности методов определения компонентов в пробе вещества объекта анализа позволило авторам впервые систематизировать содержание предмета аналитической химии по укрупнённым блокам. Так дисциплина изложена в четырёх основных разделах: 1. Базовые положения и представления в аналитической химии и в химическом анализе веществ и материалов; 2. Химические методы химического анализа; 3. Физические методы химического анализа; 4. Стадии химического анализа. Критерии выбора метода химического анализа.

Базовый понятийный аппарат аналитической химии и химического анализа, касающийся измерений содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, приведен в соответствие с терминологией по ГОСТ Р 52361-2005 «Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль объекта аналитический. Термины и определения», по РМГ 29-99 «Рекомендации по межгосударственной

стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения» и по ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

Совокупность разделов, включенных в пособие, представляет собой этап единой системы непрерывной геохимической подготовки, осуществляемой на протяжении всего цикла обучения студентов направления 130301 и 022000. Эта система состоит из первоначального ознакомления с основными классами задач аналитической химии, в том числе, в прикладной геологии и экологии, с основными принципами методов химического анализа, с основными стадиями химического анализа и дальнейшего изучения этих тем как специальных глав аналитической химии в дисциплинах геологического цикла. Особенностью пособия является то, что весь материал освещен с учетом профессиональной ориентации обучающихся. Все темы учебного пособия рассмотрены на примерах химического анализа природного вещества геологических объектов.

Объём сведений о применяющихся в настоящее время методах химического анализа настолько велик, что заставляет существенно ограничить круг вопросов, освещаемых в пособии. Например, исключено изложение теоретических основ методов химического анализа из-за сложности их самостоятельного постижения, отсутствует информация о деталях метода, жизнь которых ограничивается десятилетним сроком жизненного цикла средств измерения, упор сделан на изложение «вечной» сущности и взаимосвязи методов.

Авторы считают, что данное пособие может быть использовано как источник первоначальных, базовых знаний в области аналитической химии и химического анализа для пользователя результатов химического анализа проб вещества. Каждый из разделов пособия включает краткое систематизированное изложение основных теоретических положений, акцентирует внимание студента на узловых моментах рассматриваемого раздела и его положение в общей структуре дисциплины. Ввиду краткости изложения в учебном пособии не приводится даже то количество информации, которое приведено в традиционных учебниках по аналитической химии и излишние разъяснения. При возникшей необходимости глубже изучить дисциплину можно воспользоваться рекомендуемой литературой, приведенной к каждому разделу.

В первом разделе пособия изложены базовые положения и представления в аналитической химии и химическом анализе, систематизированы классификации видов и методов химического анализа, обозначены стадии анализа и метрологические характеристики методик и результатов анализа. С позиции метрологии обосновано введение базовой классификации методов химического анализа как химических и физических. Следующие разделы дополняют и расширяют содержание первого раздела. Так во втором разделе рассмотрены сущности химических методов качественного и количественного химического анализа (гравиметрии и титриметрии). В третьем разделе, составляющем значительную часть учебного пособия, охарактеризованы физические методы химического анализа с использованием подхода, основанном на потребностях пользователя результатов химического анализа. Характеристика физических методов излагается с позиции их возможностей проведения элементного, изотопного, функционального, молекулярного и фазового качест-

венного и количественного анализов. Главное внимание обращается на физическую сторону явлений и принципы тех методов, которые используются в прикладной геологии. В четвертом разделе дано более подробное, но обобщённое изложение стадий химического анализа, сформулированы и охарактеризованы критерии выбора метода химического анализа, приведены главные требования к методам и методикам химического анализа проб вещества геологических объектов для целей поиска и разведки месторождений полезных ископаемых и в геоэкологии.

Для лучшего понимания теоретического материала и приобретения практических навыков в анализе проб вещества геологических объектов каждый раздел пособия завершается описанием методических указаний к выполнению лабораторных работ, заданиями по выполнению самостоятельной работы, перечнем вопросов для самоконтроля, отражающих изучаемые темы раздела.

Темы лабораторных работ, включенных в данное пособие, являются практической реализацией теоретических положений его разделов и позволяют постичь сущность основополагающих принципов всего разнообразия существующих на сегодняшний день химических и физических методов качественного и количественного анализа любых веществ, существующих в природе и созданных человеком. Студент, выполнив предлагаемые лабораторные работы, постигнет основы проведения качественного и количественного химического анализа и приобретёт практические навыки выполнения основных аналитических операций при проведении химического анализа проб вещества геологических объектов, в том числе в полевых условиях, как химическими, так и физическими методами анализа. В условиях самостоятельного изучения дисциплины «Аналитическая химия» выполнение лабораторных работ может быть организовано в виде исследовательской работы студента по индивидуальному плану обучения.

Самостоятельная работа заключается в решении задач, направленных на то, чтобы студент мог использовать этот материал как обучающий, так и для самоконтроля знаний.

К каждому разделу приводится список рекомендуемой литературы по аналитической химии, позволяющей, если возникнет необходимость, подробнее ознакомиться с различными методами химического анализа, и геологической литературы, содержащей информацию о применении этих методов.

В приложениях представлен справочно-методический материал, иллюстрирующий некоторые вопросы химического анализа природного вещества геологических объектов, позволяющий студентам – геологам и геоэкологам осознать наличие межпредметных связей между изучаемыми дисциплинами.

В пособии приведено большое количество рисунков, схем, графиков, фотографий, способствующих лучшему восприятию прочитанного материала.

Как полагают авторы, студенты направления 130301 и 022000 в результате самостоятельного изучения материала, изложенного в настоящем пособии, приобретут фундаментальные знания, которые в значительной степени определят их становление как специалистов, способных использовать полученную базу знаний для успешной профессиональной деятельности.

В последнее двадцатилетие аналитическое приборостроение развивается очень быстро. С каждым годом увеличивается число однотипных средств измерения, выпускаемых различными конкурирующими фирмами, построенных на различных принципах измерений. Средства измерения за счёт совершенствования электронной базы уменьшаются в размерах, за счёт использования программного обеспечения

измеряют быстрее и обрабатывают результаты измерений автоматически без участия оператора. Пользователю результатов химического анализа проб анализируемых веществ трудно ориентироваться в выборе методов анализа вещества конкретных объектов и правильно интерпретировать получаемые с помощью конкретных средств измерения результаты анализа. Поэтому авторы также надеются, что пособие, как источник первоначальных, базовых знаний в области аналитической химии и химического анализа, может быть полезно студентам других специальностей, магистрантам и аспирантам, слушателями курсов повышения квалификации, профессиональная деятельность которых связана с использованием результатов химического анализа веществ и материалов.

Авторы благодарны рецензентам – доценту ТГУ, к.х.н. Л.Б. Наумовой и профессору ТПУ, д.х.н. Г.Б. Слепченко за замечания и пожелания, сделанные при работе над рукописью.

Авторы будут признательны преподавателям дисциплины «Аналитическая химия» за критические замечания, за желание обсудить применяемую терминологию дисциплины, неоднозначное толкование которой приводит к неоднозначности восприятия предмета и методов аналитической химии среди химиков-аналитиков. Заинтересованным студентам всегда будет оказана помощь при самостоятельном освоении дисциплины. Пожелания, замечания, размышления и вопросы могут быть направлены авторам по адресу nnch@tpu.ru.

РАЗДЕЛ 1

БАЗОВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА ОБЪЕКТА АНАЛИЗА

1.1 Предмет аналитической химии

Аналитическая химия – это наука, развивающая общую методологию, принципы, методы и средства измерения, способы определения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа вещества различных материальных объектов.

Как и другие науки, аналитическая химия и отдельные её разделы возникали или развивались особенно успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалось знание о химическом составе веществ или материалов. Например, исторически аналитическая химия развивалась параллельно с геологией, позволяя решать её научные и практические задачи.

На современном этапе развития аналитическая химия – это междисциплинарная наука, со своим предметом и методами исследования, основанная на теоретических и практических достижениях таких разделов научного знания как

- метрология, наука об измерениях (принципы, методы, средства измерения, способы определения химического состава веществ, способы обработки аналитических сигналов и результатов химического анализа);
- неорганическая, органическая и физическая химия, физика (принципы, методы, средства измерения и способы определения химического состава веществ);
- материаловедение, электроника, измерительная техника (средства измерения химического состава веществ);
- биология и генная инженерия (принципы, методы, средства измерения и способы определения химического состава веществ);
- математика, информатика (способы обработки аналитических сигналов и результатов химического анализа).

В настоящее время аналитическая химия включает в себя множество разнообразных методов и методик, использующих различные химические, физические и биологические явления, с помощью которых можно получить информацию о качественном и количественном химическом составе вещества материальных объектов.

Все методы химического анализа основаны на регистрации тех химических или физических свойств определяемых компонентов (качественный анализ) и измерении интенсивности этих свойств (количественный анализ), которые связаны определенной зависимостью с химической природой определяемых компонентов и с их содержанием в анализируемом веществе объекта анализа.

В химических методах количественного анализа в качестве таких свойств используются химические свойства соединений, проявляющиеся при химическом

взаимодействии, подчиняющемся определённым химическим законам. На основании этих законов, измеряя количество частиц вещества сравнения, затраченного на реакцию с определяемым компонентом, или образующегося в результате реакции с определяемым компонентом, рассчитывают содержание искомого компонента в пробе анализируемого вещества.

Почти до середины XX в. в аналитических лабораториях использовали в основном химические методы количественного анализа – гравиметрию и титриметрию, характеризующихся достаточно высокой точностью и не требующих сложных средств измерения. Этими методами выполнялось большинство анализов в химической, горнодобывающей, металлургической, фармацевтической, пищевой, текстильной промышленности, в строительстве, сельском хозяйстве. В настоящее время методы гравиметрии и титриметрии применяют в тех случаях, когда стоит задача определения одного компонента при его содержании более 0.1 % в пробе анализируемого вещества, важна низкая стоимость анализа, а его длительность не имеет существенного значения. Например, в геологии химические методы применяют для установления химического состава стандартных образцов состава вещества минерального сырья, а также при установлении химического состава неизвестных минералов и горных пород.

Измерение различных физических и физико-химических свойств определяемых компонентов в веществе объекта анализа лежит в основе физических методов анализа. Эти методы стали развиваться бурными темпами с середины XX в., обеспечивая развитие атомной энергетики, ракетостроения, электроники, исследование космоса, для которых потребовалось создание для новой техники новых веществ и материалов, в том числе высокочистых, что невозможно без анализа их химического состава. С развитием новой техники возникла необходимость снизить предел определения примесных компонентов в пробах анализируемых высокочистых веществ до 10^{-5} – 10^{-10} %, так как при более высоком уровне загрязняющих примесей конструкционные и другие материалы нельзя было использовать в соответствующих областях промышленности, так как при этом уровне содержания примесей существенно менялись свойства металлов и других материалов. Хрупкие металлы становились пластичными, изменялись механическая прочность, электрическая проводимость и другие свойства. Определение столь малых содержаний гравиметрическим или титриметрическим методами невозможно, и эта задача была решена с помощью физических методов анализа.

Современные физические методы, такие как оптические, ядерно-физические, рентгеновские, масс-спектрометрические, хроматографические, электрохимические отличаются низкими пределами обнаружения и определения, возможностью определения компонентов в широком диапазоне их содержания в веществе объекта анализа различной природы и различного происхождения, возможностью определения большого числа компонентов из одной навески, часто малой и ультрамалой массы, и экспрессностью. Важнейшими особенностями некоторых физических методов являются также возможность проводить анализ без разрушения пробы анализируемого вещества и на расстоянии. Средства измерений физических свойств позволяют получать данные о химическом составе вещества анализируемых объектов в виде электрических сигналов, воспринимаемых электронно-вычислительными устройствами, что позволяет автоматизировать процедуры измерения, обработки измерительной информации и вычислений.

Теория аналитической химии включает учение:

- о новых принципах и методах химического анализа;
- о схемах анализа;
- об отборе рабочих и подготовке аналитических проб к измерению аналитического сигнала;
- о подготовке проб анализируемого вещества к измерению аналитического сигнала;
- о принципах и путях автоматизации химического анализа и применения ЭВМ;
- о критериях выбора методов анализа;
- об основах использования результатов химического анализа.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимает метрология химического анализа, позволяющая оценить достоверность результатов химического анализа путём проверки прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) и правильности полученных результатов.

В области аналитической химии выделяют *три крупных направления исследований*:

1. Общие теоретические основы принципов, методов, средств и способов определения химического состава веществ;
2. Разработка методов химического анализа. Например, в ТПУ на кафедре физической и аналитической химии разработан в 60-е – 80-е годы 20-го века метод инверсионной вольтамперометрии для определения ионов металлов и некоторых органических соединений в пробах вещества объектов микроэлектроники, пищевых продуктов, биологических материалов, вод различного происхождения;
3. Аналитическая химия отдельных элементов (например, аналитическая химия вольфрама) и объектов (например, аналитическая химия атмосферы).

Аналитическая химия является научной основой химического анализа. Конечная практическая цель аналитической химии как науки теоретически обосновать и разработать схемы химического анализа вещества различных объектов, позволяющие получать достоверные результаты об его химическом составе. Схема химического анализа конкретного вещества оформляется документально в виде методики химического анализа. Использование методик химического анализа позволяет определить, из каких компонентов (элементов, изотопов, ионов, молекул) состоит вещество объекта анализа, как они связаны между собой, а в некоторых случаях становится возможным и установление пространственного расположения компонентов по поверхности или объёму пробы анализируемого вещества.

Аналитическая химия имеет огромное научное значение, представляя совокупность методов исследования и методик анализа химического состава веществ различного происхождения. Она является теоретической базой научных и прикладных достижений в развитии химических наук и в смежных с химией областях науки, таких как геология, экология, физиология, микробиология, агрохимия, фармацевтическая химия и других, когда необходимо знание о химическом составе веществ и материалов.

Химический анализ проводится на всех предприятиях, производящих продукцию, представляющую из себя вещество или материал. Это горно-, газо-, нефтедобывающие и перерабатывающие предприятия, это предприятия по производству металлургической, нефтехимической, химической, фармацевтической, пищевой продукции, строительных материалов. Это производства агропромышленного комплекса – животноводство, зерноводство, овощеводство и т.д. Используя методики химического анализа, на этих предприятиях осуществляют входной, технологический, выходной, арбитражный и экологический контроль химического состава вещества. Химический анализ необходим в медицинской диагностике, санитарной гигиене, биотехнологии, криминалистике, экологии. Борьба с терроризмом, наркобизнесом, обманом в спортивных достижениях также не обходятся без использования данных химического анализа. В геологии геохимические методы поиска и разведки месторождений полезных ископаемых основаны на использовании результатов химического анализа проб вещества, отобранными геологами в полевых условиях.

1.2 Основные понятия аналитической химии и анализа веществ

Объект химического анализа – это может быть партия минерального (руда) и вторичного (металлолом) сырья, партия химического продукта (метанол, полиэтилен, серная кислота), партия металлургического продукта (выплавленная сталь, медь), партия пищевого продукта (сок, хлеб), партия материала (полиэтиленовая плёнка, кремниевая пластина, жёсть), партия продукта бытовой химии (шампунь, стиральный порошок), природная, сточная, технологическая или питьевая вода, атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, изделие из ювелирного сплава, товарная нефть из резервуара, листья или корни растения, зерно, кровь человека и т.д. и т.п.

Любой объект химического анализа представляет собой вещество.

Вещество объекта химического анализа в макромасштабе, то есть в реальном материальном мире, – это смесь макроколичества химических частиц – атомов и химических соединений, связанных межмолекулярными связями химической или физической природы (вещество в твёрдом и жидком агрегатном состоянии) или механически (вещество в газообразном агрегатном состоянии).

В микромасштабе, на атомно-молекулярном уровне, понятие вещества иное. Химики оперируют понятием простое (состоящее из химического элемента одного наименования) и сложное (образованное химическими элементами разного наименования) чистое вещество. Однако, абсолютно чистое вещество – это абстрактное понятие. Ни одно вещество в реальном материальном мире не состоит на 100 % из химических частиц одного наименования. Сверхчистые вещества, созданные человеком, тем не менее, содержат в виде примесей атомы или молекулы другого наименования. Например, золото, полученное металлургическим путём в виде слитков, состоит на 99.99 % из атомов элемента *Au* и на 0.01 % из атомов других элементов; особо чистый алюминий содержит 0,001 % примесей в виде атомов других элементов. Слиток золота представляет собой твердую физико-химическую смесь макроколичества химических частиц – атомов золота и примесных атомов других элементов. Особочистый газ азот содержит 0,001 % примесей в виде других газообразных молекул.

Примером вещества сложного химического состава является вещество речной воды. Речная вода – это объект химического анализа. Вещество речной воды представляет собой механическую (взвешенные частицы каких-то твердых веществ) и физико-химическую смесь молекул H_2O с множеством растворимых и нерастворимых в ней химических соединений органической и неорганической природы как природного (гуминовые кислоты, гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды кальция и магния и др.), так и техногенного (карбамид, фенол, лаурилсульфат натрия и др.) происхождения. Молекулы H_2O связаны как между собой межмолекулярными водородными связями, так и межмолекулярными связями различной природы с различными ионами (в виде гидратированных ионов) и различными молекулами (в виде аквакомплексов), находящимися в воде.)

Любое вещество объекта химического анализа может быть отнесено к веществу природного или искусственного происхождения. Оно может находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком, газообразном или смешанном (гетерофазном). Может быть органической, неорганической или смешанной природы. Например, растение – это объект анализа, а зола, полученная после сжигания растения, представляет собой твердое неорганическое вещество искусственного происхождения, содержащее смесь твердых неорганических химических соединений – углерода, окислов и солей металлов.

Химический состав вещества (материала) объекта анализа – совокупность компонентов, из которых состоит вещество (материал) объекта анализа. Под компонентом понимают химический элемент, изотоп, молекулу, радикал, функциональную группу, группу или класс химических соединений, обладающих определёнными однородными химическими или физическими свойствами [ГОСТ Р 52361-2005].

Химический анализ вещества объекта анализа – определение компонентов химического состава вещества объекта анализа, например, компонентов вещества подземной воды, компонентов вещества урановой руды, компонентов вещества природного газа, компонентов вещества нефти и т.д.

Определяемый компонент в пробе вещества объекта анализа в зарубежных и в некоторых современных российских учебниках по аналитической химии называют **аналитом**. Этот термин введен в действие в аналитическую практику в России по ГОСТ Р 52361-2005 «Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль объекта аналитический. Термины и определения» в 2005 году (в пособии используется термин «определяемый компонент»). Определяемым компонентом может быть, например, химический элемент свинец, изотопы атома калия ^{40}K , органические молекулы CH_4 или неорганические молекулы FeS , радикалы CH , функциональные группы $-CH_3$ или ионы CO_3^{2-} , группа или класс химических соединений – сумма углеводов, сумма поверхностно-активных веществ и т. д.

Проба вещества объекта анализа – часть вещества объекта анализа, отобранная для химического анализа, отражающая его химический состав, структуру и свойства, и переданная в аналитическую лабораторию.

Представительная проба вещества – проба вещества, которая по химическому составу, свойствам, структуре принимается идентичной веществу объекта анализа, от которого она отобрана.

Метод химического анализа вещества объекта анализа – это способ получения информации о химическом составе вещества объекта анализа на основе

использования одного или нескольких принципов анализа вещества [ГОСТ Р 52361-2005].

Аналитический сигнал – измерительный сигнал, регистрируемый в ходе анализа пробы вещества объекта анализа, содержащий качественную и количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием определяемого компонента (конкретных атомов, изотопов, ионов, молекул). Аналитическим сигналом служит физическое, физико-химическое или химическое свойство определяемого компонента, которое зависит от его наличия и его содержания в пробе анализируемого вещества.

Качественный анализ вещества – экспериментальное установление факта наличия или отсутствия определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа при заданном пороговом значении его содержания.

Количественный анализ вещества – экспериментальное определение содержания одного или нескольких компонентов в веществе объекта анализа.

Содержание компонента в пробе анализируемого вещества – это содержание массы компонента A , $m(A)$, или содержание количества частиц компонента A , $n(A)$, отнесенное к массе пробы вещества, $m(\text{вещ})$, пошедшей на анализ (процентное содержание компонента) или к объёму пробы жидкого или газообразного вещества V (концентрация компонента).

Результат химического анализа пробы вещества – это информация о качественном и/или количественном химическом составе пробы вещества объекта анализа, полученная в ходе анализа вещества. Информация о качественном химическом составе содержит сведения о названиях компонентов, присутствующих в пробе анализируемого вещества, информация о количественном химическом составе содержит сведения о содержании этих компонентов.

Методика химического анализа вещества объекта анализа – документ, в котором в соответствии с используемым методом анализа описана последовательность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата химического анализа конкретного вещества конкретного объекта анализа с установленными *характеристиками погрешности* или *неопределенностью* для методик количественного анализа, а для методик качественного анализа – с установленной достоверностью.

1.3 Цели использования аналитической химии в геологии Объекты химического анализа и определяемые компоненты

Каждая отрасль имеет свою специфику при постановке и решении аналитических задач. Эта специфика отражается в том, что химический анализ проб вещества конкретных объектов анализа проводят в аналитических лабораториях, обеспечивающих конкретные виды анализа ограниченного перечня объектов с использованием арсенала методов, рекомендуемых аналитической химией.

Исторически геология развивалась на применении результатов химического анализа проб вещества геологических объектов.

Понятие «геологический объект» включает как планету в целом с ее материками, океанами и крупными регионами, так и локальные участки территории, отдельные месторождения и рудопроявления. К геологическим объектам относят также естественные обнажения, горные выработки и скважины. Объектами

геологических исследований являются воды морей и океанов, источники подземных питьевых и термальных вод, донные и атмосферные осадки и отложения.

Многогранность геологических исследований обуславливает широкое применение в настоящее время различных методов химического анализа, *Приложение 1*. Многие из них вылились в крупные самостоятельные научные направления, основанные на применении принципов и закономерностей аналитической химии. Это самые современные космические и аэрогеофизические методы изучения поверхности нашей планеты, глубинное зондирование, изучение донных отложений и рудопроявлений морей, геофизические методы изучения и расчленения разрезов скважин, методы наблюдения за вулканической деятельностью, выявление с помощью гелиевой съемки активных глубинных разломов при выборе строительных площадок для крупных инженерных сооружений, приёмы сортировки и обогащения полезных ископаемых.

Важное значение аналитическая химия с ее многочисленными методами анализа имеет при геологическом и геоэкологическом картировании, поисках, разведке и технологической оценке месторождений полезных ископаемых. Непременной составной частью геологоразведочного процесса является **опробование**, а среди методов и приемов, используемых с этой целью, главенствующее место занимают результаты химических анализов. Чем более детально проводятся геологические исследования, тем шире используются методы химического анализа. По мере накопления данных опробования детализируются представления об отдельных регионах и их участках, создается все более общее и полное представление о химическом составе слагающих их горных пород, о выявленных месторождениях, объеме и масштабах оруденения, его химическом составе, о пределах вариации компонентов, их среднем содержании и т. д.

Определение химического состава лежит в основе классификации всего многообразия минералов и слагаемых ими горных пород и руд, *Приложение 2*. Без развития и широкого применения методов химического анализа немислимы геохимия как наука.

Результаты анализа минералов и их ассоциаций используют для корреляции стратиграфических толщ и интрузивных комплексов, получения объективных данных об условиях образования минералов, пород и руд, установления новых поисковых критериев, разбраковки открываемых аномалий и рудопроявлений, оценки поведения оруденения на глубину, для разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем и решения других задач.

В природе элементы обычно рассеяны и распределены неравномерно. В отдельных участках – так называемых аномалиях, их содержание значительно превышает среднее (фоновое). Некоторые аномалии относят к месторождениям полезных ископаемых.

Для разведки и поиска месторождений полезных ископаемых используется широкий комплекс поисковых методов: геологическая съемка, геолого-минералогические, геохимические, геофизические, аэро- и космические методы, горно-буровые методы.

Геохимические методы поиска и разведки месторождений полезных ископаемых полностью основаны на использовании результатов химического анализа проб вещества, отобранных геологами в полевых условиях из природных объектов.

В поисковой геологии объект химического анализа – это вещество объектов литосферы, гидросферы, биосферы, атмосферы. При помощи геохимических методов изучают закономерности распределения химических элементов в горных породах, в рыхлых отложениях, почвах (в литосфере), природных водах (гидросфере), растениях (живом веществе), атмосфере с целью выделения участков, перспективных на обнаружение месторождений полезных ископаемых.

Пробы вещества этих объектов отбирают в коренных породах, рыхлых отложениях различного генезиса (происхождения), природных водах. Проба может представлять собой отобранный для анализа подпочвенный воздух или воздух из нижних слоёв атмосферы. Собранные с определённой площади верхние части растений или их корни могут представлять собой пробы вещества для химического анализа. Отсюда видно, что вещество объекта анализа может быть неорганического и органического происхождения и находиться в различных агрегатных состояниях.

В нашей стране добывается более ста видов твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых, которые встречаются в самых разнообразных геологических условиях.

Выделяют следующие месторождения полезных ископаемых:

- месторождения металлических, химических и агрономических руд. К числу рудных месторождений относятся полезные ископаемые, содержащие минералы или минеральные комплексы, которые при существующем уровне развития техники и экономики могут служить источниками получения металлов, элементов или химических соединений;

- месторождения ценных минералов и кристаллов (полезных минералов и кристаллов – талька, графита, асбеста, гипса, ангидрита, слюд, драгоценных и технических камней; ценных кристаллов – мусковита, драгоценных, поделочных и технических камней);

- месторождения полезных горных пород (используемых в природном состоянии или после их механической обработки как строительные и облицовочные материалы, дорожно-строительные материалы и наполнители бетона (галечники, щебень, гравий, строительные пески и др.); используемых после термической или химической обработки как керамическое и стекольное сырьё (стекольные пески, полевые шпаты, глины и каолиниты), огнеупорные и тугоплавкие материалы (огнеупорные глины, кварциты, оливины и дуниты), цементное сырьё (мергели, глина, легкоплавкие глины), сырьё для каменного литья (базальты, диабазы, лёсс), минеральные краски (охры, шунгиты и др.) и комплексное сырьё (известняки, глины, доломиты, мел, пески, глины и др.);

- месторождения твердых горючих ископаемых (торфы, ископаемые угли, горючие сланцы, асфальты, озокериты, пиробитумы);

- месторождения жидких горючих ископаемых (нефти), природных газов и природных вод.

Как видно из приведённой классификации месторождений полезных ископаемых, вещество полезных ископаемых весьма разнообразно по химическому составу, по агрегатному состоянию и всё оно многокомпонентное. Кроме того, перечисленные полезные ископаемые не находятся в природе в чистом виде. Они существуют в составе «пустой» породы и других природных образований.

Особенно важной и относительно новой является задача выполнения химических анализов при проведении геоэкологических работ. Сегодня перед химиками-аналитиками геологоразведочной отрасли стоит ряд довольно сложных задач: необходимость проведения работ по геоэкологическому картированию; более полное и детальное изучение форм нахождения элементов разведываемых месторождений с целью комплексного использования минерального сырья и оценки экологических последствий их промышленной переработки; разработка более совершенных технологий переработки сырья природных и техногенных месторождений.

В геоэкологии результаты химического анализа проб вещества природных объектов – почвы, донных отложений, горных пород, поверхностных вод, атмосферного воздуха, снежного и растительного покрова, используются для оценки истощения природных ресурсов и загрязнения природной среды в процессе использования недр.

Геолог или геоэколог, отобрав, например, пробы вещества руды, принесёт их в аналитическую лабораторию на химический анализ. Он поставит перед химиком-аналитиком задачу провести соответствующие виды химического анализа по соответствующим методикам анализа, характеризующихся конкретными метрологическими и экономическими характеристиками. Химик-аналитик проведёт химический анализ отобранных геологом или геоэкологом проб вещества и ответит на вопрос, из каких химических компонентов состоят пробы анализируемых веществ, и каково их содержание.

В сферу деятельности аналитических лабораторий геологической службы входит определение большинства элементов периодической системы, встречающихся в геологических объектах в разнообразных сочетаниях. Основными требованиями к химическому анализу в геологии являются сопоставимость результатов анализов, выполняемых в многочисленных аналитических лабораториях для широкого диапазона определяемых содержаний компонентов – от десятков % до 10^{-8} %. Одновременное определение до 20 – 30 и более компонентов в одной навеске пробы анализируемого вещества, возможность анализировать большое число рядовых проб вещества геологических объектов (бороздовых, керновых и т. д.) за смену, также относятся к основным требованиям к методам химического анализа в геологии.

Важную роль играет химический анализ при технологических исследованиях минерального сырья. Оценка технологических свойств руд из новых месторождений по известным стандартным схемам, разработка принципиально новых методов обогащения и технологического передела с учетом комплексного использования всех компонентов – весьма ответственная и важная часть геологоразведочного процесса. При технологическом переделе сырья исходные соотношения элементов и форма их нахождения могут существенно изменяться, что потребует использования других методик анализа. Химику – аналитику, работающему вместе с технологом, приходится определять содержания элементов в значительно более широких пределах, чем в обычных геологических пробах, анализировать не только твердые, но и жидкие и газообразные фазы, а также определять органические соединения. Отсюда вытекает весьма ещё одно важное требование к методам анализа минерального сырья – высокая избирательность к определяемым компонентам, т. е. минимальная зависимость результатов определения от содержания других компонентов в веществе анализируемого объекта.

Геолог, получив результаты химического анализа проб вещества геологического объекта, использует их для решения вопроса о том, можно ли отнести географический район, где отобраны пробы, к месторождению полезного ископаемого или нет. Для этого геолог проведёт «геологический» анализ результатов химического анализа большой совокупности проб, отобранных в определенных точках оконтуренного объёма литосферы, гидросферы или атмосферы. С помощью специальных методов обработки результатов анализа в совокупности с другой геологической информацией он покажет, что пробы отобраны с месторождения полезного ископаемого, или его поблизости не существует.

Геоэколог, получив результаты химического анализа проб вещества геологического объекта, отобранных в определенных точках литосферы, гидросферы или атмосферы, проведёт «геоэкологический» анализ результатов химического анализа этих проб с целью решения вопроса о том, анализируемое вещество относится к природным образованиям или оно искусственного, за счет хозяйственной деятельности, происхождения и является загрязнением.

1.4 Формы нахождения элементов в геосферах

В геосферах химические элементы находятся в живом и неживом органическом и неорганическом веществе в различных химических соединениях. Для специалистов разных областей понятия о формах нахождения элементов, терминология и классификация форм нахождения элементов существенно различаются.

В геохимии понятие о формах нахождения элементов введено в 1921г В.И. Вернадским. Он выделил *четыре* различных *формы нахождения химических элементов в земной коре*:

1. Элементы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах;
2. Элементы и их соединения в живом веществе организмах; автономные проявления живого вещества;
3. Элементы и их соединения в кремне-алюминиевых магмах;
4. Элементы и их соединения, рассеянные в различных геосферах.

В настоящее время эта классификация детализирована и положена в основу современных представлений о геохимии элементов.

Для решения различных геологических задач геологи и геоэкологи выделяют следующие *девять* важнейших *форм нахождения элементов в геосферах*. Для химика – аналитика информация о формах нахождения элементов в анализируемом веществе используется как исходная при выборе способа подготовки пробы вещества к измерениям аналитического сигнала. Она позволяет подобрать такой способ подготовки пробы вещества, который обеспечивает получение достоверных результатов химического анализа.

1. Самостоятельные минеральные виды (макроминеральная форма) – это форма нахождения элементов в химических соединениях, характерных для минералов. Элементы находятся в кристаллической решётке ионных кристаллов, или в виде ионов, в виде окислов, простых и комплексных солей. Железо, марганец,

олово, уран, алюминий содержатся в минералах в виде соединений с кислородом, т. е. в форме окислов. Медь, цинк, свинец, никель, сурьма, ртуть присутствуют в минералах в форме соединений с серой – сульфидов. Магний связан с карбонат-ионами.

Макроминеральная форма – важнейшая для литосферы форма существования химических элементов. В *Приложении 2* Элементы, находясь в этой форме, мигрируют совместно в постоянном соотношении между собой. Миграция отдельных элементов, составляющих минералы, возможна только после разрушения последних. К минеральной форме нахождения элементов отнесено и сравнительно небольшое количество коллоидных систем – минералоидов с твердой дисперсной средой. Среди них выделяются *кристаллозоли и кристаллогели*. Миграция составляющих их элементов происходит в минеральной форме и только совместно. Однако соотношение между элементами в каждом отдельном обломке может быть резко различным. Это отличает коллоидные минералы от остальных и приближает их к изоморфным смесям.

2. Изоморфные смеси в минералах (микроминеральная форма) представляют собой закономерное замещение аналогичных элементов друг другом в кристаллических решетках. В этой форме могут находиться практически все известные элементы, а для части их (*Rb, Te, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Re*) в литосфере она является преимущественной. Элементы, образующие изоморфные примеси, мигрируют только совместно с минералом-хозяином. Это сближает изоморфную и минеральную формы нахождения элементов.

3. Биогенная форма – это форма нахождения элементов в животных и растительных организмах. В живых организмах выявлены уже почти все известные элементы. В растениях и в животных элементы встречаются в виде сложных органических соединений. Многие металлы, реагируя с природными органическими кислотами, образуют металлоорганические или комплексные органо – минеральные соединения. В межклеточной воде элементы находятся в виде неорганических солей. Большой материал накоплен по особенностям распределения элементов в различных частях растений и животных.

4. Водные растворы составляют отдельную оболочку Земли, называемую гидросферой. В поверхностных и подземных воды элементы могут находиться в виде ионов, органических, неорганических или металлоорганических молекул, органических комплексных соединений, или комплексных органо – минеральных соединений или групп различных комплексных соединений, объединённых межмолекулярными силами в кластеры. Основная часть элементов в связи с процессами диссоциации в растворах представлена анионами и катионами. Анионы в основном комплексные, катионы бывают связаны с молекулами воды в аквакомплексы. Распад на ионы наблюдается при растворении в воде веществ с ионной, металлической и ковалентной связью. Довольно много элементов переносится в природных водных растворах (в том числе и гидротермальных) в виде комплексных соединений с нейтральными молекулами или ионами противоположного знака.

5. Газовые смеси составляют верхнюю оболочку Земли – атмосферу. Постоянные компоненты атмосферного воздуха – это N_2 , O_2 , CO_2 , Ar , Ne , Kr , Xe , H_2 , He , CH_4 , H_2O . На газовых и нефтяных месторождениях преобладают газы CO_2 , CH_4 , Ar , N_2 , He , H_2 , H_2S ; на каменноугольных месторождениях – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 , CO_2 , N_2 . В водах морей и современных осадков обнаружены газообразные углеводороды,

H_2S , NH_3 , N_2 , CO_2 , благородные газы. Газы магматических пород содержат газообразные углеводороды, N_2 , CO_2 , H_2 , Ar ; вулканические газы – HCl , SO_2 , H_2S , CO_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 , Ar , SO_3 , CH_4 , CO . Над урановыми рудами собирается газ радон. Подавляющее большинство газов находится в виде молекул, однако в верхних слоях атмосферы встречаются атомы и ионы. Значительное количество газов находится в пустотах и полостях осадочных и магматических пород почв в сорбированном состоянии, в виде включений в минералах. Над ртутными минералами концентрируются ртутные газы.

6. Коллоидная и сорбированная формы. Коллоиды широко распространены в океанических и континентальных водах, в атмосфере и на суше.

Коллоидное состояние веществ гетерогенно, то есть в нем химические соединения находятся или в разных агрегатных состояниях, или в разных фазах, отличающихся своими физическими или химическими свойствами. При этом одна из фаз состоит из частиц размером менее 100 мкм (дисперсная фаза), распределенных в дисперсионной среде. В общем случае дисперсные фазы, как и дисперсионные среды, могут быть твердыми, жидкими и газообразными.

Системы с твердой дисперсной фазой и с жидкой дисперсионной средой представляют собой суспензии (в них размер частиц дисперсной фазы больше 0.1 мкм) и золи (в них размер частиц дисперсной фазы порядка 0.1 – 0.001 мкм).

Вся литосфера представляет собой суспензии. Это: почвы и грунты; вода природных и искусственных водоемов. Водные суспензии представляет собой взвеси или мути с размером частиц дисперсной фазы 10 – 50 мкм. Большое практическое значение в геологии имеют технологические суспензии. Например, глинистые суспензии используют при бурении скважин.

Для геохимических анализов важен случай, когда дисперсная фаза твердая и представлена металлами (Au , Ag , Pt , Bi , Sn и др.), гидроксидами металлов ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ и др.), оксидами (MnO_2 , SiO_2 и др.), сульфидами (PbS , Sb_2S_3 , As_2S_3 и др.). Эти частицы адсорбированы на поверхности глинистых минералов (галлуазите, каолините, монтмориллоните и др.).

Системы с жидкой дисперсной фазой и с жидкой дисперсионной средой представляют собой эмульсии (в них размер частиц дисперсной фазы порядка 0.1 мкм). Сырая нефть – это дисперсия воды в масле.

Системы с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями. Разновидность аэрозоля – пыль. Пыль представляет собой твердую дисперсную фазу с размером частиц 1 – 100 мкм, распределенную в газообразной дисперсионной среде.

В атмосфере твердые дисперсные фазы чрезвычайно широко распространены в виде аэрозолей. Из-за высокой степени дисперсности и большой суммарной поверхности дисперсной фазы коллоидные системы обладают повышенным запасом свободной поверхностной энергии. Ее самопроизвольное уменьшение приводит к сорбции (концентрированию веществ на поверхности раздела фаз).

Аэрозоли по содержанию в них металлов можно разделить на две группы: первую, содержащую элементы $Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > V > Ni > As$; и вторую, содержащую элементы $Cd > Se > Co > Hg > Sb > Sc$. Во второй группе концентрация элементов примерно на порядок ниже, чем в первой. В целом над континентами в виде аэрозолей содержатся тысячи тонн химических элементов первой группы и сотни тонн второй. Аэрозольные съемки активно используют в геоэкологии.

7. Магматические расплавы – это сложные, изменчивые (в связи с изменением термодинамических условий), насыщенные парами воды, углекислым и сернистым газами, хлором и другими летучими соединениями вещества. Состояние элементов в них до сих пор является плохо изученным. Магма – это расплав, состоящий из химических соединений, представляющих, главным образом, оксиды кремния, алюминия, железа, магния, кальция, натрия и калия. В меньшем количестве в расплаве содержатся оксиды титана и марганца. Основные магмы обогащены магнием, железом и титаном. В составе кислых магм значительно больше двуокиси кремния, алюминия и щелочных металлов и меньше магния и железа. В магме находятся также комплексы металлов, соответствующие будущим минералам. Считается, что в магме существуют два основных вида комплексов: октаэдрические группы (среди них преобладают $[MgO_6]$ и $[CaO_6]$) и тетраэдрические (преобладают $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$). Кроме них предполагается существование свободных подвижных катионов, атомов растворенных металлов, соединений типа FeS и Fe_3O_4 , являющихся в какой-то мере электронными жидкостями, а также отдельных молекул (прежде всего газообразных).

8. Состояние рассеяния. Оно представляет особую форму нахождения химических элементов земной коры. Предполагают, что состояние рассеяния связано с расположением инородных атомов в «пустых» пространствах кристаллических решеток химических соединений. Содержание элементов в состоянии рассеяния достигает $10^{-12} - 10^{-15} \%$, а пределом рассеяния можно считать нахождение 1 атома в 1 см^3 вещества. Рассеянные элементы находятся в земной коре в больших количествах, но нет месторождений. Огромные массы *Rb* рассеяны в полевых шпатах, *Ga* – в алюминиевых минералах, *Re* – в молебденитах, *Sc* – в силикатах, *Li* – в слюдах и т.д. Благоприятствует чрезвычайному рассеянию элементов атмосфера – газ, попавший в смесь других газов, полностью в ней растворяется. Для ряда газообразных элементов (ксенона, радона и др.) состояние рассеяния – естественное состояние.

9. Техногенные соединения. Техногенные соединения, не имеющие природных аналогов, чаще всего встречаются в почвах, донных отложениях и поверхностных водах (объект анализа в геоэкологии). Особенно много их в энергично осваиваемых сельскохозяйственных районах и участках вблизи крупных промышленных комбинатов. Рассматриваемая форма нахождения элементов включает различные искусственные полимеры, пластмассы, пестициды, гербициды, поверхностно-активные вещества, сплавы металлов, и т.д. К ней относят соединения (и элементы в самородном состоянии), вообще встречающиеся в природе, но не образующиеся природным путем в тех конкретных условиях, где они были выявлены.

Изучение форм нахождения химических элементов – это одна из наиболее сложных и актуальных задач геохимии. Её решение необходимо для прогнозирования и поисков месторождений, решения фундаментальных проблем дифференциации вещества планеты и вопросов миграции и концентрирования вещества при формировании горных пород в эндогенных и экзогенных процессах.

1.5 Классификации видов химического анализа

Согласно толковому словарю русского языка, термин «*анализ*» означает метод научного исследования путём рассмотрения составных частей чего-либо или всестороннее изучение, рассмотрение чего-либо.

Анализ бывает экономический, математический, микробиологический, политический, химический, геологический, экологический и т.д. Вид анализа отражает интерес к определенному свойству или состоянию объекта анализа.

Существует несколько классификаций видов химического анализа вещества по различным признакам. Признаком вида химического анализа может служить объект химического анализа, определяемый компонент и его количество.

1. По структурным образованиям определяемых компонентов выделяют:

- **Элементный анализ** вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого будет определено, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и каково их содержание.

Например, в результате проведения элементного анализа многочисленных проб вещества земной коры выявлено, что в её составе наиболее распространены следующие восемь химических элементов, составляющих в сумме свыше 98 % по весу: кислород (46,5 %), кремний (25,7 %), железо (6,2 %), кальций (5,8 %), магний (3,2 %), натрий (1,8 %), калий (1,3 %). Еще пять элементов содержатся в земной коре в количестве десятых долей процента: титан (0,52 %), углерод (0,46 %), водород (0,16 %), марганец (0,12 %), сера (менее 0,11 %). На все остальные элементы приходится около 0,37 %.

В Бакчарской руде содержание элемента железа составляет 29...32 %. Из примесей в ней обнаружены *V, Mn, P, S, Ti, As, Co, Zn*, следы *Cu, Pb, Ni*. Кроме того, обнаружены повышенные концентрации редких и рассеянных элементов – *Sc, Mo, Ge, Be, Zr, Y, U, Th* и благородных металлов (*Pt* до 100 мг/т, *Pd* до 100 мг/т, *Ir* до 90 мг/т, *Rh* до 90 мг/т, *Au* до 90 мг/т, *Ag* до 2,5 г/т).

Органическое вещество нефти состоит в основном из углерода и водорода. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что отношения между содержанием элементов в нефти варьируются в довольно узких пределах: углерод – 83,0 ... 87,0 %; водород – 10,0 ... 14,0 %. К сопутствующим компонентам по элементному составу относятся азот – 0,1 ... 2,0 %; кислород – 0,05 ... 1,5 %; сера – 0,05 ... 6,0 %. К следовым компонентам по элементному составу относятся никель, железо, ванадий с содержанием от 0.01 до 0.00001 %.

- **Изотопный анализ** вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого будет определено, из каких изотопов химических элементов состоит вещество объекта анализа и каково их содержание. Такие анализы проводят физики, геологи, биологи. Например, определяют наличие дейтерированной воды D_2O (изотоп 2H) в обычной воде, а также «тяжелого» кислорода (изотоп ^{18}O) в смеси с распространенным изотопом ^{16}O . Для геологов и геоэкологов изучение стабильного и радиоактивного изотопного состава кислорода, углерода, серы, водорода, аргона, стронция, свинца и других элементов в различных природных образованиях дает ценную информацию о факторах, определяющих породо- и рудообразование. Изотопные данные дают возможность выявить дополнительные поисковые критерии и признаки, позволяющие в ряде случаев восстановить сложную картину формирования рудных месторождений, условия образования и

поведения экологических аномалий. Изотопный анализ необходим также для оценки времени жизни геологических образований.

- **Функциональный анализ** вещества объекта анализа.

Органическое вещество. Это вид анализа, в результате которого будет определено, какие функциональные группы содержат органические соединения, входящие в состав анализируемого органического вещества. Функциональные группы органических соединений, например, метильная, карбоксильная, гидроксильная, аминная и др., определяют химические свойства (функцию) органических соединений. По наличию определённых функциональных групп органические соединения подразделяют на классы (предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты и т.д.). Функциональный анализ органического вещества проводят, в основном, в том случае, когда анализируемое вещество относится к чистым, то есть к таким, содержание основного компонента в котором больше 95 %.

Неорганическое вещество. Это также вид анализа, в результате которого будет определено, какие катионы и анионы содержат неорганические молекулы анализируемого неорганического вещества и каково их количество. Наличие в неорганических молекулах различных катионов и анионов определяют химические свойства (функцию) неорганических соединений.

Функциональный анализ пробы вещества на содержание неорганических катионов и анионов можно проводить при любых их содержаниях – от десятков % до 10^{-8} %, так как вариантов структурных образований в виде неорганических катионов и анионов из существующих элементов намного меньше, чем сочетаний функциональных групп органических соединений. Например, многочисленные результаты функционального анализа внутриматериковых вод говорят о том, что в них преобладают такие катионы как Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , (Fe^{3+} , Al^{3+}) и такие анионы как CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Функциональный анализ природных минералов позволил классифицировать их по видам (более 2500 видов). Среди них выделено около 50 порообразующих, участвующих в образовании горных пород, слагающих земную кору. Главнейшие порообразующие и рудные минералы объединены в несколько минеральных классов, абсолютное число которых различается по анионному (функциональному) составу содержащихся в них солей неорганических кислот. Это сульфиды (пирит, халькопирит, галенит, киноварь); галогениды (галит, сильвин, карналлит и флюорит); оксиды и гидрооксиды (кварц, опал, магнетит, гематит, корунд, лимонит, гетит); карбонаты (кальцит, доломит); фосфаты (апатит, фосфорит); сульфаты (гипс, ангидрит, мирабилит, барит); вольфраматы (вольфрамит); силикаты (оливин, берилл, пироксены, роговая обманка, слюды, змеевик, тальк, глауконит, полевые шпаты).

- **Молекулярный анализ** вещества объекта анализа. Это вид анализа, в результате которого будет определено, из каких конкретных химических соединений состоит вещество объекта анализа и каково их содержание. На сегодняшний день известно более 100 тысяч неорганических и более трёх миллионов органических соединений.

Типичным примером молекулярного анализа является анализ газообразного вещества. Например, определение содержания в атмосферном воздухе основных компонентов – газообразных молекул N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O позволяет судить о

наличии месторождения нефти или природного газа, так как на газовых и нефтяных месторождениях в атмосферном воздухе преобладают газы CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 , H_2S и их соотношение иное, чем фоновое.

Качественный молекулярный анализ проб твердого и жидкого вещества как органической, так и неорганической природы природного происхождения по сравнению с качественным элементным или функциональным относится к очень сложным задачам химического анализа. Это связано с тем, что количество названий химических соединений (молекул) по сравнению с количеством названий элементов и функциональных групп в миллионы раз больше. Поэтому часто при проведении качественного анализа проб такого вещества ограничиваются задачей проведения структурно-группового анализа.

- **Структурно-групповой анализ** вещества объекта анализа. Это вид анализа, в результате которого будет определено, есть ли в анализируемом веществе компоненты, обладающие одинаковыми химическими или физическим свойствами и каково их количество.

К структурно-групповому анализу вещества объекта анализа может быть отнесен вид анализа, в результате которого будет определено, каково содержание молекул, имеющих определённые функциональные группы в анализируемом веществе объекта анализа.

Например, это может быть определение содержания суммы углеводов, имеющих различное химическое строение, но обладающих одинаковыми химическими свойствами, в 1 дм^3 подземной воды в районе нефтяных месторождений.

Это может быть определение содержания суммы гуминовых веществ (то есть суммы гуминовых и фульвокислот, образующихся в процессе распада отмирающей водной растительности, имеющих различное химическое строение, но обладающих одинаковыми химическими свойствами) в 1 дм^3 воды Васюганского болота.

Это может быть определение содержания суммы синтетических поверхностно-активных химических соединений, имеющих различное химическое строение, но обладающих одинаковыми физическими (поверхностно-активными) свойствами в 1 дм^3 речной воды за городом, как показатель её загрязнения бытовыми стоками.

Определение парафиновых, нафтеновых и ароматических соединений в пробе вещества нефти является структурно-групповым анализом. К парафиновым соединениям относятся насыщенные углеводороды с открытыми или разветвленными цепями, не содержащие кольцевых структур. К нафтеновым (алициклические углеводороды) относятся насыщенные углеводороды, содержащие одну или несколько циклических структур, каждая из которых может иметь одну или несколько боковых парафиновых цепей. К ароматическим соединениям относятся углеводороды, содержащие одно или несколько ароматических ядер, например бензолные, нафталиновые и фенантроновые кольцевые системы, которые могут соединяться с нафтеновыми кольцами и/или парафиновыми боковыми цепями.

- **Фазовый анализ** вещества объекта анализа (**молекулярный анализ неорганических веществ**). Это вид анализа гетерогенных систем, в результате которого будет определено, сколько фаз присутствуют в веществе объекта анализа, в виде какого химического соединения существуют химические элементы в выделенной фазе. Название *фазовый анализ* исторически связано со способом

выделения части объёма минерала – фазы, состоящей из химически однородных соединений (см. тему 3.5). Анализ включений в минералах – это фазовый анализ. Например, сульфид (CuS) и оксид меди (CuO) не распределены в минерале равномерно (гомогенно), а образуют отдельные фазы в его объёме, что можно увидеть невооруженным глазом как цветные пятна на поверхности минерала. Проведение анализа отдельных включений требуют применения специальных и весьма трудоемких методов химического анализа. Фазовый анализ имеет большое значение для решения различных геологических, экологических и технологических задач. В частности, результаты фазового анализа используются на стадии разработки технологического способа извлечения элементов из породы или руды в необходимой форме нахождения и, следовательно, возможности его дальнейшего использования.

В геологической литературе используется термин *вещественный анализ*, что неправильно. Такое словосочетание противоречит нормам русского языка: вещественный анализ пробы вещества (масло масляное). Это, скорее узкопрофессиональная, чем научно-обоснованная классификационная терминология видов анализа по структурным образованиям, исторически связанная с нечетко определённым понятием «вещество объекта анализа» и «определяемый компонент». Вещественный анализ геологами понимается, как возможность определить формы нахождения элементов в пробе анализируемого вещества. Геолог, заказывая вещественный анализ отобранной в полевых условиях пробы вещества геологического объекта, имеет в виду, что в результате химического анализа будет определено, например, в какой степени окисления присутствует элемент мышьяк – в As^{3+} или в As^{5+} , в веществе природной воды, или, например, в какой степени окисления присутствует в веществе железной руды элемент железо – в Fe^{2+} или в Fe^{3+} , и каково содержание этих форм. Но это задачи функционального анализа. В каком химическом соединении находится элемент медь в веществе минерала – он может быть в виде оксида (CuO) или сульфида (CuS), но это задача молекулярного анализа. На практике вещественный анализ представляет собой либо функциональный, либо молекулярный, либо структурно-групповой анализы. Не существует единого метода анализа, который позволил бы определить формы нахождения элементов. Это всегда совокупность нескольких методов химического анализа со сложными операциями подготовки пробы вещества к определению этих форм. Поэтому, заказывая вещественный анализ химии – аналитику, геолог должен объяснить, что он имеет в виду.

2. По конечной цели анализа выделяют:

- *качественный анализ* вещества объекта анализа – это либо экспериментальное определение химической природы одного или нескольких обнаруженных в веществе объекта анализа компонентов (идентификация, или как называется компонент), либо это обнаружение (есть или нет) определяемого компонента в анализируемом веществе. Задача идентификации неизвестного компонента намного сложнее задачи обнаружения компонента с известным названием.

- *количественный анализ* вещества объекта анализа – экспериментальное определение содержания одного или нескольких компонентов в веществе объекта анализа.

3. По природе и происхождению объекта анализа выделяют:

- анализ неорганического вещества объекта анализа природного или искусственного происхождения;
- анализ органического вещества объекта анализа природного или искусственного происхождения
- анализ органно-минерального вещества объекта анализа природного или искусственного происхождения;

4. По агрегатному состоянию вещества выделяют:

- анализ твердого вещества объекта анализа;
- анализ жидкого вещества объекта анализа;
- анализ газообразного вещества объекта анализа;
- анализ гетерогенно-фазового вещества объекта анализа.

5. По диапазону определяемых содержаний компонента в пробе выделяют:

- анализ на содержание главных (100 – 10 %) компонентов;
- анализ на содержание сопутствующих (10 – 0,01 %) компонентов;
- анализ на содержание следовых (ниже 0,01 %) компонентов;
- анализ на содержание микроследовых (ниже 10^{-6} %) компонентов;
- анализ на содержание наноследовых (ниже 10^{-9} %) компонентов;
- анализ на содержание пикоследовых (единичных атомов) компонентов.

При выполнении элементного анализа в пробах вещества геологических объектов для широкого круга элементов определяют их содержание в диапазоне 10^{-5} – 10^{-3} %, в ряде случаев – в диапазоне порядка 10^{-7} – 10^{-6} %. В то же время нередко необходимо определять весьма высокие содержания, часто достигающие многих десятков процентов. Таким образом, аналитические методы в геологии должны обеспечить возможность определять содержание элементов в пробах анализируемых веществ, отличающиеся друг от друга на 8 – 9 порядков.

6. По числу определяемых компонентов в пробе анализируемого вещества выделяют:

• *однокомпонентный анализ* – вид анализа, отражающий возможность средства измерения получить аналитический сигнал от одного компонента, содержащегося в одной навеске аналитической пробы анализируемого вещества. Любым методом можно выполнить однокомпонентный анализ.

• *многокомпонентный анализ* – вид анализа, отражающий возможность средства измерения получить аналитические сигналы от нескольких компонентов, содержащихся в одной навеске аналитической пробы анализируемого вещества. Многокомпонентный элементный анализ аналитической пробы анализируемого вещества можно выполнить, например, с использованием атомно-эмиссионного спектрометра и рентгено-флуоресцентного спектрометра. Многокомпонентный молекулярный анализ аналитической пробы анализируемого вещества можно выполнить, например, с использованием газового хроматографа с детектором по теплопроводности, с пламенно-ионизационным детектором, с масс-спектрометрическим детектором.

7. По диапазону масс навески аналитической пробы анализируемого вещества выделяют:

- макроанализ (масса навески 2 ... 0,05 г);
- полумикроанализ (масса навески 0,05 ... 0,01 г);
- микроанализ (масса навески 10 ... 0,1 мг);
- ультрамикроанализ (масса навески 100 ... 10 мкг и менее).

8. По сохранности пробы вещества после проведения её анализа выделяют:

- *деструктивный анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого аналитическая проба вещества перед измерениями будет преобразована в другое состояние физическим или химическим способом. Например, проба твердого вещества будет растворена и далее будет определено содержание компонентов в растворе; проба жидкого вещества будет выпарена до сухого остатка и далее будет определено содержание компонентов в этом остатке; к пробе вещества будет добавлен химический реагент и далее будет определено содержание компонентов в продукте химической реакции между определяемым компонентом и добавленным реагентом.

- *недеструктивный анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого физическое и химическое состояние аналитической пробы либо объекта анализа без отбора пробы не изменяется после проведения анализа.

9. По расположению пробы анализируемого вещества относительно средства измерения выделяют:

- *контактный анализ* – это вид анализа, при котором аналитическая проба анализируемого вещества совмещена со средством измерения.

- *дистанционный анализ* – это вид анализа, при котором аналитическая проба анализируемого вещества и средство измерения находятся на расстоянии друг от друга, иногда на значительном (установление распределения естественных радиоактивных элементов радиометром или дозиметром, определение содержания ряда полезных компонентов в скважинах, на поверхности естественных и искусственных обнажений горных пород и выходов рудных тел с помощью спектрометра, установленного на самолёте; определение химического состава Солнца по спектру излучения с помощью спектрометра, установленного в солнечной обсерватории).

10. По астрономическому времени проведения измерений выделяют:

- *дискретный анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого отбирается проба вещества, и она будет проанализирована один или несколько раз.

- *непрерывный анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого проба не отбирается и имеется возможность выполнять химический анализ вещества объекта анализа с помощью специальных технических устройств периодически либо постоянно в течение длительного периода времени. Непрерывный химический анализ проводят в производствах с непрерывными технологическими процессами (автоматический контроль технологического процесса), при транспортировке нефти по нефтепроводу и природного газа по газопроводу, при наблюдении за состоянием атмосферного воздуха (экологический мониторинг), при добыче угля закрытым способом (непрерывный контроль содержания метана в воздухе угольной шахты).

11. По числу анализируемых проб выделяют:

- *валовой анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого будут проанализированы все пробы вещества какой-либо партии на все или некоторые компоненты;

- *выборочный анализ* вещества объекта анализа – это вид анализа, в результате которого будут проанализированы несколько проб вещества из какой-либо партии (выборочные пробы, выборка) на все или некоторые компоненты.

Термины дискретный и непрерывный, валовой и выборочный химический анализ относятся к организации его проведения.

Таким образом, разделение химических анализов на виды обусловлено, в первую очередь, различными целями химического анализа. Каждая цель анализа будет охарактеризована конкретной совокупностью видов химического анализа. ***Совокупность обозначенных видов анализа определяет выбор метода химического анализа.***

Например, при поиске месторождений нефти геолог отбирает пробу вещества подпочвенного воздуха. Геолога интересует содержание в нём суммы газообразных углеводородов (цель химического анализа). В этом случае объект анализа – подпочвенный воздух, вещество объекта анализа – воздух, определяемые компоненты – газообразные углеводороды. В аналитической лаборатории получают подготовленную соответствующим образом к измерению аналитического сигнала *аналитическую пробу вещества* подпочвенного воздуха, и будет выполнен один химический анализ. Этот химический анализ может быть классифицирован по видам анализа следующим образом:

- *молекулярный анализ пробы вещества подпочвенного воздуха*, так как в нём определяют наличие и содержание молекул метана, этана, бутана, пропана и их изомеров;

- *качественный анализ пробы вещества подпочвенного воздуха*, (доказывают наличие в пробе вещества подпочвенного воздуха молекул метана, этана, бутана, пропана и их изомеров) и/или *количественный анализ вещества подпочвенного воздуха* (определяют содержание в пробе вещества подпочвенного воздуха молекул метана, этана, бутана, пропана и их изомеров);

- *анализ пробы вещества смешанной природы* (в нём есть неорганические и органические соединения) объекта анализа природного происхождения (подпочвенный воздух);

- *анализ пробы гетерогенно-фазового вещества*, так как при отборе пробы вещества подпочвенного воздуха в неё попадут неорганические и органические газы, микроскопические частицы почвы и воды.

- *анализ на содержание главных и сопутствующих компонентов*, так как предполагается, что содержание определяемых углеводородов в пробе вещества подпочвенного воздуха должно быть не менее 0,1 %;

- *многокомпонентный анализ*, так как в пробе вещества подпочвенного воздуха будет определено порядка 10-и компонентов;

- *деструктивный анализ*, если проба вещества подпочвенного воздуха будет проанализирована методом газовой хроматографии, где воздух, введенный в хроматографическую колонку – блок пробоподготовки средства измерения – хроматографа, будет разложен на отдельные компоненты – метан, этан, бутан, пропан, их изомеры и другие молекулы, не представляющие интереса для геолога;

- *контактный анализ*, если проба вещества подпочвенного воздуха будет проанализирована методом газовой хроматографии, где она вводится в хроматографическую колонку средства измерения – хроматографа;

- *дискретный анализ*, так как проба вещества подпочвенного воздуха будет проанализирована один раз.

Таким образом, цель анализа определяет конкретную совокупность видов анализа (зачем и какой химический анализ проводить?), а конкретная совокупность видов анализа обуславливает выбор *метода химического анализа* вещества объекта анализа (как провести химический анализ?).

1.6 Метод химического анализа

Вид химического анализа отражает информацию о физической природе анализируемого вещества и информацию об его качественном и количественном составе. Метод химического анализа отражает способ получения информации о качественном и количественном составе анализируемого вещества. Эту информацию получают путём измерения (определения). Измерить – это термин метрологии, а определить – это термин аналитической химии. Конкретный метод измерений (теория) реализуется в конкретном средстве измерения и методике выполнения измерений (практика).

Метод измерений, согласно РМГ 29-99, – прием или совокупность приемов сравнения измеряемой физической величины с ее единицей* в соответствии с реализованным принципом измерений.

* Согласно основным положениям науки об измерениях – метрологии, измерение физической величины есть ничто иное, как сравнение размера величины с эталоном этой величины, размер которой принят за единицу, и получение значения этой величины. В простейшем случае, прикладывая линейку с делениями к карандашу, по сути, сравнивают его размер с единицей, хранимой линейкой, и, произведя отсчет, получают значение величины (длины карандаша). С помощью измерительного прибора, например, амперметра, сравнивают размер величины, преобразованной в перемещение стрелки по шкале прибора, с единицей, хранимой, воспроизводимой прибором и отражаемой шкалой этого прибора, и производят отсчет силы электрического тока.

Принцип измерений, согласно РМГ 29-99, – физическое явление или эффект, положенное в основу измерений.

Примеры: Использование закона Всемирного тяготения (силы тяжести) при измерении массы взвешиванием; использование эффекта расширения жидкости при измерении температуры ртутным термометром.

Метод химического анализа вещества объекта анализа, согласно ГОСТ Р 52361-2005, – это способ получения информации о химическом составе вещества объекта анализа на основе использования одного или нескольких принципов анализа вещества.

Принцип химического анализа вещества объекта анализа, согласно ГОСТ Р 52361-2005, – это физическое явление или эффект, положенный в основу метода химического анализа вещества.

Способ получения информации о химическом составе анализируемого вещества любыми методами один и тот же: состав вещества определяется путём измерения индивидуальных химических, физико-химических или физических свойств определяемых компонентов. Прием или совокупность приемов сравнения наличия определяемого компонента в пробе анализируемого вещества и измеряемого содержания с единицей измерения числа частиц (*1 моль*) следующий. Сравнивают наличие и величину индивидуального свойства определяемого компонента в пробе анализируемого вещества и у эталона, в котором с наивысшей

точностью известно содержание определяемого компонента A или какого-либо другого эквивалентного ему компонента.

На сегодняшний день реализовано два способа такого сравнения:

- *сравнивают химические свойства; это химический способ сравнения, его реализуют в химических методах химического анализа;*
- *сравнивают физические свойства; это физический способ сравнения, его реализуют в физических методах химического анализа.*

Поэтому, по способу сравнения с эталоном все методы химического анализа можно разделить на две основные группы методов – ***химические методы химического анализа и физические методы химического анализа.***

Используемый в методе анализа принцип химического анализа вещества обеспечивает возможность измерения выбранного индивидуального свойства определяемого компонента, и часто отражен в названии метода анализа, например метод гравиметрии (измерение массы вещества), метод кондуктометрии (измерение электрической проводимости раствора), метод радиометрии (измерение радиоактивности), метод флуориметрии (измерение флуоресценции).

Для выполнения химического анализа, следовательно, должен быть в наличии эталон вида и единицы измерения числа частиц (*1 моль*) определяемого компонента, разработан способ (метод) и средство измерения для сравнения свойств определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с эталоном.

В качестве эталона, хранящего и воспроизводящего химическую природу определяемого компонента и единицу измерения числа частиц (*1 моль*), используют определенные вещества искусственного или природного происхождения, которые называют *веществами сравнения*.

1.7 Вещество сравнения

1.7.1 Химические реактивы и стандартные образцы состава вещества

В качестве веществ сравнения используют химические реактивы соответствующей степени чистоты и стандартные образцы состава вещества.

Химический реактив, используемый в качестве вещества сравнения, должен соответствовать следующим требованиям: химический состав основного компонента реактива точно соответствует химической формуле, содержание основного компонента A , $\omega(A)$, в химическом реактиве составляет не менее 99 % (реактивы квалификации *ос.ч.*; *х.ч.*; *ч.д.а.*; *ч.*) и известно с наивысшей точностью. Как реактив, так и приготовленные из него стандартные твердые смеси, растворы или газовые смеси, должны быть устойчивы при хранении.

Химические реактивы, выпускаемые химической промышленностью в России, в зависимости от количества в них примесей делят на реактивы *особой чистоты* (*ос.ч.*), *высшей очистки* (*в.оч.*), *химически чистые* (*х.ч.*) – они содержат не более 0,05 % примесей; *чистые для анализа* (*ч.д.а.*) – не более 0,1 % примесей; *чистые* (*ч.*) – 1,0 – 0,1 %, *очищенные* (*оч.*) и «*технические*» (*техн*). Содержание основного компонента указывают на упаковке реактива. Зарубежные реактивы имеют несколько другую маркировку: для аналитических целей используют *чистые для анализа* (*p. a. – pure for analyse*), и *химически чистые* (*c. p. – chemically pure*) реактивы.

На рис. 1.1 представлены варианты твердых (а, б) и жидких (в) веществ сравнения в виде химических реактивов (а, в) и материалов (б).



Рис.1.1. Вещества сравнения:

а – химический реактив $K_2Cr_2O_7$ квалификации х.ч.; б – слиток металлического золота квалификации ос.ч.; в – химический реактив ацетон квалификации х.ч., расфасованный в ампулы.

Стандартный образец состава вещества – это вещество, изготовленное в заводских условиях в виде определенной массы или объема. Стандартные образцы состава вещества готовят из химических реактивов или из вещества природных объектов.

В стандартном образце состава вещества специальные метрологические учреждения в результате метрологической аттестации устанавливают с наивысшей точностью содержание (% , $г/дм^3$) определенных компонентов (атомов, их изотопов, ионов, молекул, структурных составляющих).

В России стандартные образцы состава вещества классифицируют по точности установления в них содержания компонентов. Наивысшая точность содержания компонентов установлена для государственных стандартных образцов состава вещества (ГСО), менее точно – для отраслевых стандартных образцов (ОСО), ещё менее точно – для стандартных образцов состава вещества предприятий (СОП).

Точно измеренные масса, m (вещ.ср.), (имеется единый эталон массы в Международной системе единиц физических величин) или объем, V (вещ.ср.) (имеется единый эталон объема в Международной системе единиц физических величин), части химического реактива квалификации ос.ч.; х.ч.; ч.д.а.; ч., или части стандартного образца состава вещества, будут содержать известное с наивысшей точностью число частиц основного компонента, n (A), или частиц аттестованного компонента, следовательно, будут служить эталоном числа частиц конкретного наименования (*единого эталона числа частиц 1 моль не существует!*).

Для пользователей стандартные образцы состава вещества расфасовывают в мелкую тару. Например, на рис. 1.2 изображены полиэтиленовые банки, в которые упакованы стандартные образцы состава вещества золотосодержащей руды, аттестованные по содержанию элементов золота, свинца, меди, цинка железа, никеля, хрома и мышьяка.



Рис.1.2. Стандартные образцы состава вещества золотосодержащей руды, упакованные в полимерную тару

На рис. 1.3 изображены расфасованные путём отмеривания точного объёма стандартного раствора в ампулы и запаянные стандартные образцы состава вещества в виде стандартных растворов с аттестованными значениями массовых концентраций ионов золота (2+), серебра (1+), платины (4+), палладия (2+). Стандартные растворы изготовлены путём растворения высокочистых индивидуальных металлов в смеси высокочистых хлористоводородной и азотной кислот по процедуре приготовления стандартных растворов веществ сравнения (см. 1.9.1.3).



Рис.1.3. Стандартные образцы состава растворов благородных металлов с аттестованными значениями массовых концентраций ионов золота, серебра, платины, палладия

Технологии изготовления стандартных образцов состава газообразных веществ и изотопов элементов намного сложнее.

Стандартные образцы состава вещества индивидуальных газов с аттестованными значениями массовой или молярной доли основного компонента и примесей газообразных молекулярных компонентов изготавливают путём выделения их из атмосферного воздуха. Стандартные смеси газообразных компонентов с аттестованными значениями массовых или молярных долей газообразных молекулярных компонентов готовят по специальной технологии путём смешивания индивидуальных газов высокой чистоты (99,99 – 99,999 %) под давлением в герметичных баллонах, в которых поставляются пользователю, рис.1.4. Со способом приготовления стандартных газовых смесей можно ознакомиться по ГОСТ Р ИСО 6142-2008 «Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод».



Рис.1.4. Стандартные образцы состава природных газов, помещенные в специальные баллоны под давлением

На рис.1.5 изображен вид установки для получения стандартных образцов состава вещества, содержащего изотопы урана ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U и ^{238}U .



Рис.1.5. Установка по получению стандартных образцов состава вещества, содержащего изотопы урана

Количество частиц компонента A в полученном эталоне определяют расчетным путём из значения массовой доли компонента A в веществе сравнения. Массовая доля компонента A (%) в пробе вещества сравнения связана с массой компонента A , $m(A)$, соотношением:

$$\omega(A) = [m(A) / m(\text{вещ.ср.})] \cdot 100, \quad \%$$

отсюда

$$m(A) = \omega(A) m(\text{вещ.ср.}) / 100, \quad \text{г}$$

Количество частиц компонента A ($n(A)$) в какой-либо массе компонента A ($m(A)$) рассчитывают по формуле:

$$n(A) = m(A) / M(A), \quad \text{моль},$$

где $M(A)$ – относительная молярная масса компонента A , г/моль;

Стандартный образец состава вещества предназначен для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих химический состав этого вещества [ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения].

В учебниках по аналитической химии вместо термина *вещество сравнения* (метрологический термин) используют термины *установочное вещество*, *исходное*

вещество, первичный стандарт, что устарело, так как не отражает сути использования этих веществ.

1.7.2 Стандартные образцы состава вещества горной породы, руды, минералов

Для определения химического состава вещества литологических объектов разработано порядка тысячи видов стандартных образцов состава вещества горных пород, руд и минералов [Каталог Стандартных образцов состава природных и техногенных сред. Иркутск: СО ИГХ РАН, 2008, – см. по ссылке www.igc.irk.ru].

Стандартные образцы состава минерального сырья представляют собой специальным образом приготовленные образцы вещества горных пород, руд или минералов, в которых с необходимой точностью установлено содержание всех или некоторых компонентов. Количество разнообразных стандартных образцов состава минерального сырья должно быть необходимым и достаточным, чтобы обеспечить химический анализ и контроль правильности результатов анализа всего многообразия веществ геологических объектов и разнообразия определяемых компонентов, содержащихся в этих объектах от n % до $n \cdot 10^{-8}$ %. Из этого следует, что аналитическим лабораториям геологической службы требуется значительное число типов СОС. При отсутствии в продаже ГСО или ОСО могут быть использованы СОП.

СОП может изготовить любая аналитическая лаборатория в виде смеси химических реактивов, отражающих химический состав вещества горных пород, руд или минералов. Эти образцы могут быть использованы в лаборатории как вещества сравнения для выполнения химических анализов и в качестве контрольных образцов для оценки качества результатов анализа.

Изготовление стандартных образцов состава минерального сырья заключается в отборе вещества, его измельчении и перемешивании (гомогенизации), оценке однородности распределения компонентов в пробе вещества, установлении содержания компонентов на основании проведения межлабораторного аттестационного анализа.

Процесс изготовления стандартных образцов состава минерального сырья является чрезвычайно трудоёмким. Первое важное требование, предъявляемое к стандартным образцам состава минерального сырья – это однородность по химическому составу вещества. Для этого пробу минерального сырья необходимо перевести в порошкообразное состояние с размером частиц менее 1 мм. Однако, отдельные компоненты в зависимости от их физических свойств переходят в процессе дробления и измельчения в ту или иную фракцию готового вещества. Межфракционные различия состава наиболее существенно влияют на химическую однородность вещества стандартных образцов, так как зерна разной крупности склонны к *сегрегации* в процессе смешивания, транспортировки и использования образца. Неоднородность фракционного состава может привести к значимым различиям в химическом составе отдельных проб и аттестованного содержания компонентов.

После измельчения вся масса пробы усредняется в смесителях различных конструкций (вращающийся стол, конусные смесители и др.). Для изготовления стандартных образцов предприятий отбирают вещество массой в несколько килограммов (3~5 кг). Усреднение такой массы не требует использования специального оборудования и может быть достигнуто известными приемами (методами кольца и конуса).

Второе важное требование, предъявляемое к стандартным образцам состава, это требование сохранения аттестованных значений содержания компонентов в пределах установленной погрешности в течение установленного срока годности образца.

Нарушение стабильности аттестованных значений содержания компонентов в стандартных образцах состава минерального сырья и горных пород может быть вызвано разными причинами. Так, существует опасность расслоения порошка. Расслоение может происходить из-за различия в плотности, размерах, конфигурации частиц, под действием поверхностных эффектов, электростатических сил и т. д. Расслоению способствует также вибрация, воздействию которой подвергаются в разной степени все стандартные образцы, начиная с момента изготовления и далее при транспортировке, хранении и использовании. При дополнительной обработке, например, дополнительном измельчении отобранной части стандартного образца, следует исключить возможность внесения загрязнений из истирающих механизмов или ступок (лучше всего дополнительно истирать пробу в агатовой ступке).

Химический состав порошковых проб изменяется со временем. Это связано с тем, что между находящимися в твердом состоянии частицами протекают, хотя и медленно, твердофазные химические реакции. Наиболее подвержены изменениям за счет процессов окисления сульфидные руды. Скорость изменения содержания цинка, меди, свинца, их форм нахождения в сульфидных рудах различных месторождений зависит от минерального состава, структурных особенностей руды, крупности частиц, условий хранения. Однако и в других природных объектах, таких как бокситы, железная и оловянная руда, под воздействием различных факторов (паров HCl , CO_2 , H_2O и повышенной температуры) происходят значительные изменения их минерального состава и агрегатного состояния. Любое изменение минерального или химического состава, а также агрегатного состояния стандартного образца приводит к тому, что он перестает быть веществом сравнения – мерой количества определяемого компонента («эталоном»).

Поэтому стандартные образцы хранят в условиях, исключающих вибрацию, в чистом и сухом помещении, свободном от пыли и агрессивных газов. Гигроскопичные в порошкообразном состоянии стандартные образцы перед употреблением должны быть высушены при соответствующей температуре до постоянной массы. Банки со стандартными образцами при хранении должны быть плотно закрыты.

Аттестуемые значения содержания компонентов и погрешность аттестации получают путём многократных определений в нескольких (более шести) лабораториях и статистической обработкой результатов аттестационных анализов. Она включает в себя расчет средних содержаний компонентов, исключение аномальных результатов, проверку гипотезы о нормальности эмпирического распределения независимых средних результатов; расчет общего среднего, являющегося аттестованным содержанием данного компонента, и оценку погрешности аттестации с доверительной вероятностью 0,95.

Сложность аналитических работ по изготовлению стандартного образца состава вещества руды можно увидеть на примере технологии изготовления стандартного образца состава вещества ильменит-магнетитовой руды ИМЖ по ГОСТ 27099-86 (СТ СЭВ 5363-85) «Государственный стандарт СССР. Стандартный образец ильменит-магнетитовой руды ИМЖ».

Пробы вещества, являющиеся материалом для изготовления стандартного образца ИМЖ, были отобраны в виде раздробленных кернов с диаметром обломков до

20 мм рудной серии из 15-ти скважин "Кшемянка", пробуренных в пределах Сувалковского анортозитового массива, расположенного в кристаллическом фундаменте северо-восточной части Польши. Возраст анортозитового массива – докембрийский. Общая масса проб вещества составляла 98 кг. Вещество было измельчено в конусообразной мельнице В-90 до размера частиц менее 5 мм, а затем в конусообразной мельнице В-10 до размера частиц менее 2 мм. Далее сформированные пробы вещества массой по 8 кг размалывались в шаровой мельнице в течение 10 час до размера частиц 0,056 мм. Гомогенизация осуществлялась во вращающемся барабане. После тщательного перемешивания порошок был разделен на 16 порций массой по 5 кг. Из каждой порции были отобраны по три пробы вещества массой 100 г для определения его однородности. В полученных 48-ми пробах вещества с помощью рентгеновской спектроскопии было измерено количество импульсов, генерируемых атомами Sr и Си. Полученные результаты были подвергнуты дисперсионному анализу с принятой доверительной вероятностью 95%. Данные анализов показали, что 48 проб вещества однородны по размерам частиц. Химический состав стандартного образца состава вещества ильменит-магнетитовой руды ИМЖ установлен совокупностью методов химического анализа – гравиметрическим, титриметрическим, фотоколориметрическим, атомно-абсорбционным, пламенно-фотометрическим, атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным методы. Аттестовано содержание 15 компонентов. Химические анализы выполнены силами 30 аналитических лабораторий СССР и европейских стран.

1.8 Содержание компонента в пробе вещества объекта анализа

Результат количественного химического анализа пробы вещества, в том числе и геологического объекта, выражают через *массовую долю $\omega(A)$ или массовую концентрацию определяемого компонента A , $C_m(A)$.*

Геолог, например, при поиске месторождений полезных ископаемых, отдает на химический анализ в аналитическую лабораторию отобранные рабочие пробы твердых, жидких, газообразных, либо гетерофазных веществ массой 0,2 – 50 кг. Его интересует полный химический состав или содержание какого-то одного или нескольких компонентов (в виде атомов, изотопов, ионов, молекул или обладающих одинаковыми свойствами группы молекул) в пробе вещества объекта анализа – в горных породах, в рудах, в донных отложениях, в природных водах, в почвенном воздухе и других геологических объектах.

Содержание компонента в пробах твердого вещества выражают в единицах измерения % или г/т, которое рассчитывают через полученное как результат анализа значение массовой доли компонента, безразмерной величины.

Массовая доля $\omega(A)$ компонента A – это отношение массы $m(A)$ компонента A , находящегося в пробе вещества, к общей массе пробы вещества, $m(\text{вещ})$, пошедшей на анализ:

$$\omega(A) = m(A) / m(\text{вещ}), \text{ б/р}$$

Массовая доля компонента A в пробе вещества может быть пересчитана в его процентное содержание:

$$\omega(A) = [m(A) / m(\text{вещ})] \cdot 100, \%$$

Объёмная доля жидкого компонента A в пробе жидкого вещества или газообразного компонента A в пробе газообразного вещества рассчитывают как:

$$w(A) = [V(A) / V_{\text{общ}}] 100, \quad \%,$$

где $V(A)$ – объём жидкого или газообразного компонента A в общем объёме $V_{\text{общ}}$ пробы жидкого или газообразного вещества;

В международной практике используют способ выражения массовой доли как одна часть какого-то компонента на большое количество других частей:

- частей на сто, %, *pph*, $г \cdot 100/кг$;
- частей на тысячу, ‰, *ppt*, $г/кг$;
- частей на миллион, *ppm*, $мг/кг$, $г/т$;
- частей на миллиард, *ppb*, $мкг/кг$, $мг/т$;
- частей на триллион, *ppt*, $нг/кг$, $мкг/т$;
- частей на квадриллион, *ppq*, $пг/кг$, $нг/т$.

Для количественной характеристики содержания компонента A в жидком и газообразном веществе введено понятие **концентрации компонента A** .

Концентрация компонента A ($C(A)$) – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентном веществе и определяется как отношение количества частиц компонента A (молярная концентрация компонента A , молярная концентрация эквивалента компонента A) или массы компонента A (массовая концентрация компонента A), отнесенная к определённому объёму жидкого или газообразного вещества.

Концентрация компонента всегда является именованной величиной, она имеет смысл для компонента A с конкретным названием. Это нашло отражение и в определении концентрации, в котором подчеркивается, что речь идет об относительном содержании данного компонента в объёме многокомпонентного жидкого или газообразного вещества.

Основной единицей измерения количества частиц компонента (n) в Международной системе единиц физических величин (система СИ), принятой к применению в СССР в 1984 году, является *1 моль*. *1 моль* частиц любого компонента, представляющий для нас интерес в виде таких структурных химических единиц как атом (элемент), изотоп, функциональная группа, в том числе ион, или молекула, содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ таких частиц в каком-либо объёме или массе вещества. Тысячная часть *1 моль* (дольная единица) обозначается *ммоль* (читается *миллимоль*).

Количество частиц компонента A ($n(A)$) в какой-либо массе компонента A ($m(A)$) рассчитывают по формуле:

$$n(A) = m(A) / M(A), \quad \text{моль},$$

где $m(A)$ – масса компонента A , $г$; $M(A)$ – относительная молярная масса компонента A , $г/моль$;

В системе СИ, согласно ГОСТ 8.417-2002 «ГСИ. Единицы величин», основные наименования концентрации компонентов в объеме жидкого или газообразного вещества – это *молярная концентрация компонента, моль/м³*, и *массовая концентрация компонента, кг/м³*.

Молярная концентрация компонента A в растворе – $C_m(A)$ – это содержание количества частиц компонента A $n(A)$ в единице объема V жидкого или газообразного вещества, рассчитывается как:

$$C_m(A) = n(A) / V; \quad \text{или} \quad C_m(A) = t(A) / [M(A) V]$$

Молярная концентрация компонента измеряется в *моль/м³*; используются и дольные единицы – *моль/дм³*, *ммоль/дм³* и т.д. Для внутрилабораторного использования допускается единица *моль/л*.

Пример формы записи: $C_m(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 = 0,1 \text{ ммоль/см}^3$. В аналитической практике используют и такую форму записи: $0,1 \text{ M NaCl}$.

Как в аналитической практике, так и в различных видах профессиональной деятельности, в том числе и геологии, используют концентрацию, выраженную в массовых единицах.

Массовая концентрация компонента A – это содержание массы $t(A)$ компонента A в единице объема V жидкого или газообразного вещества, рассчитывается как:

$$C_m(A) = t(A) / V,$$

Массовая концентрация компонента измеряется в *кг/м³*; используются и дольные единицы – *г/м³*, *г/дм³*, *мг/дм³* и т.д.. Для внутрилабораторного использования допускается единица *г/л*, *г/мл*.

Пример формы записи: $C_m(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ г/дм}^3$, допускается $C_m(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ г/л} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

Зная массовую концентрацию компонента A в растворе, можно вычислить его молярную концентрацию и наоборот.

$$C_m(A) = C_m(A) / M(A), \quad \text{если } C_m(A) \text{ выражена в } \text{г/дм}^3,$$

или

$$C_m(A) = C_m(A) M(A), \quad \text{если } C_m(A) \text{ выражена в } \text{моль/дм}^3.$$

Способы выражения концентрации компонента в растворе и связь между различными видами концентрации приведены в *Приложении 3*.

В геологии содержание определяемых компонентов в пробах жидкого вещества принято выражать через массовую концентрацию в единицах *г/дм³*, *мг/дм³*, *мкг/дм³*, в пробах газообразного вещества – в единицах *г/м³*, *мг/м³*, *мкг/м³*.

Массу пробы вещества t (*вещь*) можно измерить с необходимой точностью на аналитических весах, объем V можно измерить с необходимой точностью с помощью мерной посуды. Массу компонента A , $t(A)$, или число частиц компонента A , $n(A)$, в пробе вещества непосредственно измерить невозможно, их можно измерить только косвенно (рассчитать по соответствующей формуле, найти из

градуировочного графика). Для этого разработаны различные методы количественного химического анализа.

1.9 Классификации методов химического анализа по способу сравнения с эталоном определяемого компонента

Множество анализируемых объектов, состоящих из огромнейшего разнообразия совокупности химических соединений органической и неорганической природы, и широкий диапазон измеряемых содержаний обусловили возникновение многочисленных и чрезвычайно разнообразных методов химического анализа. Это разнообразие связано с разнообразием принципов химического анализа вещества – физических явлений или эффектов, положенных в основу измерений, которые, в свою очередь, зависят от различных химических и физических свойств компонентов и их количества в веществе объектов химического анализа.

По способу сравнения с эталоном все методы химического анализа можно разделить, как говорилось в 1.6, на две основные группы методов – химические методы химического анализа и физические методы химического анализа.

Общее представление о сущности большого разнообразия методов химического анализа может быть рассмотрено далее в рамках вида химического анализа по конечной цели – способа проведения качественного или количественного анализа вещества. С учётом этого химические методы химического анализа поделятся на химические методы качественного химического анализа и химические методы количественного химического анализа. Физические методы химического анализа поделятся на физические методы качественного химического анализа вещества и физические методы количественного химического анализа вещества.

1.9.1 Химические методы химического анализа

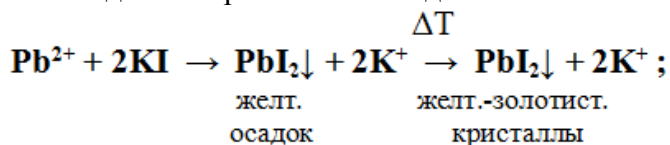
Химический способ сравнения природы и количества частиц определяемого компонента с его названием и единицей измерения (*1 моль*) реализован в способе сравнения с эталоном единицы величины количества компонента путём проведения химической реакции, основанной на определённых химических свойствах определяемого компонента и отвечающей законам сохранения и определённым требованиям. В первую очередь, это законы постоянства химического состава, закон сохранения массы или количества элемента при химических взаимодействиях и закон эквивалентов.

1.9.1.1 Химические методы качественного анализа

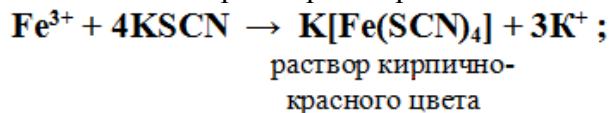
Химические методы качественного химического анализа вещества объекта анализа основаны на проведении химических реакций с определяемым компонентом в пробе анализируемого вещества с реагентом, дающим визуально наблюдаемый аналитический эффект (*аналитический сигнал*) – выпадение или растворение осадка, изменение окраски анализируемого вещества, выделение газа, появление запаха, окрашивание бесцветного пламени горелки при внесении в него анализируемого вещества. Химическую реакцию, дающую визуально наблюдаемый аналитический эффект, называют аналитической реакцией.

Примеры аналитических реакций:

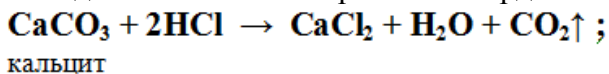
1. Выпадение окрашенного осадка



2. Изменение окраски раствора



3. Выделение газа с поверхности твёрдого вещества



4. Окрашивание бесцветного пламени горелки

При внесении в пламя горелки вещества, содержащего ионы Na^+ , пламя окрашивается в желтый цвет, содержащего ионы Cu^{2+} – в зелено-голубой цвет.

Способ сравнения с эталоном при проведении качественного анализа химическим методом следующий. Сначала проводят аналитическую реакцию с веществом сравнения (эталонем), в котором со 100 %-ной уверенностью известно, что в нём содержится определяемый компонент. Наблюдают аналитический эффект. Далее такую же реакцию и в таких же условиях проводят с пробой анализируемого вещества. Наблюдают аналитический эффект. Если эффекты окажутся идентичными, то принимают решение с высокой долей уверенности о присутствии определяемого компонента в пробе анализируемого вещества. Иначе решение будет неопределённым: 1. искомый компонент отсутствует; 2. его содержание меньше *предела обнаружения* данной аналитической реакции; 3. искомый компонент присутствует, но мешающее влияние других компонентов не позволяют его обнаружить.

Результат качественного химического анализа, полученный с помощью химического метода – принятие решения о наличии или отсутствии определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа, либо идентификация присутствующих в нём компонентов.

1.9.1.2 Химические методы количественного анализа

Химические методы количественного химического анализа основаны на проведении химической реакции с определяемым компонентом в пробе анализируемого вещества в условиях выполнения законов постоянства химического состава, законов сохранения массы элементов при химических взаимодействиях или закона эквивалентов.

Для определения количества искомого компонента в пробе вещества проводят химическую реакцию, отвечающую определенным требованиям, и измеряют массу или объём компонентов, участвующих в данной химической реакции. Количественные отношения получают, записывая закон сохранения массы

химических элементов для данной химической реакции, или записывая закон эквивалентов для компонентов, участвующих в данной химической реакции.

Химические методы химического анализа подразделяют на гравиметрический и титриметрический методы.

Методы гравиметрии (закон сохранения массы элемента)

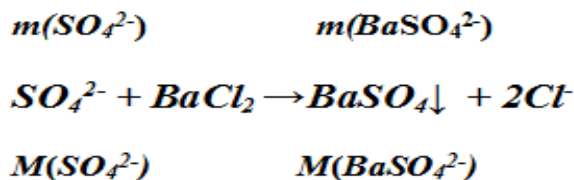
Способ сравнения с эталоном при проведении количественного анализа методом гравиметрии следующий. Проводят химическую реакцию с реагентом, вступающим в химическую реакцию с определяемым компонентом в строго определенных соотношениях (стехиометрично), и точно измеряют массу (*аналитический сигнал*) гравиметрической формы – образующегося и далее количественно выделенного из раствора высокочистого вещества продукта реакции.

Вещество сравнения в виде химического реактива при проведении анализов методом гравиметрии, в отличие от методов титриметрии и физических методов анализа, не требуются. Оно используется в период разработки методики определения конкретного компонента в конкретном анализируемом веществе методом гравиметрии для выбора реагентов и условий проведения гравиметрических операций, обеспечивающих получение высокочистого вещества гравиметрической формы с химическим составом точно соответствующем химической формуле. Измеряя массу вещества гравиметрической формы и зная его молярную массу, по сути, определяют число частиц основного компонента в ней. Следовательно, вещество гравиметрической формы является веществом сравнения.

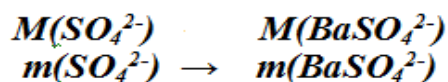
Расчет содержания определяемого компонента производят на основе закона сохранения массы (следовательно, количества частиц) химических элементов при химических взаимодействиях из пропорции между массами и молярными массами определяемого компонента и основного компонента вещества сравнения – гравиметрической формы, с учетом стехиометрии реакции.

Разновидности метода гравиметрии связаны с агрегатным состоянием вещества образующегося продукта реакции – твердым, жидким или газообразным.

Например, содержание сульфатов в горной породе может быть определено методом гравиметрии после соответствующей подготовки пробы вещества горной породы (перевода в раствор с помощью сильных минеральных кислот). Использовано свойство сульфатов образовывать малорастворимое соединение с ионами Ba^{2+} , которое соответствующим образом количественно выделяют в сухом виде с минимальным содержанием примесей и взвешивают.



Расчет содержания сульфат-ионов производят на основе закона сохранения массы (следовательно, количества частиц) химических элементов при химических взаимодействиях из пропорции:



отсюда $m(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow M(\text{SO}_4^{2-}) m(\text{BaSO}_4^{2-}) / M(\text{BaSO}_4^{2-})$,

$$C_m(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow m(\text{SO}_4^{2-}) / V_{\text{пробы}}, \text{ мг} / \text{дм}^3;$$

Методы титриметрии (закон эквивалентов)

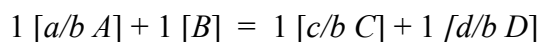
Способ сравнения с эталоном при проведении количественного анализа методом титриметрии следующий. Проводят химическую реакцию между определяемым компонентом *A*, находящимся в растворе, с точно определённым количеством реагента – компонентом *B*, который тоже находится в растворе и носит название титранта или рабочего эталона. Компонент *B* вступает в химическую реакцию с определяемым компонентом *A* без побочных реакций, без остатка, в строго определенных соотношениях (стехиометрично).



Этот рабочий эталон (стандартный или стандартизованный раствор титранта) хранит и воспроизводит концентрацию числа конкретных частиц – эквивалентов, выраженную в *моль/дм³* через международные эталоны массы (*1 кг*), длины (*1 м*) и число Авогадро, отражающего число частиц в *1 моль*. Стандартный раствор титранта готовят путём растворения в мерной колбе точно измеренной массы вещества сравнения. В качестве вещества сравнения может быть использован химический реактив соответствующей степени чистоты, содержащий определяемый компонент в количестве более 99 %, или стандартный образец состава вещества, в котором содержание определяемого компонента известно с наивысшей точностью.

Разновидности метода титриметрии связаны с типом проводимой химической реакции. Тип реакции обусловлен химическими свойствами определяемого компонента. Это могут быть реакции *нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения*.

Реакция может быть переписана в условных частицах – эквивалентах, для которых стехиометрические коэффициенты для всех участников реакции равны единице:



Здесь эквивалентом компонента *A* является условная частица $[a/b A]$, эквивалентом компонента *B* является условная частица $[B]$, эквивалентом компонента *C* является условная частица $[c/b C]$, эквивалентом компонента *D* является условная частица $[d/b D]$. Условные частицы – эквиваленты устанавливаются для каждого типа химической реакции по своим правилам.

Физический смысл записи уравнения реакции через условные частицы – эквиваленты следующий: *один моль* эквивалентов компонента *A* реагирует с *одним молем* эквивалентов компонента *B* и образуется по *одному молю* компонента *C* и *D* соответственно.

В этом случае согласно правилам математики* можно приравнять число частиц – эквивалентов $n_э$ всех участников реакции друг другу, что является математической записью закона эквивалентов:

$$n_э(A) = n_э(B) = n_э(C) = n_э(D),$$

*Примечание: приравнивать друг другу можно только одинаковые числа, однако некоторые студенты при решении задач на основании стехиометрии химической реакции записывают, например, для реакции $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$, $n(H_2SO_4) = 2n(NaOH)$, что неправильно.

Из закона эквивалентов следует, что если мы измерим число затраченных на реакцию частиц – эквивалентов эталона, следовательно, мы узнаем, сколько было частиц – эквивалентов определяемого компонента в пробе анализируемого вещества. Единицей измерения количества частиц эквивалентов компонента, как и реальных частиц, является *1 моль*.

Число частиц эквивалентов, содержащихся в массе компонента A , $n_э(A)$, рассчитывается по формуле:

$$n_э(A) = m(A) / M_э(A), \text{ моль},$$

где $M_э(A)$ – молярная масса эквивалентов компонента A , г/моль

Молярной массой эквивалента компонента A , $(M_э(A))$, называют массу *1 моль* частиц эквивалентов этого компонента, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу компонента A , $(M(A))$: $M_э(A) = f_{экв}(A) \cdot M(A)$, г/моль;

где $f_{экв}(A)$ – фактор эквивалентности, безразмерная величина. Его находят из уравнения конкретной химической реакции (см. 2.2.2).

Зная число частиц – эквивалентов определяемого компонента, мы можем вычислить его массу:

$$m(A) = n_э(A) M_э(A), \text{ г},$$

или мы можем рассчитать молярную концентрацию его эквивалентов $C_{M_э}(A)$ по формуле:

$$C_{M_э}(A) = n_э(A) / V_{м.к} = m(A) / (M_э(A) V_{м.к}), \text{ моль/дм}^3,$$

С другой стороны, через значение молярной концентрации эквивалентов компонента можно выразить число частиц компонента:

$$n_э(A) = C_{M_э}(A) V_{м.к}, \text{ моль};$$

и массу компонента

$$m(A) = C_{M_э}(A) \cdot M_э(A) V_{м.к}, \text{ г}$$

Однако не существует способов измерения числа частиц как структурных образований (конкретных наименований атомов, изотопов, ионов, молекул). Прореагировавшие массы компонентов A и B также не могут быть измерены, так как они находятся в растворе, к тому же в виде каких-либо химических соединений. Фактически могут быть измерены только объемы растворов компонентов A и B , израсходованные на реакцию.

Поэтому для практического использования используют запись закона эквивалентов через измеряемые объемы растворов компонентов, участвующих в конкретной реакции:

$$C_{M_э}(A) V(A)_{\text{тит}} = C_{M_э}(B) V(B)_{\text{э}},$$

отсюда молярная концентрация эквивалентов определяемого компонента A , $C_{M_э}(A)$, может быть рассчитана как:

$$C_{M_э}(A) = C_{M_э}(B) V(B)_{\text{э}} / V(A)_{\text{тит}}; \text{ моль/дм}^3;$$

где $C_{M_э}(B)$ - молярная концентрация эквивалентов компонента B , титранта, выполняющего роль рабочего эталона числа частиц, который готовится по специальной процедуре (см. 1.9.1.3) при проведении химического анализа методом титриметрии, моль/дм^3 ; $V(B)_{\text{э}}$ - эквивалентный объем титранта B , затраченный на реакцию с определяемым компонентом и измеренный по бюретке, см^3 ; (*аналитический сигнал*); $V(A)_{\text{тит}}$ - объем раствора, содержащего определяемый компонент A , отмеренный мерной пипеткой, см^3 .

Зная молярную концентрацию эквивалентов определяемого компонента A , можно рассчитать его массовую концентрацию $C_m(A)$:

$$C_{M_э}(A) = n_э(A) / V_{\text{м.к}} = m(A) / (M_э(A) V_{\text{м.к}}) = C_m(A) / M_э(A), \text{ моль/дм}^3;$$

отсюда

$$C_m(A) = C_{M_э}(A) M_э(A), \text{ г/дм}^3$$

Результат количественного химического анализа, полученный с помощью химического метода – значение количества определяемого компонента или его массы, отнесенное к единице массы или объема анализируемого вещества.

1.9.1.3 Стандартные растворы вещества сравнения

Во многих методах химического анализа проба анализируемого вещества, в том числе и геологических объектов, должна быть переведена в растворенное состояние. Анализу далее подвергается весь приготовленный раствор пробы вещества или его часть. В таких случаях вещество сравнения также переводят в растворённое состояние таким способом, чтобы признак эталона не был потерян (воспроизведение размера единицы величины с наименьшей возможной погрешностью). Если из вещества сравнения приготовлен раствор с наименьшей из возможных значений погрешности концентрации компонента в нём, то такой раствор называют *стандартным раствором*. Наименьшая возможная погрешность расчетного значения концентрации компонента обеспечена минимумом измерительных операций – взвешиванием на аналитических весах навески вещества сравнения и измерением точного объема мерной колбы, в которой готовят стандартный раствор (в некоторых учебниках по аналитической химии вместо термина *стандартный раствор* используют термин *первичный стандарт*).

Стандартный раствор компонента A используют в качестве раствора титранта в химических методах количественного химического анализа – в титриметрии, в

которых сравнение проводят с количеством частиц титранта, затраченного на химическую реакцию с определяемым компонентом.

Стандартный раствор компонента A можно приготовить следующими способами:

- путем растворения в мерной колбе объемом $V_{м.к.}$ точной навески m (*вещ.*) химического реактива соответствующей степени чистоты (квалификации *ос.ч.*; *х.ч.*; *ч.д.а.*; *ч.*), с точно известным процентным содержанием компонента A , $w(A)$, и в указанной последовательности рассчитать массовую или молярную концентрации компонента A :

$$\begin{aligned} m(\text{вещ.}) \rightarrow m(A) \rightarrow V_{м.к.} \rightarrow C_m(A)_{\text{станд}} &= m(A) / V_{м.к.} \rightarrow \\ &\rightarrow C_M(A)_{\text{станд}} = m(A) / [M(A) V_{м.к.}] \end{aligned}$$

- путем растворения в мерной колбе объемом $V_{м.к.}$ точной навески m (*вещ.*) стандартного образца состава вещества с точно известным содержанием компонента A , $w(A)$, и в указанной последовательности рассчитать массовую или молярную концентрации компонента A :

$$m(\text{вещ.}) \rightarrow m(A) \rightarrow V_{м.к.} \rightarrow C_m(A)_{\text{станд}} \rightarrow C_M(A)_{\text{станд}}$$

Так как навеска вещества сравнения с точно измеренной массой (g), – это эталон количества частиц компонента, (*моль*), следовательно, массовая и молярная концентрация стандартного раствора будет также известна с наивысшей возможной точностью и выполнять роль эталона для этого компонента.

1.9.2 Физические методы химического анализа

Физический прием сравнения природы и количества частиц определяемого компонента с его названием и единицей измерения (*1 моль*) реализован в способе сравнения с эталоном единицы величины количества компонента путём измерения физического свойства компонента A , зависящего от его химической природы и от содержания в пробе анализируемого вещества.

Физические свойства по своей природе бывают механическими, теплофизическими, электрическими, магнитными, электромагнитными, акустическими, радиоволновыми, оптическими, рентгеновскими, радиационными и др. Наличие и интенсивность физического свойства измеряют с помощью соответствующих средств измерения.

Примеры названий физических методов химического анализа:

- *группа оптических методов* химического анализа, основанных на измерении оптических свойств компонентов: атомно-эмиссионный, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, люминесцентный, фотоколориметрический, спектрофотометрический в УФ и видимой области, ИК-спектрометрический, комбинационного рассеяния, рефрактометрический, нефелометрический, диффузного отражения.

- *группа рентгеновских методов* химического анализа, основанных на измерении рентгеновских свойств компонентов: рентгено-флуоресцентный, рентгено-спектральный;

- *группа ядерно-физических методов* химического анализа, основанных на измерении радиоактивных свойств компонентов: радиометрический, рентгено-радиометрический, нейтронно-активационный, гамма-активационный, изотопного разбавления;
- *группа методов* химического анализа, основанных на измерении магнитных свойств компонентов: масс-спектрометрический, метод ядерно-магнитного резонанса, метод электронного парамагнитного резонанса;
- *группа электрохимических методов* химического анализа, основанных на измерении электрических свойств компонентов: потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, кондуктометрический;
- *группа хроматографических методов* химического анализа, основанных на измерении различных физических свойств компонентов в зависимости от применяемого детектора: газовая хроматография, жидкостная хроматография.

1.9.2.1 Физические методы качественного анализа

Физические методы качественного анализа вещества объекта анализа основаны на обнаружении наличия (фиксировании) конкретного физического свойства у определяемого компонента и отсутствующего у сопутствующих компонентов при одном и том же физическом воздействии на пробу вещества объекта анализа.

Способ сравнения с эталоном при проведении качественного анализа химическим методом следующий. Сначала измеряют конкретное физическое свойство у вещества сравнения (эталона), в котором со 100 %-ной уверенностью известно, что в нём содержится определяемый компонент. Далее такое же конкретное физическое свойство и в таких же условиях измеряют у пробы анализируемого вещества. Если конкретное физическое свойство будет зарегистрировано у пробы анализируемого вещества, то принимают решение о присутствии с определённой долей уверенности определяемого компонента в нём. Иначе решение будет неопределённым: 1. искомый компонент отсутствует; 2. его содержание меньше *предела обнаружения* данным методом; 3. искомый компонент присутствует, но мешающее влияние других компонентов не позволяют его обнаружить.

Например, информацию о наличии какого-либо элемента в пробе анализируемого вещества можно получить, используя метод атомно-эмиссионной спектроскопии, измерив эмиссионный спектр этого вещества и вещества сравнения с помощью атомно-эмиссионного спектрометра. По появлению аналитических сигналов – испускания света со строго фиксированным набором длин волн, характерных для каждого элемента таблицы Д.И. Менделеева, можно однозначно и окончательно доказать наличие предполагаемого элемента или идентифицировать заранее неизвестные элементы в пробе анализируемого вещества. Спектры испускания света элементов называют характеристическими, они являются таким же основным определяющим свойством химического элемента, как его атомный номер и масса. Поэтому эмиссионные спектры элементов, измеренные для веществ сравнения, могут быть оформлены в виде атласов, либо в виде табличных данных. Пользуясь табличными данными или атласами спектров, о наличии в пробе анализируемого вещества элементов меди и кремния судят по появлению аналитических сигналов – испусканию света с длиной волны 327, 3961 нм для меди

и с длиной волны 288,1581 нм для кремния. Другие элементы свет с такими длинами волн не испускают.

В хроматографических методах химического анализа информацию о качественном составе получают из хроматограммы, рис.1.6.

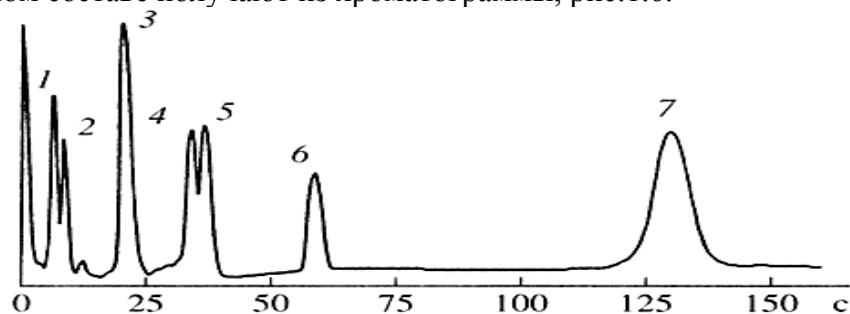


Рис. 1.6. Аналитические сигналы семи компонентов, присутствующих в пробе вещества, зарегистрированные в форме пиков на хроматограмме: По оси «У» — интенсивность сигнала, по оси «Х» — время регистрации аналитического сигнала

Время, соответствующее максимальному значению интенсивности сигнала компонента, называют *временем удерживания компонента*. Время удерживания компонента отражает его сложное физическое свойство – скорость передвижения компонента по слою сорбента, зависящую от совокупности других физических и физико-химических свойств этого компонента.

Параметр «*время удерживания*» используют для идентификации химической природы компонента. Оказывается, если проводить измерения в одних и тех же условиях, то всегда можно зарегистрировать сигнал одного и того же компонента через одно и то же время после ввода пробы в хроматограф, как для вещества сравнения, так и для анализируемого вещества.

Результат качественного химического анализа, полученный с помощью физического метода – принятие решения о наличии или отсутствии определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа, либо идентификация присутствующих в нём компонентов.

1.9.2.2 Физические методы количественного анализа

Физические методы количественного химического анализа основаны на явлении зависимости интенсивности какого-либо физического свойства вещества объекта анализа от содержания в нём определяемого компонента.

Способ сравнения с эталоном при проведении количественного анализа физическим методом следующий. Экспериментально устанавливают функциональную зависимость интенсивности конкретного физического свойства от содержания определяемого компонента *A* в веществе сравнения. Этот процесс называется градуировкой средства измерения по определяемому компоненту (атому, изотопу, функциональной группе, иону, молекуле). Для градуировки средства измерения используют вещества сравнения. Это могут быть химические реактивы соответствующей степени чистоты, содержащие определяемый компонент в количестве более 99 %, или это могут быть стандартные образцы состава вещества, в которых содержание определяемого компонента известно с наивысшей точностью.

Например, путём растворения точной навески вещества сравнения готовят стандартный раствор определяемого компонента. Из стандартных растворов путём разбавления готовят растворы для градуировки (*градуировочные растворы*) и проводят градуировку средства измерения. Если необходимо, готовят градуировочные газовые или твердые смеси.

По данным градуировки строят градуировочный график, отражающий зависимость интенсивности измеренного физического свойства от содержания определяемого компонента. График строят в координатах, откладывая по оси «*Y*» значения интенсивности измеряемого физического свойства, по оси «*X*» – содержание определяемого компонента в градуировочных смесях. Градуировочные данные не могут быть табличными значениями, потому, что градуировочный график отражает зависимость физического свойства от химического состава одного и того же вещества, имеющую смысл только для конкретного средства измерения в конкретной аналитической лаборатории, иногда и в конкретных условиях измерения (некоторые средства измерения градуируют ежедневно).

Содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества находят из градуировочного графика следующим образом. Окладывают на числовой оси «*Y*» значение измеренного физического свойства у пробы анализируемого вещества, далее проводят перпендикуляр до пересечения с градуировочным графиком и опускают перпендикуляр из точки пересечения до оси «*X*», рис.1.7.

Например, при определении хлорид-ионов в природной воде методом ионометрии измеряют окислительно-восстановительный потенциал хлорид-селективного электрода в природной воде относительно электрода сравнения. Величина потенциала зависит от содержания хлорид-ионов в пробе воды.

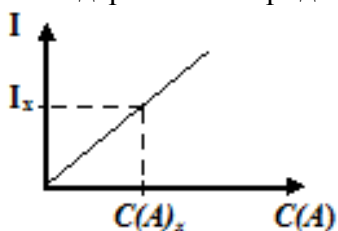


Рис.1.7. Градуировочный график в физических методах химического анализа

Путём растворения точной навески вещества сравнения – реактива KCl , х.ч., готовят стандартный раствор в пересчете на молярную концентрацию хлорид-ионов, $C_M(Cl^-)$. Из стандартного раствора путём разбавления готовят градуировочные растворы для градуировки конкретного средства измерения – иономера. Содержание хлорид-ионов в пробе природной воды находят из градуировочного графика, построенного для конкретного иономера в конкретной аналитической лаборатории в координатах «Потенциал хлорид-селективного электрода ($E_{ок/вос}$) – отрицательный логарифм молярной концентрация Cl^- – ионов ($pC_M(Cl^-)$) в градуировочных растворах», рис.1.8.

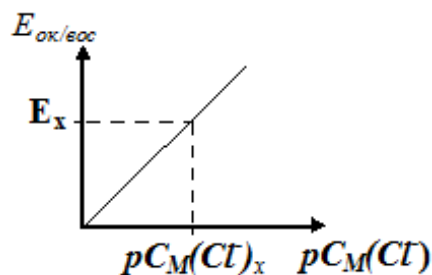


Рис.1.8. Градуировочный график для определения хлорид-ионов методом ионометрии

Количественный спектральный анализ заключается в сравнении интенсивности аналитического сигнала конкретной длины волны с интенсивностью этого же сигнала в спектрах градуировочных смесей, сходных с пробой, но различающихся по концентрациям определяемого элемента.

Например, в атомно-эмиссионном спектральном анализе, измерив интенсивность светового излучения с длиной волны 327,3961 нм, можно определить содержание элемента меди в пробе анализируемого вещества, а измерив интенсивность светового излучения с длиной волны 288,1581 нм – содержание элемента кремния.

Содержание определяемого компонента в пробе вещества находят из градуировочного графика по общепринятому способу. Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра используют градуировочные смеси твёрдых или жидких веществ, приготовленные из вещества сравнения.

В одних средствах измерения физического свойства вещества *аналитический сигнал* регистрируют в виде числового значения на шкале измерительного прибора (ионометры, радиометры, однолучевые фотокolorиметры, пламенные фотометры, атомно-абсорбционные спектрометры и др.). В других средствах измерения физического свойства вещества аналитический сигнал изменяется во времени его регистрации и имеет форму пика (вольтамперометрические измерительные приборы, спектрометры, хроматографы и др., см. например, рис. 1.6). Для количественного анализа измеряют значения высоты (h , мм) или площади (S_A , мм²) пика аналитического сигнала, которые пропорциональны величине физического свойства и, следовательно, количеству определяемого компонента.

Например, при проведении химического анализа хроматографическим методом градуировочный график строят в координатах $h - C(A)$, или $S_A - C(A)$, см. рис. 3.90. Здесь $C(A)$ – концентрация в соответствующих единицах (%. мг/дм³) определяемого компонента в приготовленных из веществ сравнения газовых или жидких градуировочных смесях.

Результат количественного химического анализа, полученный с помощью физического метода – значение количества определяемого компонента или его массы, отнесенное к единице массы или объёма анализируемого вещества объекта анализа.

Другие классификации методов анализа

В учебниках по аналитической химии методы анализа классифицируют по другим признакам. Например, методы химического анализа, основанные на применении специально приспособленных для проведения измерений и регистрации результатов инструментов – средств измерений, называют *инструментальными*, в которых выделяют физические и физико-химические методы химического анализа.

Часто при проведении анализа предварительно проводят химическую реакцию, и концентрацию определяемого компонента определяют по физическим свойствам продукта реакции. Такие методы анализа в некоторых учебниках по аналитической химии называют физико-химическими. Обязательное условие для этих

методов анализа – должно образоваться пропорциональное исходному количеству определяемого компонента количество продукта реакции.

Например, в фотоколориметрии по интенсивности поглощения светового излучения раствором можно определять содержание только окрашенных компонентов. Можно путем проведения химической реакции, например, ионов железа с сульфосалициловой кислотой, перевести исходное неокрашенное химическое соединение железа в окрашенное комплексное соединение и измерить его светопоглощение. Так как используется градуировка фотоколориметра по железу, то этот метод по признаку «способ сравнения с эталоном единицы количества компонента», основанного на определении концентрации по градуировочному графику, метод фотоколориметрии относится к физическим методам.

При определении того же железа методом амперометрического титрования в растворе, полученном после соответствующей подготовки пробы анализируемого вещества, средство измерения – амперметр используется для измерения величины диффузионного тока в электрической цепи, изменяющегося при титровании раствора железа раствором титранта $K_2Cr_2O_7$ в процессе протекания химической реакции между ионами железа и дихромат-ионами. В результате будет построена кривая титрования, на которой графически будет определена точка эквивалентности, то есть зафиксирован конец реакции и найден эквивалентный объём титранта. Концентрация определяемого компонента железа (2+) будет найдена из количественных соотношений закона эквивалентов. Такие методы анализа также называют физико-химическими. По признаку «способ сравнения с эталоном единицы количества компонента», основанного на проведении химической реакции и определении концентрации на основании закона эквивалентов, метод амперометрического титрования относится к химическим методам.

В некоторых учебниках по аналитической химии в классификацию методов химического анализа введены ещё и биологические методы анализа, использующие отклик живых организмов на изменения в химическом составе среды обитания.

Тем не менее, по химической или физической природе реализации способа сравнения с эталоном единицы величины компонента (1 моль), заложенным в метод анализа, все методы химического анализа можно разделить на две группы методов – на химические и физические методы химического анализа.

1.9.2.3 Градуировочные растворы вещества сравнения

Если в физических методах количественного анализа проба анализируемого вещества должна быть переведена в растворенное состояние, то вещество сравнения также переводят в растворённое состояние и готовят из него серию градуировочных растворов – растворов с точно известной, но различной концентрацией определяемого компонента.

Градуировочные растворы определяемого компонента можно приготовить двумя способами:

- путём взятия нескольких, уменьшающихся по массе навесок вещества сравнения и их растворения в мерных колбах заданного объёма. В этом случае все градуировочные растворы определяемого компонента подпадают под определение стандартного раствора (см. 1.9.1.3), так как погрешность расчетных значений концентраций определяемого компонента в градуировочных растворах будет определяться только погрешностью аналитических весов и мерной колбы.
- путем приготовления стандартного раствора определяемого компонента по процедуре, изложенной в 1.9.1.3, и далее путём его последовательного разбавления. В этом случае у каждого последующего градуировочного раствора погрешность расчетных значений концентрации определяемого компонента будет возрастать, так как она будет определяться погрешностью аналитических весов и всех мерных колб и пипеток, которые были использованы для приготовления текущего и всех предыдущих растворов.

Расчет концентрации компонента в приготовленном путём разбавления градуировочном растворе проводят, исходя из законов сохранения количества частиц $n(A)$ или массы $m(A)$ компонента A при разбавлении. Суть этих законов следующая. Мерной пипеткой или бюреткой отмеряют точный объём V более концентрированного раствора. В этом объёме содержится определенное количество

частиц компонента A , $n(A)_{\text{конц}}$, с массой $m(A)_{\text{конц}}$. Этот объём количественно переносят в мерную колбу объёмом $V_{\text{м.к}}$. Следовательно, количество частиц компонента A и его масса в переносимом объеме равно количеству частиц компонента A и его массе, оказавшимся в мерной колбе в разбавленном растворе, то есть $n(A)_{\text{разб}}$, и $m(A)_{\text{разб}}$.

а) Закон сохранения количества частиц компонента A при разбавлении записывают так:

$$n(A)_{\text{конц}} = n(A)_{\text{разб}}$$

или

$$(C_M(A) \cdot V)_{\text{конц}} = (C_M(A) \cdot V_{\text{м.к}})_{\text{разб}};$$

отсюда

$$C_M(\text{NaCl})_{\text{разб}} = (C_M(\text{NaCl}) \cdot V)_{\text{конц}} / V_{\text{м.к}}, \text{ моль/дм}^3;$$

б) Закон сохранения массы компонента A при разбавлении записывают так:

$$m(A)_{\text{конц}} = m(A)_{\text{разб}}$$

или

$$(C_m(A) \cdot V)_{\text{конц}} = (C_m(A) \cdot V_{\text{м.к}})_{\text{разб}};$$

отсюда

$$C_m(\text{NaCl})_{\text{разб}} = (C_m(\text{NaCl}) \cdot V)_{\text{конц}} / V_{\text{м.к}}, \text{ г/дм}^3,$$

где $C_M(A)$ - молярная концентрация компонента A в растворе, моль/дм^3 ; $C_m(A)$ - массовая концентрация компонента A в растворе, г/дм^3 ; V - отмеренный бюреткой или мерной пипеткой объём более концентрированного раствора компонента A , см^3 ; $V_{\text{м.к}}$ - объём мерной колбы, см^3 .

1.10 Аналитический сигнал

В метрологии – науки об измерениях, есть понятие *измерительного сигнала*. Это сигнал, содержащий количественную информацию об измеряемой физической величине.

Концентрация компонента как физическая величина по своей природе в метрологии относится, согласно ГОСТ 8.417-2003 «ГСИ. Единицы величин», к области физической химии и молекулярной физики. Измерения концентрации относят к специфическим (сложным) измерениям. Поэтому в аналитической химии вместо понятия измерительного сигнала используют понятие *аналитического сигнала*, как более сложного по происхождению, по сравнению с измерительными сигналами, отражающими пространственно-временные, механические, электрические, магнитные, теплофизические, радиационные и т.д. физические величины. Все методы химического анализа веществ основаны на регистрации наличия и измерении интенсивности аналитического сигнала определяемого компонента.

На пробу анализируемого вещества оказывает некоторое химическое или физическое воздействие, в ответ на которое появляется аналитический сигнал (отклик), т.е. проявление свойства определяемого компонента, несущее информацию об его химической природе и о содержании в пробе анализируемого вещества. Воздействие на пробу анализируемого вещества может быть осуществлено в виде разнообразных химических реакций, нагреванием до температур выше 2000°C , воздействием магнитным полем или электромагнитным излучением определённых длин волн,

бомбардировкой тепловыми нейтронами и т. д.. Как правило, при любом воздействии проявляются одновременно многие разнообразные свойства анализируемого вещества, но измеряется в виде аналитического сигнала определённое индивидуальное свойство определяемого компонента.

Аналитический сигнал – измерительный сигнал, регистрируемый в ходе анализа пробы вещества объекта анализа, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием определяемого компонента (конкретных атомов, изотопов, ионов, молекул).

Интенсивность многих свойств веществ зависит от состава и концентрации (содержания) конкретных компонентов. Аналитическим сигналом служит специфическое физическое, физико-химическое или химическое свойство определяемого компонента, в минимальной степени зависящее от содержания других компонентов и всевозможных мешающих факторов, обусловленных внешней средой, применяемым средством измерения, условиями измерений.

Интенсивность аналитического сигнала – это численное значение свойства, связанного с содержанием анализируемого компонента в веществе объекта анализа.

Аналитический сигнал несет информацию как качественного, так и количественного характера. Например, в методе гравиметрии с образованием малорастворимых соединений качественную информацию получают по наличию аналитического сигнала – по появлению осадка, количественную же информацию получают из интенсивности аналитического сигнала – величины массы выделенного и прокаленного осадка. В методах титриметрии качественную информацию получают по наличию аналитического сигнала – изменению цвета раствора при проведении химической реакции титрованием, количественную же информацию получают из интенсивности аналитического сигнала – эквивалентного объёма титранта, израсходованного на химическую реакцию с определяемым компонентом. В фотометрии качественную информацию получают по наличию аналитического сигнала – поглощению света конкретных длин волн пробой вещества, а количественную информацию получают из интенсивности поглощения света конкретных длин волн веществом, преобразованной в величину оптической плотности раствора, содержащего определяемый компонент.

В физических методах средства измерения представляют собой технические устройства, содержащие иногда множество электрических и электронных блоков. Для таких средств измерения измерительный (аналитический) сигнал подразделяют на три – входной, промежуточный и выходной сигналы.

Входной сигнал формируется в первичном измерительном преобразователе средства измерения. Например, в атомно-эмиссионном спектрометре первичный измерительный преобразователь представляет собой атомизатор – устройство, в котором твёрдое или жидкое анализируемое вещество переходит в состояние атомного пара, излучающего свет определённых длин волн и интенсивности. Интенсивность излучения для конкретных длин волн пропорциональна числу конкретных атомов (см. тему 3.1.2).

Промежуточный сигнал формируется в промежуточных измерительных преобразователях средства измерения. Например, в атомно-эмиссионном спектрометре промежуточные преобразователи преобразуют световой сигнал в электрический с помощью фотоэлемента или фотодиода или прибора с зарядовой связью в зависимости от конструкции прибора.

Выходной сигнал формируется в выходном измерительном преобразователе средства измерения. Задача выходного измерительного преобразователя визуализировать измерительный сигнал. Выходной аналитический сигнал определяемого компонента может быть зарегистрирован:

- визуально;
- как показание цифрового табло;
- как показание стрелки на шкале с делениями;
- как распечатанный в виде числовых данных на бланке;
- как изображение зависимости интенсивности измеряемого физического свойства от времени (хроматография, вольтамперометрия) или частоты (спектрометрия) на диаграммной ленте самописца или на экране компьютера в форме пика.

Временная координата в зависимости от применяемого средства измерения может быть преобразована в значение потенциала (как в методе вольтамперометрии) или расстояния (как в методе аналитической хроматографии).

Результат измерения физической величины в виде выходного аналитического сигнала является прямым измерением. Результат обнаружения, идентификации и измерения содержания определяемого компонента относится к косвенным измерениям, так как содержание компонента либо рассчитывается по формулам, в которые входят результаты прямых измерений (методы гравиметрии и методы титриметрии), либо содержание компонента находят из градуировочного графика, построенного во всех физических методах по результатам прямых измерений величины выходного аналитического сигнала.

1.11 Методика химического анализа

На практике все достижения аналитической химии как науки реализуются в конечном её продукте – *методике химического анализа* конкретного объекта.

Бывают методики качественного химического анализа и методики количественного химического анализа вещества объекта анализа. Процедуры качественного и количественного химического анализа могут быть описаны последовательно в одной методике.

Методика химического анализа вещества объекта анализа – документ, в котором в соответствии с используемым методом анализа описана последовательность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение *результата химического анализа* конкретного вещества конкретного объекта анализа с установленными *характеристиками погрешности* или *неопределенностью* для методик количественного анализа, а для методик качественного анализа – с установленной достоверностью.

Результат химического анализа может быть представлен, например, таким образом: по методике качественного анализа путём проведения качественных реакций установлено, что с достоверностью 100 % в пробе вещества руды Бакчарского месторождения есть железо; по методике количественного анализа методом дихроматометрии установлено, что содержание железа в пробе вещества руды Бакчарского месторождения составляет $(40 \pm 1) \%$ с доверительной вероятностью 0,95.

Каждая методика химического анализа построена на использовании какого-либо одного метода химического анализа.

Примеры названий методик химического анализа:

1. Определение массовой доли общей серы от 0,0150% до 5,00% в нефти методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
2. Атомно-абсорбционный метод определения меди в железных рудах при массовой доле ее от 0,005 до 1%;
3. Газохроматографический метод определения азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов $C_1 - C_6$ при объемной доле углеводородов C_5 и высших не более 1 % и азота не более 20 % в природных углеводородных газах с использованием детектора по теплопроводности.

Химический анализ вещества – это сложный многостадийный процесс, он проводится в определенной последовательности, которая обычно описана в методике анализа конкретного объекта.

Анализ любых проб вещества, в том числе и проб вещества геологических объектов, проводится в определённой последовательности его этапов (подробнее см. тему 4.1):

1. Отбор проб вещества (в полевых условиях в геологии);
2. Получение представительной лабораторной и аналитической пробы анализируемого вещества;
3. Подготовка пробы анализируемого вещества к измерениям аналитического сигнала;
4. Создание условий для измерений и подготовка средств измерения;
5. Подготовка вещества сравнения (эталоны);
6. Проведение прямых измерений аналитического сигнала эталонов и подготовка способа сравнения с эталоном при применении физических методов анализа;
7. Проведение прямых измерений аналитического сигнала анализируемой пробы вещества;
8. Обработка результатов прямых измерений – идентификация компонентов и расчет содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества (косвенные измерения);
9. Оценка приемлемости результата химического анализа путём проверки его прецизионности (повторяемости, воспроизводимости) и правильности;
10. Оформление результатов химического анализа пробы вещества объекта анализа.

Геолог (геоэколог) обязан пользоваться услугами аккредитованных на право выполнять химический анализ вещества геологических объектов *аналитических лабораторий*. Аккредитованной считается юридически независимая лаборатория, сотрудники которой подтвердили неоднократно свою техническую компетентность. Методика должна относиться к категории национального (ГОСТ) или отраслевого (ОСТ) стандарта или отраслевым документом (РД, НСАМ).

1.12 Метрологические характеристики средств измерений и методик химического анализа

Для измерений используют простые и сложные средства измерений. К простым средствам измерения при выполнении химического анализа относятся мерные колбы, мерные пипетки, бюретки, аналитические весы, термометры. Примерами сложных средств измерения являются радиоволновые, оптические, рентгеновские, γ -спектрометры, газовые и жидкостные хроматографы.

Все средства измерений характеризуются совокупностью метрологических характеристик.

Метрологическая характеристика средства измерения – характеристика одного из свойств средства измерений, влияющая на результат измерений и на его погрешность. Значения метрологических характеристик используются для оценки точности результатов измерений.

При выполнении химического анализа результат анализа и его точность зависят не только от применяемых средств измерений, но и от процедур выполнения анализа. В этом случае сама методика химического анализа также характеризуется метрологическими характеристиками, которые оцениваются на стадии её разработки. Метрологические характеристики методики анализа относятся к критериям выбора методов и методик химического анализа (см. тему 4.2.2).

Методики химического анализа характеризуются следующими метрологическими характеристиками: предел обнаружения компонента, диапазон определяемых содержаний компонента; верхняя (нижняя) граница диапазона определяемого содержания компонента, предел определения компонента, избирательность (селективность) методики анализа, характеристика погрешности результата анализа.

Предел обнаружения (ПО) компонента – наименьшее содержание определяемого компонента, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа в пробе вещества объекта анализа с заданной доверительной вероятностью.

Диапазон определяемых (измеряемых) содержаний компонента – область значений содержания определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа, которые могут быть определены по данной методике анализа вещества. В тексте методики диапазон определяемых (измеряемых) содержаний компонента выражают словами «от ... и до...», например, данная методика позволяет определить содержание элемента железа в пробе вещества горной породы при его содержании от 10^{-2} до 10 %.

Верхняя (нижняя) граница диапазона определяемого содержания компонента – наибольшее (наименьшее) значение содержания определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа, которое может быть определено по данной методике анализа. В тексте методики верхняя граница диапазона определяемого содержания компонента будет описана так: данная методика позволяет определить содержание элемента железа в пробе вещества горной породы при его содержании не более 10 %. Нижняя граница диапазона определяемого содержания компонента будет описана так: данная методика позволяет определить содержание элемента железа в пробе вещества горной породы при его содержании не менее 10^{-2} %.

Предел определения компонента – наименьшее содержание определяемого компонента, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа с установленными значениями характеристик погрешности. Пределом определения может быть, например, значение содержания определяемого компонента, погрешность которого оценивается в 33 %.

Избирательность (селективность) метода анализа – возможность определить компонент на фоне других компонентов без их отделения, маскирования, разделения. К избирательным относятся многие спектрометрические методы элементного анализа, такие как рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, γ -спектрометрический.

Любой результат измерений содержит в себе погрешность (постулат метрологии).

Погрешностью результата измерений называют отклонение измеренного значения величины от истинного (на практике от *принятого опорного значения*). Погрешность результата измерений характеризуется *систематической и случайной составляющими*. Тот же смысл имеет понятие **погрешность результата химического анализа**, так как это результат косвенных измерений.

Принятое опорное значение – это значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения. Оно может быть получено как а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах; б) приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации; с) согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы; d) среднее значение (математическое ожидание) заданной совокупности результатов измерений в тех случаях, когда а), б) и с) недоступны.

Систематическая составляющая погрешности – разность между средним значением результатов многократных измерений (математическим ожиданием) и принятым опорным значением.

Она вызывается факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений: несовершенством методики измерений, погрешностью средств измерений и физиологическими особенностями оператора, выполняющего измерения. Систематическая составляющая погрешности измерения остаётся постоянной или закономерно изменяется при повторных измерениях одной и той же величины, и не может быть устранена путем усреднения результатов многократных измерений. В химическом анализе факторами, приводящими к появлению систематической погрешности результата анализа, могут быть, например, отсев мелких фракций при отборе проб вещества руды, влияние мешающих определению искомого компонента сопутствующих ему компонентов, не соответствие матрицы вещества сравнения матрице анализируемого вещества при градуировке средства измерения, нелинейность градуировочного графика и др.

Случайная составляющая погрешности – это составляющая общей погрешности результата измерений, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях, характеризует рассеяние результатов повторных измерений относительно их среднего значения. Её вызывают случайные факторы, действие которых неодинаково в каждом измерении. Например, колебание воздуха при взвешивании массы навески пробы анализируемого вещества на аналитических весах, влияние температуры окружающей среды на измерение аналитического сигнала, разные операторы,

проводящие измерения аналитического сигнала одной и той же пробы вещества, разные средства измерения. Случайная составляющая погрешности стремится к нулю при увеличении числа измерений.

Результат химического анализа, полученный с использованием данной методики, характеризуются показателями точности измерений: правильностью и прецизионностью (повторяемостью и воспроизводимостью).

Точность измерений – качество измерений, отражающее близость результата измерений к принятому опорному значению измеряемой величины. Для серии результатов измерений термин «точность» включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

Правильность результата измерений характеризует отклонение среднего значения результата многократных измерений от принятого опорного значения. Значение систематической составляющей погрешности отражает правильность результата измерений. Чем меньше её значение, тем выше правильность результата измерений.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях. Прецизионность не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Значение случайной составляющей погрешности отражает прецизионность. Меру прецизионности вычисляют как стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений. Чем меньше значение стандартного отклонения, тем выше прецизионность, следовательно, тем менее рассеяны результаты измерений около их среднего значения, тем они более повторяемы и более воспроизводимы.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости, то есть в условиях, при которых независимые повторные результаты измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах измерений, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени в одинаковых условиях измерения.

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости, то есть в условиях, при которых результаты измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах измерений, в разное время, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования, но приведенных к одним и тем же условиям измерений (температуре, давлению, влажности).

Достоверность результата измерений определяется вероятностью, с которой результат измерений попадает в определенный интервал, содержащий истинное значение. Так, например, среднее значение многократных измерений более достоверно, чем значение единичного измерения.

1.13 Лабораторная работа

Вещество сравнения. Стандартные и градуировочные растворы

Цель работы: ознакомиться со способами выражения концентрации компонента, способами определения содержания компонента в пробе вещества, со способами измерения массы и объёмов при проведении химического анализа, способами приготовления стандартных и градуировочных растворов и приготовить такие растворы.

Введение

Выполнение лабораторной работы по теме «Вещество сравнения. Стандартные и градуировочные растворы компонента» способствует углубленному освоению студентами теоретических положений изучаемой дисциплины «Аналитическая химия», разделы «Химические и физические методы количественного химического анализа проб вещества объекта анализа», «Стадии химического анализа». При выполнении данной лабораторной работы студенты также получают практические навыки проведения основных аналитических операций в количественном химическом анализе, а именно, операций измерения массы аналитической пробы вещества, измерения точных объёмов с помощью различной мерной посуды, приготовления стандартных и градуировочных растворов из вещества сравнения и усвоения способов расчета концентрации приготовленных растворов.

Экспериментальная часть

Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы:

- весы аналитические, 2-й класс точности;
- пипетка с одной отметкой, 2-й класс точности, вместимостью 10 см³, по ГОСТ 29169;
- пипетка градуированная, 2-й класс точности, вместимостью 5 см³, по ГОСТ 29228;
- бюретка вместимостью 25 см³, 2-го класса точности, по ГОСТ 29251;
- колбы мерные, 2-й класс точности, вместимостью 50 и 100 см³, по ГОСТ 1770;
- мерный цилиндр (мензурки), по ГОСТ 1770.
- колбы конические, по ГОСТ 25336;
- стаканы химические термостойкие вместимостью 100 или 150 см³, по ГОСТ 25336;
- натрий хлористый, х.ч.; по ГОСТ 4233
- вода дистиллированная, по ГОСТ 6709.

Порядок выполнения работы

1. Измерение массы

При проведении аналитических операций навеску вещества сравнения - реактива квалификации «х.ч.» взвешивают на аналитических весах 2-го класса точности, например, на весах с диапазоном измерения массы от 0.0001 до 199,0000 г, и погрешностью взвешивания, равной $\pm 0,0012$ г

Массу навески вещества m (вещ) определяют как разность двух взвешиваний:

$$m(\text{вещ}) = m_{\text{совка с вещ}} - m_{\text{совка}},$$

где $m_{\text{совка с вещ}}$ – масса совка со взвешиваемым веществом; $m_{\text{совка}}$ – масса совка, измеренная после высыпания вещества, например, в мерную колбу.

Для приготовления раствора с заданной концентрацией компонента A сначала рассчитывают массу вещества m (вещ), которую необходимо взвесить. Расчет производят, исходя из заданных объема и концентрации компонента A в растворе при известном его процентном содержании $w(A)$ в веществе сравнения, по формуле:

$$m(\text{вещ}) = m(A) 100 / w(A) = (C_m(A) V_{\text{м.к.}} 100) / w(A),$$

где $m(A)$ – масса компонента A в массе вещества $m(\text{вещ})$, г, $w(A)$ – процентное содержание компонента A в веществе, %, $C_m(A)$ – массовая концентрация компонента A в растворе, г/дм³, мг/дм³, $V_{\text{м.к.}}$ – объём мерной колбы, см³.

Задание 1.

Взвесьте навеску вещества сравнения – реактива «натрий хлористый, х.ч.», с точностью 0,0001 г для приготовления стандартного раствора NaCl , который может быть использован в методах аргентометрии, кондуктометрии, ионометрии, пламенной фотометрии в качестве стандартного раствора с известной концентрацией атомов (Na , Cl), или ионов (Na^+ , Cl^-), или молекул (NaCl).

В нашем случае вещество сравнения – это реактив «натрий хлористый, х.ч.». Например, масса навески реактива равна 0,8234 г, это значение содержит 4-е значащие цифры.

$$m(\text{вещ}) \rightarrow m(\text{реактив NaCl}) = 0,8234 \text{ г};$$

Так как в реактиве «натрий хлористый, х.ч.» компонент NaCl составляет, согласно информации на этикетке упаковки, 99,8 %, то масса компонента NaCl рассчитывается по формуле точно до 4-х значащих цифр, например:

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{реактива NaCl}) \cdot 99,8 / 100 = 0,8234 \cdot 99,8 / 100 = 0,8218 \text{ г};$$

2. Средства измерения точного объёма

При проведении аналитических операций точный объём измеряют с помощью мерной посуды соответствующего класса точности, например, 2-го. Класс точности характеризует погрешность измеряемой величины. Например, объём, измеренный пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³, 2-го класса точности, исполнения 1а, согласно ГОСТ 29169-91, записывают как (5,00 ± 0,03) см³.

Задание 2.

Ознакомьтесь со средствами измерения точного объёма (мерной посудой) для проведения операций химического анализа: колбы мерные, рис.1; пипетки мерные с одной отметкой и градуированные, рис.2; бюретки, рис.3. Ознакомьтесь с информацией, указанной на мерной посуде.

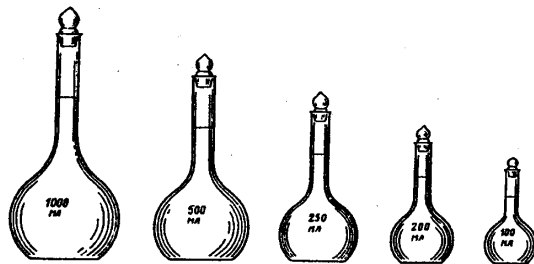


Рис.1. Мерные колбы различного номинального объёма

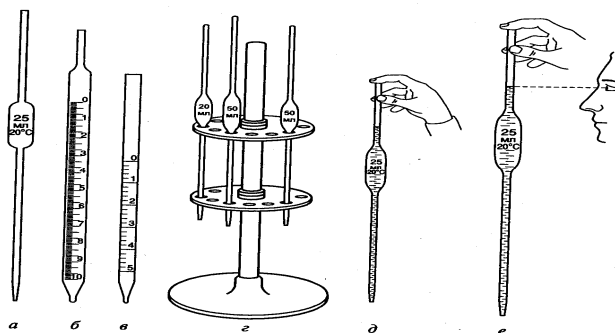


Рис.2. Пипетки мерные:

а – Пипетка Мора; б – градуированная пипетка; в – микропипетка; г – штатив для мерных пипеток; д – заполнение пипетки жидкостью; е – определение отмеренного объёма жидкости

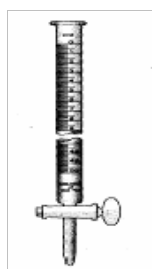


Рис.3. Бюретка с краном

Для четкого понимания различия между мерной и вспомогательной стеклянной посудой ознакомьтесь также со вспомогательной стеклянной посудой: с колбами коническими для титрования; колбами круглыми плоскодонными и коническими плоскодонными для хранения растворов; химическими стаканами, пипеткой капельной.

3. Приготовление стандартного раствора компонента

Задание 3.

Приготовьте стандартный раствор хлористого натрия путем растворения навески вещества сравнения – реактива хлористого натрия квалификации *х.ч.*, в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Рассчитайте с точностью до 4-х значащих цифр массовую концентрацию хлористого натрия $C_m(NaCl)$, $г/дм^3$, $мг/дм^3$, $мг/см^3$, и молярную концентрацию хлористого натрия $C_m(NaCl)$, $моль/дм^3$, в стандартном растворе, если известно, что содержание $NaCl$ в реактиве марки *х.ч.* составляет 99,8 %.

Примечание: Принято экспериментальные результаты, как и результаты расчетов, выражать только *значащими цифрами, имеющими* определенный физический смысл. Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Результаты измерений или вычислений округляют по общепринятым в метрологии правилам округления до первой недостоверной цифры. Разряд числа, в котором находится первая из недостоверных цифр, определяется разрядом первой значащей цифры погрешности результата измерений или вычислений. Физический смысл погрешности как раз и состоит в том, чтобы указать разряд, в котором находится первая из недостоверных цифр результата измерений или вычислений. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, числа 0.901, 0.0901 и 0.000901 содержат три значащие цифры. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Нули в конце числа могут быть значимы и не значимы. Например, число 901.0, полученное расчетом на калькуляторе, должно быть записано как 901.0, если недостоверна первая цифра после запятой, следовательно, результат вычисления содержит четыре значащих цифры. Если недостоверна цифра первого разряда, следовательно, результат вычисления содержит три значащие цифры и должен

быть записан как 901. Если недостоверна цифра второго разряда, следовательно, результат вычисления содержит две значащие цифры и должен быть записан как $9.0 \cdot 10^2$. Если недостоверна цифра третьего разряда, следовательно, результат вычисления содержит одну значащую цифру и должен быть записан как $9 \cdot 10^2$.

Выполнение работы

Пересыпьте навеску вещества сравнения – реактива хлористого натрия через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Струей дистиллированной воды из промывалки тщательно смойте крупинки соли с воронки и внутренней поверхности стекла колбы. Перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, растворите реактив хлорида натрия. После этого раствор разбавьте до метки дистиллированной водой. Под конец воду добавляйте по каплям капельной пипеткой до тех пор, пока нижний край мениска не окажется на уровне метки. Приготовленный раствор тщательно перемешайте, много раз перевертывая и встряхивая колбу, предварительно закрыв ее пробкой. Приготовив таким образом стандартный раствор хлорида натрия, рассчитайте его массовую и молярную концентрацию в растворе.

По определению

$$C_m(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / V_{\text{м.к.}}$$
$$C_{\text{м}}(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / (M(\text{NaCl}) V_{\text{м.к.}}),$$

где $m(\text{NaCl})$ – масса компонента NaCl , г, рассчитанная в задании 1; $V_{\text{м.к}}$ – объём мерной колбы, см^3 ; $M(\text{NaCl})$ – молярная масса NaCl , равная $58,5 \text{ г/моль}$;

Рассчитаем, например, массовую и молярную концентрации компонента NaCl в приготовленном стандартном растворе :

$$C_m(\text{NaCl}) = 0,8218 / 0,1 = 8,218 \text{ г/дм}^3, = 8218 \text{ мг/дм}^3, = 8,218 \text{ мг/см}^3$$
$$C_{\text{м}}(\text{NaCl}) = 0,8218 / (0,1 \cdot 58,5) = 0,1405 \text{ моль/дм}^3$$

4. Приготовление градуировочных растворов путём последовательного разбавления стандартного раствора

4.1. Измерением точного объема бюреткой

Задание 4.

Промойте бюретку дистиллированной водой, а затем ополосните её небольшим количеством приготовленного стандартного раствора NaCl . Заполните бюретку произвольным объёмом стандартного раствора хлористого натрия. Удалите из соединительной трубки и пипетки пузырьки воздуха. Снова заполните бюретку раствором хлористого натрия и установите уровень жидкости на нулевой отметке по нижнему краю мениска.

Приготовьте градуировочный раствор хлористого натрия, например, для метода кондуктометрии, разбавлением стандартного раствора хлористого натрия путем отмеривания с помощью бюретки $11,00 \text{ см}^3$ в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доведите объём раствора в мерной колбе до метки по нижнему краю мениска жидкости. Рассчитайте массовую (мг/дм^3) и молярную (моль/дм^3) концентрацию хлористого натрия в полученном градуировочном растворе точностью до 4-х значащих цифр.

Рассчитаем, например, массовую и молярную концентрации $NaCl$ в первом градуировочном растворе:

$$C_m(NaCl)_{разб} = (C_m(NaCl) V)_{конц} / V_{м.к} = 8,218 \cdot 11 / 50 = 1,808 \text{ г/дм}^3,$$

$$C_m(NaCl)_{разб} = (C_m(NaCl) V)_{конц} / V_{м.к} = 0,1405 \cdot 11 / 50 = 0,03091 \text{ моль/дм}^3$$

где $C_m(NaCl)$ – массовая концентрация компонента $NaCl$, г/дм^3 ; $C_m(NaCl)$ – молярная концентрация компонента $NaCl$, моль/дм^3 ; V – отмеренный бюреткой объём более концентрированного раствора $NaCl$, см^3 , в данной работе стандартного раствора $NaCl$; $V_{м.к}$ – объём мерной колбы, см^3 ;

Индекс *конц* – в нашем случае относится к концентрации стандартного раствора компонента $NaCl$; индекс *разб* – к концентрации градуировочного раствора компонента $NaCl$.

4.2. Измерением точного объема градуированной пипеткой

Задание 5.

Приготовьте второй градуировочный раствор хлористого натрия разбавлением первого градуировочного раствора путем количественного переноса $3,00 \text{ см}^3$ первого градуировочного раствора компонента $NaCl$ градуированной пипеткой в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Рассчитайте массовую (г/дм^3) и молярную (моль/дм^3) концентрацию компонента $NaCl$ во втором градуировочном растворе с точностью до 4-х значащих цифр.

Рассчитаем, например, массовую и молярную концентрации компонента $NaCl$ во втором градуировочном растворе:

$$C_m(NaCl)_{разб} = (C_m(NaCl) V)_{конц} / V_{м.к} = 1,808 \cdot 3 / 50 = 0,1085 \text{ г/дм}^3,$$

$$C_m(NaCl)_{разб} = (C_m(NaCl) V)_{конц} / V_{м.к} = 0,03091 \cdot 3 / 50 = 0,001855 \text{ моль/дм}^3,$$

где $C_m(NaCl)$, $C_m(NaCl)$, $V_{м.к}$ – то же, что и в пункте 4.1; V – количественно переносимый мерной пипеткой объём более концентрированного раствора, см^3 , в данной работе стандартного раствора компонента $NaCl$.

5. Сформулируйте выводы по работе.

1.14 Самостоятельная работа:

Решение типовых задач по приготовлению стандартных и градуировочных растворов вещества сравнения

Задача 1.

Калия дихромат $K_2Cr_2O_7$, реактив, х.ч., с содержанием основного компонента 99,9 %, используется как вещество сравнения в титриметрии. Из него готовят стандартные растворы титрантов в дихроматометрии. Стандартные растворы $K_2Cr_2O_7$ используется также для установки точной концентрации (стандартизации) растворов восстановителей, используемых в качестве титрантов в других методах редоксометрии, например, тиосульфата натрия в иодометрии, хлорида титана в титанометрии.

Какую навеску реактива дихромата калия следует растворить в мерной колбе вместимостью 200 см^3 , чтобы получить раствор с молярной концентрацией

эквивалентов $K_2Cr_2O_7$, равной $0,025$ моль/дм³, если дихромат калия используется в реакции, в которой его фактор эквивалентности равен $1/6$? Рассчитайте $C_m(K_2Cr_2O_7)$ и $C_M(K_2Cr_2O_7)$ в этом растворе.

Задача 2.

Натрия карбонат безводный Na_2CO_3 , реактив, х.ч., с содержанием основного компонента $99,96$ %, используется как вещество сравнения в титриметрии. Из него готовят стандартные растворы для стандартизации растворов сильных кислот, используемых в качестве титрантов в ацидиметрии.

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов Na_2CO_3 в растворе, полученном растворением $0,5498$ г реактива карбоната натрия безводного, х.ч., в мерной колбе вместимостью 500 см³. Раствор Na_2CO_3 используется в химической реакции с $f(Na_2CO_3) = 1/2$. Рассчитайте $C_m(Na_2CO_3)$ и $C_M(Na_2CO_3)$ в этом растворе.

Задача 3.

Массовую долю (%) марганца в пробе руды определили методом фотоколориметрии по градуировочному графику. Для этого был приготовлен стандартный раствор в пересчёте на марганец с массовой концентрацией $C_m(Mn)$, равной $1,25$ мг/см, из вещества сравнения – реактива соли марганца (II) квалификации х.ч.

Для градуировки фотоколориметра из стандартного раствора марганца были приготовлены пять градуировочных растворов. Для этого в четыре мерные колбы вместимостью $250,0$ см³ с помощью бюретки перенесли $10,0$; $12,0$; $15,0$ и $20,0$ см³ стандартного раствора марганца, окислили марганец (II) до перманганат-иона и довели растворы в мерных колбах до метки дистиллированной водой.

Рассчитайте массовую концентрацией $C_m(Mn)$ в четырёх градуировочных растворах.

Задача 4.

Концентрацию Cl^- -ионов в природной минеральной воде определили методом ионометрии по градуировочному графику. Для этого был приготовлен стандартный раствор в пересчёте на хлорид-ионы с молярной концентрацией $C_M(Cl^-)$, равной $0,1000$ моль/дм³, из вещества сравнения – реактива хлорида калия квалификации х.ч. на дистиллированной воде.

Для градуировки иономера были приготовлены четыре градуировочных раствора путём последовательного разбавления стандартного раствора хлорид-ионов. Градуировочные растворы приготовлены следующим способом: 5 см³ стандартного раствора хлорида калия количественно перенесено в первую мерную колбу на 50 см³ мерной пипеткой, раствор в мерной колбе доведен до метки фоновым электролитом, регулирующим общую ионную силу раствора. Второй градуировочный раствор приготовлен в мерной колбе на 50 см³ из первого градуировочного раствора путём переноса 1 см³ мерной пипеткой, раствор во второй мерной колбе доведен до метки тем же фоновым электролитом. Третий градуировочный раствор приготовлен в мерной колбе на 100 см³ из второго градуировочного раствора путём переноса 10 см³ мерной пипеткой, раствор в третьей мерной колбе доведен до метки тем же фоновым электролитом. Четвертый градуировочный раствор приготовлен в мерной колбе на 100 см³ из третьего

градуировочного раствора путём переноса мерной пипеткой 5 см^3 , раствор в четвертой мерной колбе доведен до метки тем же фоновым электролитом.

Рассчитайте молярную концентрацию $C_M(Cl)$ в четырёх градуировочных растворах.

Вопросы для самоконтроля

1. Опишите Ваше представление понятий: объект химического анализа, вещество объекта химического анализа, химический состав вещества объекта анализа.
2. Что представляет собой химический анализ вещества объекта анализа
3. Дайте определение понятию проба и представительная проба вещества объекта анализа.
4. Каков предмет науки «аналитическая химия» и в чём заключается её практическое воплощение?
5. Перечислите цели использования аналитической химии в геологии
6. Перечислите объекты химического анализа в зависимости от агрегатного состояния полезных ископаемых в пяти различных видах их месторождений.
7. Перечислите девять групп геосфер, в которых для элементов выделены важнейшие формы нахождения элементов, и охарактеризуйте эти формы.
8. По каким признакам классифицируют виды химического анализа?
9. Как классифицируют виды химического анализа по структурным образованиям химических частиц? Охарактеризуйте элементный, изотопный, функциональный, молекулярный, структурно-групповой и фазовый анализы.
10. Как классифицируют виды химического анализа по конечной цели анализа? Что такое качественный и количественный анализ вещества объекта анализа?
11. Как классифицируют виды химического анализа по агрегатному состоянию, природе и происхождению вещества объекта анализа?
12. Как классифицируют виды химического анализа по диапазону определяемых содержаний компонента? Какие содержания компонентов определяют в пробах вещества геологических объектов?
13. Дайте определение понятию метод химического анализа вещества объекта анализа.
14. По какому признаку все методы химического анализа делятся на химические методы химического анализа и физические методы химического анализа?
15. Что представляет собой вещество сравнения в химическом анализе и для чего оно нужно? Какие вещества используют в качестве вещества сравнения? Что представляет собой стандартный образец состава вещества?
16. Как готовят стандартные образцы состава вещества минералов, руд и горных пород? Как обеспечивают химическую однородность и стабильность аналитических характеристик таких стандартных образцов состава?

17. Что такое концентрация компонента? Каковы основные наименования концентрации компонента приняты в Международной системе единиц физических величин, что они обозначают и каковы их единицы измерения?
18. На каком способе сравнения с эталоном основаны химические методы качественного и количественного химического анализа вещества объекта анализа? Приведите примеры названий химических методов количественного химического анализа.
19. Какой раствор компонента называют стандартным? Из чего и как можно приготовить стандартный раствор компонента?
20. Как находят содержание определяемого компонента в пробе вещества при использовании метода гравиметрии при проведении количественного химического анализа?
21. Как находят содержание определяемого компонента в пробе вещества при использовании метода титриметрии при проведении количественного химического анализа?
22. На каком способе сравнения с эталоном основаны физические методы качественного и количественного химического анализа? Приведите примеры названий физических методов химического анализа веществ.
23. Что используют для градуировки средства измерения в физическом методе химического анализа? Какой раствор называют градуировочным? Перечислите способы приготовления градуировочных растворов.
24. Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества при проведении количественного химического анализа любым физическим методом?
25. Что такое аналитический сигнал определяемого компонента? Какую информацию несет аналитический сигнал?
26. Что является результатом качественного химического анализа и что является результатом количественного химического анализа вещества объекта анализа? В каких единицах измерения представляется результат количественного химического анализа проб твёрдого, жидкого и газообразного вещества геологических объектов?
27. Что такое методика химического анализа вещества объекта анализа? Сколько методов анализа содержит методика химического анализа?
28. Перечислите метрологические характеристики методик химического анализа и характеристики точности результата химического анализа.

Рекомендуемая литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – В 2т. – Т.1: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования /[Ю.М.Глубоков и др.]; под ред.А.А. Ищенко – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 352 с.
2. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебное пособие. /Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Альянс: Путь, 2006. – 398 с.
3. Васильев В.П. Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с

4. ГОСТ Р 52361-2005 Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль объекта аналитический. Термины и определения
5. Иванов В.М., Золотов Ю.А. Русско-английский словарь и англо-русский словарь терминов по аналитической химии. – М.: Изд-во Лаб-Пресс, 2004. – 192 с.
6. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Национальный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
7. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. /Под ред. Н.Г. Семенко. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 287 с.
8. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. /Под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, 1979. – 400 с.
9. Перельман А.И. Геохимия: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1989. – 527 с.
10. Беус А.А. Геохимия литосферы. (Породообразующие элементы). – М.: Недра, 1972. – 296 с.
11. Драйвер Джеймс. Геохимия природных вод: пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
12. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
13. Геология и геохимия нефти и газа: учебник для вузов. /Под ред. Б.А. Соколова. – М.: Изд-во Московского ун-та: Академия, 2004. – 415 с.
14. Каждан А.Б. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Руководство по геолого-разведочным работам: учебник. – М.: Недра, 1985. – 288 с.
15. Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник. – М.: Недра, 1985. – 294 с.
16. Алексеенко В.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник. – М.: Логос, 2005. – 354 с.
17. Остроумов Г.В. Анализ геологических объектов: состояние и задачи //Журн. аналит. химии. – 1992, Т.47, вып.9.
18. <http://www.lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0131043>
19. <http://edukids.narod.ru/zemlia/gl3/26.htm>

РАЗДЕЛ 2 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1 Химические методы качественного анализа

2.1.1 Аналитические реакции

Идентификация (как называется) неизвестных компонентов или обнаружение (есть или нет) известных компонентов в пробе анализируемого вещества объекта химического анализа относится к виду химического анализа – к качественному анализу состава вещества.

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый химическими методами, основан на проведении химических реакций, сопровождаемых аналитическим эффектом (аналитическим сигналом, см. тему 1.9.1.1): образованием осадка определенного цвета, формы (кристаллическая или аморфная), а также характерной формы кристаллов (кубическая, ромбовидная, звездчатая и т.д.), или, наоборот, его растворением, изменением окраски продукта реакции, выделением газообразного продукта, выделением продукта реакции, имеющего запах, образованием люминесцирующих соединений, окраской бесцветного пламени горелки при внесении в него небольшого количества анализируемого вещества.

Для получения аналитического сигнала используют химические реакции разных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения, комплексообразования. Аналитический сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают визуально.

Например, при добавлении к капле раствора, содержащего Fe^{3+} - ионы, капли раствора реагента гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется комплексное соединение $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ интенсивно синего цвета. Здесь аналитическим сигналом является появление окраски продукта реакции. При добавлении к капле раствора, содержащей Pb^{2+} -ионы, капли раствора реагента KJ , выпадет осадок $PbJ_2 \downarrow$ ярко-желтого цвета. Если далее нагреть раствор с желтым осадком, можно увидеть преобразование этого осадка в блестящие, как ёлочные игрушки, желто-золотистые кристаллические частицы, химический состав которых также $PbJ_2 \downarrow$. Здесь аналитическим сигналом является появление продукта реакции в виде окрашенного осадка.

При добавлении к капле раствора, содержащего аквакомплексы циркония, капли раствора реагента морина образуется комплексное соединение циркония с морином, люминесцирующее под действием ультрафиолетового света. Здесь аналитическим сигналом является, испускаемые возбужденными действием ультрафиолетового света молекулами продукта реакции кванты света определённых длин волн.

При внесении в бесцветное пламя горелки небольшого количества твёрдого вещества легко можно обнаружить в нём некоторые ионы по изменению цвета пламени. Например, пламя горелки окрасится в желтый цвет ионами Na^+ , в темно-красный ионами Sr^{2+} , в кирпично-красный ионами Ca^{2+} , в малиновый ионами Li^+ , в желто-зеленый ионами Ba^{2+} и Mo , в зелено-голубой ионами Cu^{2+} , в зелёный

ионами B , в изумрудно-зелёный ионами Te , в синий ионами In^{3+} , Tl^+ , Sb , As , Pb и Se , в сине-фиолетовый ионами Rb^+ , в бледно-фиолетовый ионами K^+ и Ga^{3+} , в фиолетово-синий ионами Cs^+ . Здесь аналитическим сигналом является испускаемые кванты света определённых длин волн возбужденными в пламени горелки атомами элементов продукта реакции.

Как видно из последних двух примеров, между химическими и физическими методами не всегда можно провести четкую границу. В приведённых примерах аналитический сигнал – изменение цвета – наблюдают визуально, используя физические свойства продуктов химической реакции. По способу сравнения с эталоном – это физический метод качественного анализа.

Деление на качественный и количественный анализ также в какой-то степени условно и традиционно. Чисто качественное обнаружение компонентов (элементов, ионов, молекул) – «обнаружен» или «не обнаружен» – имеет смысл только для общей характеристики вещества объекта анализа, например, для решения вопроса о том, есть ли уран в данной руде, серебро или ртуть в фармацевтических препаратах. Подразумевается, что имеется некий порог концентраций или количеств, выше которого компонент может быть обнаружен (если он есть в объекте). Ответ «не обнаружен» вовсе не означает, что этого компонента вообще нет в анализируемом веществе, просто выбранным методом он не обнаруживается.

Вещество, которым действуют на обнаруживаемый компонент, называют *аналитическим реагентом* или *реактивом на обнаруживаемый компонент*. Химическое превращение обнаруживаемого компонента при действии на него аналитического реагента называют *аналитической реакцией* или *реакцией обнаружения*, если образуется продукт с визуально наблюдаемым аналитическим эффектом (аналитическим сигналом).

Исходную информацию об аналитических эффектах получают, проводя аналитические реакции между веществом сравнения, содержащим обнаруживаемый компонент в конкретной форме нахождения, и аналитическим реагентом. В качестве веществ сравнения могут быть использованы химические реактивы или стандартные образцы состава вещества. Аналитические реагенты готовят из химических реактивов соответствующей степени чистоты. При проведении качественного анализа проб анализируемых веществ необходимо перевести обнаруживаемый компонент в аналитическую форму, соответствующую его форме нахождения в веществе сравнения для повышения достоверности результата качественного анализа.

Основными характеристиками аналитических реакций, используемых для обнаружения компонентов в пробе анализируемого вещества, являются *избирательность и предел обнаружения*.

Аналитические реакции и реагенты, согласно рекомендации отделения аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК), подразделяют на *специфические и избирательные (селективные)*.

Специфическими называют те реакции и реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только один компонент в присутствии других компонентов. Примеры специфических реагентов – крахмал для обнаружения I_2 ; KOH для обнаружения NH_4^+ ; миндальная кислота в $7\ M\ HCl$ для обнаружения $Zr(IV)$.

Избирательными (селективными) называют те реакции и реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить группу, состоящую из нескольких компонентов. Таких реагентов и реакций известно существенно больше, чем специфических. Примеры избирательных реагентов – диметилглиоксим в аммиачной среде, реагирующий с $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zr(IV)$ и $Th(IV)$; H_2O_2 в кислой среде, реагирующая с $Ti(IV)$, $V(V)$ и $Mo(VI)$; фениларсоновая кислота в сильноокислой среде, реагирующая с $Zr(IV)$, $Nb(V)$ и $Ta(V)$.

Избирательность реакции достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий проведения химической реакции. К факторам, определяющим условия протекания реакции, относят pH раствора, температуру, концентрации обнаруживаемого и сопутствующих компонентов, природу растворителя (вода, органические или водно-органические среды). Реакции или реагент можно сделать более избирательными, или даже специфичными, варьируя условия протекания реакции.

Аналитические реагенты в аналитических реакциях позволяют обнаружить определяемый компонент в пробе анализируемого вещества, если его содержание превышает некоторый минимальный предел – **предел обнаружения**. Если содержание определяемого компонента ниже этого предела, то и содержание аналитической формы окажется настолько незначительной, что невозможно будет зарегистрировать аналитический сигнал. Утверждение об отсутствии определяемого компонента («не обнаружен») в пробе анализируемого вещества подразумевает, что его содержание ниже предела обнаружения применяемого метода анализа.

Пользоваться значением предела обнаружения особенно удобно при оценке результатов анализа твердых веществ. При анализе растворов нужно указывать предел обнаружения в определенном объеме V . Объем анализируемой пробы определяется способом проведения анализа. Например, предел обнаружения для реакций, выполняемых в пробирках, может быть отнесён к объему 1 см^3 , а для микрокристаллоскопических и капельных реакций – к объему $0,05\text{ см}^3$. В старой аналитической литературе вместо понятия «предел обнаружения» в качественном анализе использовали понятие «открываемый минимум».

Предел обнаружения не является постоянной характеристикой аналитической реакции, используемой для анализа, и в значительной степени зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия сопутствующих компонентов, температуры, времени наблюдения и др.

Современный качественный анализ химическим методом располагает большим числом аналитических реакций с низким пределом обнаружения. Обычно для обнаружения ионов применяют реакции с пределом обнаружения 10^{-7} г ($0,1\text{ мкг}$) в 1 см^3 раствора. Реакции обнаружения некоторых ионов с органическими реагентами имеют меньший предел обнаружения, чем с неорганическими. Например, реакция с неорганическим реагентом K_2CrO_4 позволяет обнаружить только 2 мкг ионов серебра, предел обнаружения этих же ионов в растворе с органическим реагентом n -диметиламинобензильденроданином составляет $0,02\text{ мкг}$.

Качественный анализ вещества – трудная аналитическая задача. Вещество объектов анализа всегда многокомпонентно, часто оно многофазно по агрегатному состоянию. Сопутствующие компоненты могут препятствовать обнаружению определяемого компонента, так как они тоже могут вступать в реакцию с аналитическим реагентом. Такие компоненты называют *мешающими*. Причинами

мешающего влияния в качественном химическом анализе с использованием химического метода могут быть:

- Образование при действии аналитического реагента на сопутствующие компоненты соединений, аналогичных аналитической форме обнаруживаемого компонента, и генерирование ими такого же аналитического сигнала, что и аналитический сигнал обнаруживаемого компонента.
- Образование сопутствующими компонентами соединений, препятствующих наблюдению аналитического сигнала обнаруживаемого компонента (цветовое смещение).
- Связывание аналитического реагента сопутствующими компонентами в соединение, не реагирующее с обнаруживаемым компонентом.

Помехи со стороны сопутствующих компонентов начинают проявляться при определенном соотношении содержания обнаруживаемых и мешающих компонентов и усиливаются с увеличением концентрации последних.

Для устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов используют различные приёмы:

- разделение компонентов, например, путём избирательного распределения компонентов анализируемого вещества между двумя несмешивающимися фазами. В практике качественного анализа для этих целей используют экстракцию и сорбцию;
- отделение мешающих или обнаруживаемого компонента, например, путём проведения химической реакции осаждения;
- маскирование мешающего компонента путём проведения химической реакции с другим реагентом, протекающей в той же фазе, что и реакция обнаружения, и приводящей к значительному уменьшению аналитического эффекта от мешающего компонента. Для маскирования используют реакции комплексообразования, кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия.

2.1.2 Систематический и дробный качественный анализ пробы неорганического вещества

Возможны два пути обнаружения неорганических ионов в пробе анализируемого неорганического вещества: а) проведение *систематического анализа*, б) проведение *дробного обнаружения ионов*.

Отсутствие специфических реакций на большинство ионов приводит к необходимости предварительного разделения ионов и устранения мешающего действия посторонних компонентов. Этим целям служит систематический анализ.

Систематический анализ представляет собой определенную последовательность проведения аналитических реакций, при которой каждый последующий ион обнаруживают после того, как будут удалены все мешающие его обнаружению ионы.

Обнаруживаемые ионы с помощью групповых реагентов последовательно делят на аналитические группы и подгруппы, причём для получения достоверных данных качественного анализа последовательность выделения на группы должна строго соблюдаться.

При объединении ионов в группы используют сходство или различие свойств их продуктов реакции при действии групповых реагентов на обнаруживаемые ионы, таких как растворимость, способность к комплексообразованию и др. Далее в выделенных группах и подгруппах проводят обнаружение небольшого числа ионов, используя специфические и селективные аналитические реакции.

В качестве групповых можно использовать не все реагенты. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- осаждают ионы практически количественно (концентрация иона в растворе после его осаждения в виде малорастворимого соединения не должна превышать $10^{-6} M$);
- полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было продолжить анализ;
- избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Существует несколько схем систематического анализа катионов, наиболее распространенными из которых являются карбонатная, сульфидно-щелочная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная, тиоацетамидная. В зависимости от выбранной схемы систематического анализа число и состав аналитических групп меняется.

При проведении систематического анализа по карбонатной схеме групповым реагентом является раствор карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. По данной схеме выделяют две группы катионов, к которым обнаруживают наличие в пробе анализируемого вещества ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$.

При проведении систематического анализа по сульфидно-щелочной схеме выделяют пять групп катионов. Групповыми реагентами являются раствор HCl , осаждающий группу ионов $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Tl(I)$, $Pb(II)$ в форме нерастворимых хлоридов, раствор Na_2S , осаждающий группу ионов $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Bi(III)$, $Sb(III, V)$, $As(III, V)$, $Sn(II, IV)$ в форме нерастворимых сульфидов при различных значениях pH , раствор $(NH_4)_2CO_3$, осаждающий группу ионов $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$ в форме нерастворимых карбонатов.

При проведении систематического анализа по кислотнo-основной схеме выделяют шесть групп катионов. Групповыми реагентами являются раствор HCl , осаждающий группу ионов $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Tl(I)$, $Pb(II)$ в форме нерастворимых хлоридов, и раствор H_2SO_4 , осаждающий группу ионов $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$, $Pb(II)$, $Ra(II)$ в форме нерастворимых сульфатов, раствор $NaOH$, осаждающий группу ионов $Al(III)$, $Cr(III)$, $Zn(II)$, $Sn(II, IV)$, $As(III, V)$ в форме нерастворимых гидроксидов, раствор NH_4OH , осаждающий группу ионов $Fe(III)$, $Bi(III)$, $Fe(II)$, $Sb(III, V)$, $Cd(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Hg(II)$ в форме нерастворимых гидроксидов.

Для обнаружения анионов в пробе анализируемого вещества общепринятых схем систематического анализа не существует. Чаще всего анионы классифицируют по их отношению к солям серебра, бария, кальция (табл. 2.1).

Существуют и другие принципы деления на группы, например анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы. Имеются также классификации, в основу которых положено отношение анионов к действию кислот.

Классификация анионов по их отношению к солям серебра, бария, кальция

Группа	Анионы	Групповой реагент	Состав осадка
1	Cl^- , S^{2-} , Br^- , I^-	$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	AgCl , Ag_2S , AgBr , AgI
2	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	BaSO_4 , BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3
3	NO_3^-	Нет	Нет

Систематический анализ может быть выполнен с использованием приёма проведения реакции в пробирке и на сорбентах. В последнем случае для систематического анализа катионов и анионов может быть использовано *хроматографическое разделение компонентов*, значительно упрощающее многие аналитические операции, требующие длительного времени. Например, обнаружение катионов по аммиачно-фосфатной схеме выполняют ионообменной хроматографией с использованием катионо-обменной смолы марки КУ-2, а по сероводородной схеме используют технику распределительной хроматографии на пористой бумаге.

Дробное обнаружение ионов заключается в обнаружении ионов данного вида в отдельных порциях анализируемого вещества без предварительного разделения ионов на группы и определения других ионов. Оно основано на использовании специфических и высоко селективных реагентов, селективность которых повышают, а предел обнаружения понижают созданием оптимальных условий анализа (*pH*, температура, маскировка мешающих ионов, экстракция и т. п.).

Дробный анализ выполняется в произвольной последовательности.

В качестве реагентов используют как неорганические, так и органические реагенты. Последние имеют широкие возможности в качественном анализе, связанные, во-первых, с их многообразием и, следовательно, возможностью выбора подходящего реагента; во-вторых, с разнообразием свойств образующихся комплексных соединений с обнаруживаемыми ионами, таких как устойчивость, растворимость, летучесть, окраска, окислительно-восстановительные свойства. Однако, органического реагента, который бы взаимодействовал только с одним видом ионов, не найдено.

Достоинства дробного анализа заключается в значительном его ускорении за счёт упразднения длительных операций отделения мешающих ионов. Основные ограничения его связаны с тем, что трудно, а иногда и невозможно анализировать сложные вещества, содержащие многообразные компоненты; не всегда удается подобрать специфические реакции или в достаточной мере повысить специфичность и снизить предел обнаружения аналитических реакций.

В практике химического анализа дробный анализ применяют для проверки наличия или отсутствия в пробе анализируемого вещества небольшого числа определенных ионов, либо в случаях, когда нет необходимости или возможности выполнить систематический анализ, либо для обнаружения примесей. Дробный анализ не заменяет систематический, каждый из них решает свои задачи, имеет свою область применения, взаимно дополняет друг друга.

Дробный анализ может быть выполнен с использованием всех известных приёмов и техник проведения качественных реакций.

2.1.3 Приемы и техника выполнения аналитических реакций

Химические реакции обнаружения различаются по технике выполнения и способу наблюдения. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; в котором анализируемое неорганическое вещество предварительно растворяют в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, его сплавляют, например, со щелочью, а затем уже полученный плав растворяют в воде или кислоте. Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых неорганических веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний.

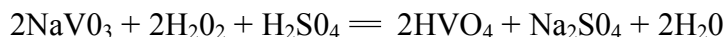
Реакции в пробирке

Аналитические реакции проводят в маленьких пробирках объемом 3 – 5 см³. 2-3 капли раствора анализируемого вещества вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2-3 капли раствора реагента. Наблюдают аналитический эффект реакции. Для отделения осадков используют центрифугирование.

Капельные реакции

Капельные реакции выполняют обычно на пористом материале – на полосках фильтровальной бумаги или специальных фарфоровых пластинках. Каплю раствора реагента наносят на полоску пористого материала капилляром, слегка прикасаясь к его поверхности. Конец капилляра должен быть ровным и направлен вертикально к поверхности (недопустимо падение капель на поверхность пористого материала!). Полученное пятно должно быть круглой формы диаметром 2 – 3 мм. В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю раствора анализируемого вещества. Способ основан на различной сорбируемости и скорости передвижения ионов по капиллярам пористых материалов – фильтровальной бумаги, неглазурованного фарфора и других, обладающих хорошо выраженными адсорбционно-капиллярными свойствами и высокоразвитой поверхностью. Результат анализа устанавливают по окраске полученного пятна.

Капельные реакции легко выполнимы и специфичны. Например, ванадат-ион VO₃, обнаруживают в капельной реакции по появлению красно-розового пятна надванадиевой кислоты:



Реакции мешают ионы MoO₄²⁻, CrO₄²⁻, Fe³⁺, Ti(IV)). Вольфрамат-ион WO₄²⁻ обнаруживают при нанесении на фильтровальную бумагу каплю конц. HCl, раствора анализируемого вещества, KSCN и SnCl₂ по появлению желтой окраски от H₂[WO(SCN)₃], переходящей в синюю вследствие образования W₂O₅ (реакции мешает ион MoO₄²⁻).

Специфичность капельных реакций повышают, маскируя мешающие ионы, изменяя pH раствора, используя специальные органические реагенты. Многие реакции, неспецифические при проведении реакции в пробирке, становятся специфическими при капельном выполнении. Часто капельные реакции имеют меньший предел обнаружения, чем пробирочные. Например, диметилглиоксим

образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции в пробирке можно обнаружить 1,4 мкг никеля в 1 см³. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом. Предел обнаружения *Mn(II)* по реакции с бензидином в щелочной среде с образованием бензидиновой сини при обнаружении на капельной пластинке или в пробирке – 3 мкг в капле раствора, при обнаружении на бумаге составляет 0.15 мкг. Понижение предела обнаружения вызвано адсорбцией реагирующих компонентов бумагой и повышением вследствие этого их концентрации.

Если в исследуемом растворе присутствует несколько ионов, реагирующих с одним и тем же реагентом или со специально добавленным реагентом, то результат анализа устанавливают по расположению и окраске концентрических колец.

Например, при нанесении на полоску фильтровальной бумаги капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и капли раствора $FeCl_3$ в центре пятна будет расположена зона темно-синего осадка берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, далее – круговые зоны раствора (фильтрата) и воды. При нанесении смеси солей $Al(III)$ и $Fe(III)$ в центре пятна осаждается железо в виде берлинской лазури, а $Al(III)$, не реагирующий с $K_4[Fe(CN)_6]$, передвигается к периферии, где может быть обнаружен соответствующими реактивами (например, каплей ализарина).

Если в исследуемом растворе содержится несколько ионов и все они осаждаются одним и тем же реагентом, то порядок расположения колец будет соответствовать величине растворимости их осадков: ближе к центру располагаются менее растворимые, ближе к периферии – более растворимые. Так, если на фильтровальную бумагу, пропитанную 8-оксихинолином, нанести раствор смеси солей Co , Zn , $Fe(III)$ и Ni , последовательность расположения цветных колец 8-оксихинолинов (pH 3 – 14) будет следующей: в центре темно-зеленое пятно 8-оксихинолината железа ($K_n=2.6 \cdot 10^{-24}$), потом – светло-зеленое кольцо никеля ($K_n=2 \cdot 10^{-19}$), далее – красно-фиолетовое кольцо кобальта ($K_n=1.6 \cdot 10^{-18}$), и, наконец, – кремовое кольцо цинка ($K_n=2.0 \cdot 10^{-17}$).

Капельные реакции чаще всего используют для дробного анализа. Качественный анализ веществ с использованием техники капельных реакций разработан русским ученым Н.А. Тананаевым и независимо от него австрийским ученым Ф. Файглем.

Микрокристаллоскопические реакции

Микрокристаллоскопические реакции выполняют обычно на предметном стекле (размером 25x75 мм) или специальной пластинке с углублениями. Капли раствора реагента и анализируемого вещества размером в диаметре примерно 5 мм помещают рядом и соединяют между собой стеклянной нитью или волокном ваты; взаимная диффузия растворенных веществ из одной капли в другую в этих условиях происходит медленно, что способствует медленной кристаллизации и обеспечивает формирование правильных относительно крупных кристаллов. В некоторых случаях каплю исследуемого раствора выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют реактив; по мере растворения остатка и медленной диффузии его в каплю реактива вырастают правильно сформированные кристаллы, особенно по краям капли. Иногда смесь исследуемого вещества и реактива медленно упаривают на водяной бане до образования каемки кристаллов по краям капли. Образовавшиеся в реакциях

кристаллы характерной формы, размера и цвета рассматривают под микроскопом в 75-кратном увеличении и без покровного стекла.

Микрокристаллоскопические реакции специфичны, хорошо наблюдаемы, в большинстве случаев их предел обнаружения составляет 0,1 – 0,001 мкг. Например, ион Na^+ обнаруживают по образованию зеленовато-желтых или бесцветных тетраэдров и октаэдров уранилацетата натрия $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ или $\text{CH}_3\text{COONaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$; ион K^+ – по образованию черно-коричневых кубических кристаллов тройного нитрита $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$; ион Co^{2+} – по образованию темно-синих кристаллов тетрароданомеркуриата кобальта $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с пределом обнаружения в пробирке 10 мкг магния, микрокристаллоскопическим способом с пределом обнаружения 0,6 мкг.

При выполнении микрокристаллоскопических реакций очень важно соблюдать условия, способствующие росту крупных; правильно сформированных кристаллов, чистоту и тщательность работы, чистоту реактивов. Из раствора должны быть удалены мешающие анализу ионы, так как они могут сорбироваться на свежих гранях кристаллов, задерживать их рост и совершенно исказить форму кристаллов. Крупные, хорошо сформированные кристаллы выделяются в процессе медленной кристаллизации из слабо пересыщенных растворов. Медленному росту кристаллов способствует использование сравнительно разбавленных растворов, повышение растворимости образующегося осадка прибавлением какого-либо подходящего реагента, применение реагентов в твердом виде, замедление испарения капли и т. п.

Основоположниками микрокристаллоскопического анализа являются М.В. Ломоносов, впервые применивший при химических исследованиях микроскоп (1744), и русский аналитик Т.Е. Ловиц, обнаруживший взаимосвязь между химическим составом вещества и формой его кристаллов (1798). Ловиц выполнил анализ многих веществ с использованием микрокристаллоскопических реакций и сделал около 100 зарисовок форм кристаллов.

Микрокристаллоскопические реакции чаще всего используют для дробного анализа.

Обнаружение с использованием экстракции

Реакцию проводят в гетерогенной системе из двух несмешивающихся растворителей, используя делительные воронки или пробирки с притертыми пробками. Образующиеся при встряхивании соединения переходят в один из растворителей (экстракция). Используют реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений. Для понижения предела обнаружения определяемого компонента соотношение объемов органической и водной фазы обычно берут равным 1:4. В пробирку с притертой пробкой помещают по несколько капель раствора анализируемого вещества, реагента и органического растворителя. При встряхивании некоторые соединения переходят (экстрагируются) в органический растворитель (разделение и обнаружение). К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5 – 10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1 – 2 мин. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя. Например, диэтилдитиокарбаминаты образуют с ионами меди (II) внутриккомплексное

соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и тетрахлориде углерода, предел обнаружения меди – 0,01 мкг.

Обнаружение с использованием флотации

Используют ту же технику, что и при проведении экстракции. Предел обнаружения можно существенно понизить, если осадок флотируется на поверхности раздела органической и водной фаз. Так, пределы обнаружения Ni^{2+} по реакции с диметилглиоксимом составляют при обнаружении его в пробирке – 1,4 мкг; капельной реакцией – 0,16 мкг; флотацией на границе раздела фаз вода – диэтиловый эфир или вода – изоамиловый спирт – 0,002 мкг.

Каталитические реакции

Каталитические реакции проводят обычно в пробирках, наблюдая резкое увеличение скорости протекания реакции в присутствии обнаруживаемого иона. Например, окисление тиосульфат-ионов ионами железа (II) ускоряется в присутствии ионов меди. Время обесцвечивания тиоцианата железа тиосульфатом натрия в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди – 0,02 мкг.

Люминесцентные реакции

Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или на фильтровальной бумаге, реже в пробирках. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (флуоресценция или фосфоресценция) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого компонента, природы растворителя, температуры. При выполнении люминесцентных реакций (особенно с органическими реагентами) необходимо проводить *контрольный опыт*. Для этого рядом с каплей раствора анализируемого вещества наносят каплю контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Техника нанесения на бумагу каплю исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете. Например, в нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия – 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HCl наблюдают светло-зеленую флуоресценцию. Часто люминесцентные капельные реакции (например, при обнаружении висмута (III), сурьмы (III), свинца (II), меди (II)) проводят при низкой температуре. Для проведения люминесцентных реакций необходимы жидкий азот и относительно толстая фильтровальная бумага, хорошо впитывающая влагу. Пинцетом осторожно погружают бумагу с исследуемой каплей в сосуд Дьюара с жидким азотом на 20 – 30 с (до прекращения кипения азота). Вынимают бумагу и сразу рассматривают её в ультрафиолетовом свете.

Реакции на сорбентах

Поверхность исходного анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, окрашена в желтый цвет. При нанесении на поверхность капли раствора, содержащего ионы германия, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Реакция специфична, предел обнаружения германия составляет 0,003 мкг.

Твердофазные реакции путём растирания порошков

Несколько крупинок анализируемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в исследуемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Например, при растирании небольшого количества порошка минерала, содержащего $Fe(III)$, с крупинками реактива NH_4SCN вследствие образования комплексной соли состава $(NH_4)_mFe(SCN)_n$ смесь приобретает красно-бурую окраску. Если реакция при растирании твердых веществ идет с участием воды, то часто достаточно адсорбированной из воздуха или кристаллизационной воды, содержащейся в соединениях. Проведение аналитических реакций способом растирания порошков выполняют, в основном, в полевых условиях для качественного анализа руд и минералов.

2.1.4 Стадии качественного анализа химическим методом

На практике качественный химический анализ пробы вещества – довольно сложная задача, и ответ на вопрос: из каких элементов, ионов, молекул состоит данное вещество – может быть дан только на основании результатов совокупности физических и химических методов анализа. Однако определенная информация может быть получена путём проведения качественных химических реакций. В этом случае химический анализ будет состоять из следующих стадий.

1. Постановка задачи. При постановке задачи для качественного анализа следует исходить из того, что не бывает «анализа вообще», а всегда для каждого конкретного случая ставится сугубо конкретная задача, даже если это – максимально полный качественный анализ. Некоторые наиболее типичные задачи качественного химического анализа могут быть сформулированы так:

- поиск ограниченного числа компонентов (обычно от одного до шести);
- определение главных компонентов, суммарное содержание которых составляет 80 – 90 %;
- определение сопутствующих компонентов, суммарное содержание которых составляет менее 10 %;
- определение следовых компонентов, содержание которых составляет менее 10 – 2 %;
- определение неорганических компонентов (элементный анализ, функциональный (катионы, анионы) анализ);
- определение органических компонентов (элементный, функциональный, молекулярный анализ).

2. Выбор схемы анализа. В зависимости от поставленной задачи выбирается подходящий способ полного качественного анализа, его особенности и приемы. Выбор схемы анализа существенно облегчается при наличии исходной информации о происхождении и природе объекта анализа и веществе, из которого он состоит. Знание химического состава вещества однотипных объектов существенно сокращает время анализа состава вещества конкретного объекта. Например, известно, наличие каких анионов в пробах анализируемых веществ горных пород необходимо доказать, чтобы определить тип горной породы, табл. 2.2. Выполнив

этот анализ, могут быть сделаны определенные предположения о том, какие химические элементы необходимо обнаружить в пробах этих веществ.

Таблица 2.2

Химические элементы, присутствующие в некоторых горных породах

Вещество объекта анализа	Главные компоненты
Силикатные породы	Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Mn...
Сульфидные породы	S, As, Sb, Fe, Zn, Pb, Cu, ...
Оксидные породы	Fe, Mn, Si, Al, ...
Осадочные карбонатные породы	Ca, Mg, Si, Al, ...

3. Отбор пробы анализируемого вещества.

4. Приготовление лабораторной и аналитической пробы анализируемого вещества. По количеству массы пробы вещества, используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ. В табл. 2.3 приведены диапазоны массы и объема растворов пробы, рекомендуемые ИЮПАК.

Размер пробы определяет характер операций и технику проведения анализа. При этом содержание компонентов может быть самым разным.

Таблица 2.3

Размер пробы для проведения качественной реакции

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	>0,1	10 – 10 ³
Полумикроанализ	0,01 – 0,1	10 ⁻¹ – 10
Микроанализ	<0,01	10 ⁻² – 1
Субмикроанализ	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	<10 ⁻²
Ультрамикроанализ	<10 ⁻⁴	<10 ⁻³

5. Подготовка веществ сравнения и аналитических реагентов;

6. Создание условий для проведения групповых, избирательных и специфических аналитических реакций;

7. Подготовка пробы анализируемого вещества к проведению аналитической реакции – перевод вещества в необходимое агрегатное состояние, устранение мешающего влияния сопутствующих компонентов, концентрирование компонента для снижения предела обнаружения, получение аналитической формы;

8. Проведение аналитической реакции и регистрация аналитического сигнала;

9. Принятие решения о наличии или отсутствии определяемого компонента в пробе анализируемого вещества.

2.1.5 Обнаружение ионов в пробах вещества руд и минералов

Для выбора способа перевода минерала в раствор и составления схемы анализа предварительно определяют тип минерала по его способности растворяться в воде, 2 M HCl и концентрированной HNO_3 . При определении типа минерала руководствуются следующим:

- минерал растворяется в воде – это может быть природная соль;
- минерал растворяется в 2 M HCl с выделением CO_2 – это карбонат;
- минерал растворяется в 2 M HCl , но CO_2 не выделяется – это может быть фосфат или борат;
- минерал растворяется в концентрированной HCl с выделением H_2S – это сульфид;
- минерал растворяется в концентрированной HNO_3 с выделением серы – это сульфид;
- минерал не растворяется в концентрированной HNO_3 – это может быть сульфат (обычно минерал светлого цвета) или сульфид (минерал темный, например, HgS или FeS_2).

Далее подтверждают присутствие ионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , или S^{2-} , проводя специфические для них реакции. Карбонат-ион обнаруживают реакцией с хлоридом бария. Для обнаружения фосфат-иона используют реакцию с молибденовокислым аммонием с образованием молибдофосфата. К тонко растертой пробе прибавляют раствор молибдата аммония в азотной кислоте до прекращения вскипания. Образование желтых крупинок на частичках минерала указывает на присутствие фосфат-иона. Сульфид-ион обнаруживают по реакции образования черного осадка PbS . Для этого фильтровальную бумажку, смоченную раствором соли свинца, держат 1 – 2 мин над пробиркой, в которой растворяют минерал в 2 M HCl . Почернение укажет на присутствие сульфид-иона.

Анализ природных солей. Природные соли кристаллизуются из соляных водоемов и образуют отложения ископаемых и озерных соляных пород. Они представлены главным образом хлоридами и сульфатами, реже нитратами натрия, калия и магния. Состав их может быть простым в случае индивидуальных (арканит K_2SO_4 , галит NaCl , сильвин KCl , тенардит Na_2SO_4 , эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и достаточно сложным в случае двойных (карналлит $\text{KCl MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) или тройных (полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) солей, образующих минералы. Основные примеси – ионы кальция, натрия, железа, SO_4^{2-} -ионы. Анализ соляной породы включает обнаружение главных компонентов минералов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Обнаружение проводят в водной вытяжке из минерала после отделения нерастворимого остатка центрифугированием. Если нерастворимый остаток довольно велик, водную вытяжку не делают, а для перевода минерала в раствор используют 2 M HCl . Хлорид-ион обнаруживают из отдельной пробы, растворив небольшое количество минерала в воде. Ионы кальция обнаруживают по реакции образования $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отделяют кальций, если он присутствует, в виде CaCO_3 с помощью карбоната аммония в присутствии аммиака и хлорида аммония. Затем удаляют NH_4^+ и из отдельных порций раствора сухого остатка в воде обнаруживают Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . При анализе природных солей можно использовать пирохимические реакции. После

обнаружения катионов устанавливают присутствующие группы анионов с помощью групповых реагентов, и выполняют аналитические реакции на ионы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Анализ карбонатов. Наиболее часто встречающиеся в природе карбонаты – кальцит $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и магнезит $MgCO_3$. Эти минералы, особенно смесь кальцита и доломита, образуют мощные залежи карбонатных пород. В качестве примеси они могут содержать SiO_2 и карбонаты Fe , Mn , Zn , Sr . Из других карбонатов известны витерит $BaCO_3$ (содержит примесь $PbSO_4$), церуссит $PbCO_3$, смитсонит $ZnCO_3(Fe, Mn, Mg, Cu, Cd)$, родохрозит $MnCO_3(Fe, Al, Mg)$, анкерит $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$, сидерит $FeCO_3(Pb, Cu, Mn, S)$. Почти все карбонаты легко растворяются в кислотах. Скорость растворения увеличивается при повышении температуры, концентрации кислоты и степени измельчения минерала. Различие в скорости растворения используют для ориентировочного определения молекулярного состава карбонатов: кальцит – легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и CH_3COOH без нагревания; доломит – медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах и CH_3COOH на холоду и легко при нагревании; магнезит – медленно растворяется в минеральных кислотах при нагревании. Труднее растворяются карбонаты, содержащие значительное количество силикатов или сульфидов (например, сидерит). При анализе таких минералов оставшийся после растворения в $2 M HCl$ остаток отбрасывают. В полученном растворе обнаруживают главные и сопутствующие элементы.

Анализ фосфатов. Почти 95% фосфора земной коры связано с кальцием и встречается в природе в виде минерала апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Na, F, Cl)_2$. Кальций может частично замещаться на Mn , $Fe(II)$, Mg . Реже, чем апатит, встречается вивианит $Fe_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и продукт его окисления – керченит $(FeOH)_2 \cdot (Mn, Ca, Mg)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Пробу анализируемого фосфата растворяют в $2 M HCl$ при нагревании. Нерастворившийся остаток (силикаты) отбрасывают. Установив с помощью специфических реакций, какой из главных компонентов – элемент Ca или Fe присутствует, приступают к обнаружению сопутствующих компонентов, т. е. элементов Mn , Fe и Mg , если анализируемый минерал – апатит, и элементов Mn , Ca и Mg , если минерал – вивианит или керченит.

Анализ сульфидов. Природные сульфиды, как правило, имеют характерную окраску: киноварь HgS – ярко-красную, галенит PbS – от светло-стальной до черной с металлическим блеском, сфалерит ZnS (Fe, Mn, Cd) – чаще всего черную, халькопирит $CuFeS_2$ (Mn, Sb, As) – латунно-желтую, пирит FeS_2 – золотистую, арсенопирит $FeAsS_2$ (Co, Ni) – оловянно-белую, халькозин Cu_2S (Ag, Fe) – свинцово-серую, ковеллин CuS (Fe, Ag) – индигово-синюю. Содержание указанных в скобках примесей может колебаться от 1 до 9%. Сульфиды относятся к наиболее труднорастворимым соединениям, поэтому их растворяют в концентрированных кислотах при нагревании. В концентрированной HCl сравнительно легко растворяется сфалерит. Для растворения большинства сульфидов применяют HNO_3 , а для наиболее труднорастворимых (киноварь) – царскую водку – смесь концентрированных HCl и HNO_3 .

Анализ сульфатов. В природе кроме сульфатов щелочных металлов (см. природные соли) встречаются барит $BaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, целестин $SrSO_4$ и мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. За исключением мелантерита все эти минералы трудно растворяются в кислотах. Природные сульфаты можно перевести в карбонаты длительным кипячением с раствором Na_2CO_3 или сплавлением с Na_2CO_3 . Плав выщелачивают водой. Не растворившийся в воде остаток отделяют

центрифугированием, промывают 2%-ным раствором Na_2CO_3 и 2 – 3 раза водой. В центрифугате после отделения твёрдого остатка обнаруживают присутствие сульфат-иона. Осадок карбонатов растворяют в 2M CH_3COOH при нагревании и в полученном растворе обнаруживают Ca(II), Ba(II) или Sr(II).

Руды марганца. Основными минералами марганцевых руд являются пиролюзит MnO_2 (черный), гаусманит Mn_3O_4 (черный), родонит $(Mn,Ca)SiO_3$ (черный), родохрозит $MnCO_3$ (розовый). Всегда присутствуют также SiO_2 , оксиды Fe , Al , карбонаты и силикаты Ca , Mg и иногда барит $BaSO_4$. Указанные минералы и оксиды Mn растворяются в концентрированной HCl , при этом марганец переходит в низшую степень окисления и выделяется хлор. Соляная кислота легко растворяет также оксиды Fe и карбонаты элементов – примесей. Если после действия концентрированной HCl твёрдый остаток не велик, то его отбрасывают и анализируют полученный раствор. Если же осталось много темного осадка, его отфильтровывают и после промывания сплавляют с Na_2CO_3 . Плав разлагают разбавленной HCl , выпаривают для выделения $SiO_2 \cdot nH_2O$, отфильтровывают осадок и фильтрат присоединяют к основному солянокислому раствору. В этом растворе дробным способом обнаруживают $Fe(III)$, $Ca(II)$ и $Mg(II)$. Солянокислый раствор для обнаружения иона Mn(II) не пригоден, поэтому его несколько раз выпаривают с HNO_3 (1:1) до полного удаления хлора, затем обнаруживают $Mn(II)$.

Руды хрома. Хромовые руды слагаются из хромитов (хромшпинелидов) общей формулы $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$. Они могут содержать (18 – 62) % Cr_2O_3 , (0 – 18) % FeO , (6 – 16) % MgO , (0 – 33) % Al_2O_3 , (2 – 30) % Fe_2O_3 . Хромиты очень трудно растворяются кислотами. Можно использовать H_3PO_4 или смесь $HClO_4$ и H_2SO_4 . Для растворения хромитов используют сплавление с Na_2O_2 и $KNaCO_3$. Растворение хромитов протекает практически полно при нагревании в пламени горелки. В процессе растворения хром полностью окисляется до Cr(VI) и при обработке плава водой отделяется от $Fe(III)$, $Al(III)$ и $Mg(II)$, переходя в раствор. Полученный водный раствор используют для обнаружения $Cr(VI)$. Осадок гидроксидов растворяют в HCl (1:4) и в растворе обнаруживают $Fe(III)$, $Al(III)$ и $Mg(II)$.

Руды титана. Основным минералом этих руд является титаномагнетит, частью твёрдый раствор, частью механическая смесь ильменита $FeO \cdot TiO_2$ и магнетита Fe_3O_4 . Содержание TiO_2 в нём (12 – 14) %, Fe – (45 – 51) %. Могут присутствовать также Al_2O_3 (4,6%), MgO (4 – 5%) и SiO_2 (3 – 9%). Руды и минералы титана плохо растворяются в концентрированных HCl и HNO_3 . Титаномагнетит с высоким содержанием Fe легко растворяется в концентрированной H_2SO_4 , особенно в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. Намного быстрее и легче растворение идет при сплавлении с $K_2S_2O_7$, или с $NaOH + Na_2O_2$. Для растворения руд титана с высоким содержанием SiO_2 используют смесь HF и H_2SO_4 .

Руды железа. Наиболее ценная руда железа содержит безводные оксиды – магнетит Fe_3O_4 (72,4% Fe) и гематит Fe_2O_3 (70% Fe). Основные примеси SiO_2 (до 15%) и TiO_2 . Бурые железняки содержат гидратированные оксиды (~59% Fe). Основными минералами этих руд являются гидрогематит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n < 1$), гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, гидрогетит $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$, лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Основные примеси: SiO_2 (до 10 %), Al_2O_3 (до 7 %) и MgO (до 3%). Руды железа растворяют в HCl (1:1) при нагревании. Скорость растворения растёт с повышением концентрации HCl и температуры. Сопутствующие силикаты, в том числе железосодержащие, легко растворяются в смеси HCl и H_2SO_4 при нагревании до выделения паров SO_2 .

2.2 Химические методы количественного анализа

Любая химическая реакция протекает во времени и не идёт до полного исчерпания исходных компонентов. Химическая реакция идет до тех пор, пока концентрация всех участвующих в ней компонентов не перестанет меняться, т.е. пока система не достигнет равновесия. Вначале концентрация продукта реакции линейно меняется во времени, затем изменение становится все более медленным, и, наконец, её значение выходит на горизонталь – система достигает равновесия. В этом состоянии концентрация некоторых компонентов может быть очень мала, но все же она не будет равна нулю. Реакция не прекращается, просто скорость прямой реакции (*реагенты* → *продукты*) становится равной скорости обратной (*продукты* → *реагенты*), при этом происходит быстрое взаимное превращение реагентов и продуктов реакции, так что никакого суммарного изменения концентраций нет.

Гравиметрические и титриметрические методы количественного химического анализа, основанные на проведении химической реакции, применимы к химическим системам, находящимся в равновесном состоянии.

2.2.1 Гравиметрические методы

В гравиметрии определяемый компонент, находящийся в растворе анализируемого вещества, переводят отгонкой или осаждением в химически чистое вещество, состоящее не менее чем на 99,9 % из основного компонента в виде элемента или в виде химического соединения (окисла или соли) с точно известным постоянным химическим составом, молярная масса которого известна и это вещество можно легко выделить и взвесить. Взвешиваемое вещество носит название гравиметрической формы.

Массу определяемого компонента в пробе анализируемого вещества рассчитывают исходя из измеренной массы гравиметрической формы, молярной массы определяемого компонента, молярной массы гравиметрической формы и уравнения реакции, связывающей этот определяемый компонент с гравиметрической формой на основе закона постоянства химического состава и закона сохранения массы элементов при химических взаимодействиях.

Точность гравиметрических методов анализа определяется погрешностью измерения массы и полнотой образования и выделения чистого вещества продукта реакции.

Анализ пробы вещества методами гравиметрии – это продолжительная процедура, поскольку перевод определяемого компонента из анализируемого вещества в гравиметрическую форму требуют времени, как при использовании способа отгонки, так и способа осаждения. Кроме того, необходимо убедиться в том, что гравиметрическая форма – это вещество строго определенного постоянного химического состава, содержащее не более 0.1 % примесей. Это условие позволяет при расчетах использовать величину молярной массы выделенного продукта реакции.

Отгонкой определяют, например, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, если кристаллогидрат при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды. Содержание воды определяют по уменьшению массы анализируемого вещества после термической обработки.

Отгонкой также анализируют карбонатные породы для определения в них содержания карбонатов. Для этого пробу карбонатной породы обрабатывают раствором HCl , массу выделившегося углекислого газа измеряют по увеличению массы поглотителя газообразного продукта реакции.

Большинство же химических анализов с использованием метода гравиметрии основано на проведении реакции осаждения определяемого компонента с реагентом-осадителем с образованием и выделением из раствора (как правило, водного) продукта реакции в виде твердого нерастворимого вещества – осадка. Анализ в этом варианте гравиметрического метода состоит из ряда последовательных действий, которые могут быть сгруппированы в этапы:

Этап I. Отбор проб

- отбор рабочих проб твёрдого вещества для анализа;

Этап II. Получение представительной пробы анализируемого вещества

- получение представительной лабораторной пробы анализируемого вещества механической разделкой рабочих проб дроблением, измельчением, истиранием, сокращением;
- расчет массы навески аналитической пробы анализируемого вещества, сокращение лабораторной пробы и взятие навески аналитической пробы анализируемого вещества; Величина массы навески анализируемого вещества зависит от массовой доли определяемого в нём компонента, массы осаждаемой и гравиметрической форм, погрешности весов и содержания определяемого компонента в гравиметрической форме;

Этап III. Подготовка пробы анализируемого вещества к измерениям

- растворение аналитической пробы анализируемого вещества;
- разделение, отделение, маскирование мешающих определению сопутствующих компонентов;
- расчет количества реагента-осадителя и приготовление раствора реагента-осадителя;
- проведение химической реакции определяемого компонента с реагентом-осадителем;
- получение осаждаемой не изменяющейся во времени химической формы (форма осаждения) определяемого компонента;
- расчет возможной потери осадка при промывании и расчет объема промывной жидкости;
- фильтрование и промывание осадка;
- высушивание или прокаливание до получения постоянной массы осадка (гравиметрической формы);

Этап IV. Измерение аналитического сигнала

- взвешивание гравиметрической формы определяемого компонента;

Этап V. Обработка результатов прямых измерений

- расчет результата анализа
- оценка точности результата анализа.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают, называется *формой осаждения*. На полноту осаждения и свойства осадка влияют количество добавленного реагента-осадителя, температура, концентрация посторонних ионов.

Осадки малорастворимых соединений могут быть аморфной ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и т. п.), легкой кристаллической ($CaCO_3$ и т. п.), тяжелой кристаллической ($BaSO_4$ и т. п.), очень тяжелой кристаллической ($PbSO_4$, $AgCl$ и т. п.) структуры. Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков различны. Полученный осадок должен быть чистым и легкофильтруемым (крупнокристаллическим, если осадок кристаллический, и хорошо коагулированным, если он аморфный).

Кристаллические осадки получают из горячих разбавленных растворов, приливая реагент-осадитель медленно, небольшими порциями при постоянном перемешивании. Затем осадок настаивается, при этом происходит рост кристаллов. После настаивания осадок фильтруют через беззольный бумажный или пористый стеклянный фильтры и промывают подходящей промывной жидкостью для удаления примесей из осадка.

Образование осадков сопровождается процессами адсорбции, окклюзии и другими, вызывающими загрязнение осадков. Чтобы свести к минимуму загрязнение кристаллического осадка, осаждение проводят так, чтобы получались крупные кристаллы, у которых меньше общая поверхность, следовательно, меньше адсорбированных на ней примесей. Адсорбция примесей уменьшается при повышении температуры раствора, понижении концентрации реагента-осадителя и наличии других электролитов.

Аморфные осадки получают из горячих неразбавленных растворов, быстро приливая концентрированный реагент-осадитель при перемешивании. Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляют электролит (обычно соли аммония), вызывающий коагуляцию. Аморфный осадок немедленно фильтруют и промывают, так как он склонен к пептизации, образованию коллоидных растворов и к повышенной адсорбирующей способности.

Принято считать осаждение практически полным, т. е. на 00,9 %, если масса осаждаемой формы, остающейся в растворе, не превышает погрешность взвешивания ($1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$), или если концентрация оставшегося не осажденным иона в растворе не превышает $10^{-6} \text{ моль/дм}^3$. Поэтому осадок (чаще всего соль) должен обладать как можно меньшей растворимостью. Растворимость соли определяется величиной константы равновесия реакции растворения, в которой образуются ионы. Растворимость соли в присутствии избытка одного из ионов, входящих в ее состав, снижается.

Количественное осаждение обычно осуществляют, добавляя к раствору с определяемым компонентом стехиометрический избыток реагента-осадителя. Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать 2 ... 3-кратный избыток, в случае же нелетучего осадителя ограничиваются введением 50 %-ого избытка.

Гравиметрические методы не селективны, поэтому дополнительное время уходит на подбор условий (например, pH), переосаждение и т.п. Чем сложнее по составу проба анализируемого вещества, тем более вероятны завышение массы определяемого компонента, связанное с соосаждением примесей, или её занижение, обусловленное потерей массы на стадии выделения вещества гравиметрической формы.

Для разных определяемых компонентов в различных анализируемых веществах применяют разные осаждающие реагенты. Например, для определения Ag^+ -ионов используют раствор реагента, содержащего Cl^- ионы (из KCl или $NaCl$); для определения Al^{3+} ионов – раствор реагента 8-гидроксихинолина; для

определения Ca^{2+} ионов – раствор реагента, содержащего $C_2O_4^{2-}$ ионы (из $Na_2C_2O_4$) или CO_3^{2-} ионы (из Na_2CO_3); для определения Ni^{2+} ионов – раствор реагента диметилглиоксима; для определения галогенид-ионов – раствор реагента, содержащий Ag^+ ионы (из $AgNO_3$); для определения SO_4^{2-} ионов раствор реагента, содержащий Ba^{2+} ионы (из $BaCl_2$).

Образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием. Промытые осадки (кристаллическую или аморфную осаждаемую форму) далее переводят в гравиметрическую форму высушиванием осадка до постоянной массы на фильтре с пористым дном, либо прокаливанием осадка до постоянной массы в фарфоровом тигле (или тигле из другого материала, если это оговорено в методике анализа), и измеряют её массу.

Главное требование, предъявляемое к гравиметрической форме – соответствие химического состава на 99.9 % химической формуле и сохранность этого состава при изменении условий в процессе её получения и измерения массы. Это есть условие для отнесения полученного вещества к категории вещества сравнения, то есть эталона числа частиц определяемых элементов.

Масса гравиметрической формы должна быть более 0.1 г, что определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой стороны, оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность обычных аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Оптимальная масса осаждаемой формы в зависимости от структуры осадка может колебаться в интервале от 0,07 до 0.5 г.

Гравиметрическая форма по химическому составу может отличаться от формы осаждения, но может и совпадать с ней.

Зная массу гравиметрической формы, вычисляют содержание определяемого компонента. Если, например, при определении магния получили гравиметрическую форму $Mg_2P_2O_7$ массой $m (Mg_2P_2O_7)$, то результат химического анализа пробы вещества с массой навески m (вещ) может быть рассчитан (%) из пропорции

$$\begin{aligned} M (Mg_2P_2O_7) &\rightarrow 2 M (Mg) \\ m (Mg_2P_2O_7) &\rightarrow m (Mg) \\ m (Mg) &= [2 M (Mg) / M (Mg_2P_2O_7)] \cdot m (Mg_2P_2O_7) = F m (Mg_2P_2O_7) \end{aligned}$$

где $M (Mg)$ и $M (Mg_2P_2O_7)$ – молярные массы Mg и $Mg_2P_2O_7$ соответственно. $F = 2 M (Mg) / M (Mg_2P_2O_7)$ – гравиметрический фактор, по своей сути это отношение молярных масс определяемого компонента и его гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов.

Числовые значения F приводятся в справочниках по аналитической химии.

Зная массу магния, можно рассчитать его содержание в пробе анализируемого вещества

$$\omega (Mg) = [m (Mg) / m (вещ)] \cdot 100 (\%),$$

Вследствие низкой селективности и высокого предела определения гравиметрию применяют при анализе больших навесок (макроанализ) анализируемого вещества для определения главных компонентов.

2.2.2 Титриметрические методы химического анализа

2.2.2.1 Закон эквивалентов, эквивалент, фактор эквивалентности

Количественные соотношения для проведения титриметрического анализа были получены в конце 18-го века Рихтером и начале 19-го Волластоном. Ими было введено понятие эквивалента – условной химической структурной единицы. Сформулированный ими закон эквивалентов гласит, что все вещества (компоненты, согласно ГОСТ 52361-2005) реагируют между собой в эквивалентных количествах. Сегодня этот закон интерпретируется в смысле, что стехиометрию химической реакции можно представить в частицах-эквивалентах так, что окажется, что условные частицы – эквиваленты реагируют в мольном соотношении как 1:1. В этом случае, используя закон эквивалентов, можно определять количество компонента и его массу путём измерения объёмов растворов реагирующих компонентов.

Химические реакции, применяемые в титриметрическом анализе, протекают в растворе. По типу реакции их можно классифицировать как реакции *нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения.*

Выбор подходящей химической реакции определяется, в первую очередь, химическими свойствами определяемого компонента. Например, для определения содержания ионов железа, меди, свинца можно использовать реакции окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения; для определения ионов кальция, магния – реакции комплексообразования и осаждения; для определения гидроксил-ионов и карбонат-ионов – реакции нейтрализации.

Выбранная реакция должна удовлетворять следующим требованиям:

- Реакция между компонентами *A* и *B* должна быть стехиометрической, то есть в процессе реакции между взаимодействующими компонентами должно сохраняться строго определенное соотношение, подчиняющееся закону сохранения числа частиц химического элемента.
- Концентрация добавляемого реагента *B*, который в титриметрических методах называют титрантом, должна быть точно известна. Реагент *B* выполняет роль эталона количества частиц.
- При титровании (добавлении титранта к анализируемому раствору по каплям) не должны протекать побочные реакции, делающие точное вычисление результатов анализа невозможным.
- Реакция должна протекать количественно. Для получения правильных результатов анализа полнота реакции в момент добавления эквивалентного количества титранта должна составлять не менее 99,9 %, то есть реакция должна быть необратимой.
- Реакция должна протекать с достаточной скоростью, чтобы титрование можно было провести быстро для уменьшения погрешности результата анализа за счет снижения влияния внешних и внутренних факторов.
- Должна иметься возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности (момент достижения равенства количества участвующих частиц – эквивалентов компонента *A* и *B*), для того, чтобы измерить эквивалентный объём титранта.

Как было рассмотрено в 1.9.1.2, реакцию, протекающую между компонентами A и B стехиометрично и до конца, можно записать в общем виде:



где A – определяемый компонент, B – реагент, C и D – продукты химической реакции.

То, что компоненты A и B прореагировали в эквивалентных количествах, может быть записано через равенство количества частиц эквивалентов компонентов ($n_э$) как

$$n_э(A) = n_э(B) = n_э(C) = n_э(D), \quad [\text{моль}],$$

Непосредственно количество эквивалентов компонента A – $n_э(A)$, участвующего в какой-либо реакции в соответствии с её стехиометрией, измерено быть не может из-за отсутствия единого эталона количества частиц компонента.

В титриметрических методах анализа могут быть измерены объёмы растворов реагирующих компонентов – анализируемого, содержащего компонент A и титранта, содержащего компонент B , выполняющего роль эталона числа частиц.

Поэтому для практического использования используют запись закона эквивалентов через измеряемые величины – через объёмы растворов компонентов, участвующих в конкретной реакции:

$$C_{M_э}(A) V(A)_{\text{тит}} = C_{M_э}(B) V(B)_э$$

отсюда

$$C_{M_э}(A) = C_{M_э}(B) V(B)_э / V(A)_{\text{тит}};$$

где $C_{M_э}(A)$ – молярная концентрация эквивалентов определяемого компонента A , моль/дм³; $C_{M_э}(B)$ – молярная концентрация эквивалентов компонента B , моль/дм³ титранта, выполняющего роль рабочего эталона числа частиц, который готовится по специальной процедуре при проведении химического анализа методом титриметрии (см. 1.9.1.3); $V(B)_э$ – эквивалентный объём титранта B , затраченный на реакцию с определяемым компонентом и измеренный бюреткой, см³, (аналитический сигнал); $V(A)_{\text{тит}}$ – объём раствора, содержащего определяемый компонент A , отмеренный мерной пипеткой, см³.

Зная молярную концентрацию эквивалентов определяемого компонента A , $C_{M_э}(A)$, можно рассчитать его массовую концентрацию $C_m(A)$:

$$C_{M_э}(A) = n_э(A) / V_{\text{м.к}} = m(A) / (M_э(A) V_{\text{м.к}}) = C_m(A) / M_э(A), \text{ моль/дм}^3;$$

отсюда

$$C_m(A) = C_{M_э}(A) M_э(A), \text{ г/дм}^3$$

где $M_э(A)$ – молярная масса эквивалентов компонента A , г/моль

Молярная масса эквивалентов компонента A связана с его молярной массой $M(A)$ соотношением

$$M_э(A) = f_{э\text{кв}}(A) M(A),$$

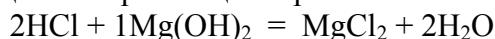
где $f_{э\text{кв}}(A)$ – фактор эквивалентности компонента A , безразмерная величина, зависящий от типа применяемой химической реакции.

Фактор эквивалентности участника реакции находится для реакций нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения находится по следующим правилам.

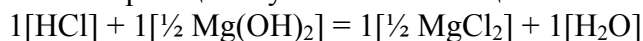
Уравнение применяемой химической реакции представляют в таком виде, чтобы стехиометрический коэффициент у однозарядных реагирующих частиц был бы равен единице.

1. Реакция нейтрализации (взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды). Фактор эквивалентности компонента в реакции кислотно-основного взаимодействия – это пересчитанный стехиометрический коэффициент компонента по отношению к 1 *молью* однозарядных частиц H^+ - или OH^- -ионов, например:

- запись реакции нейтрализации в реальных частицах:

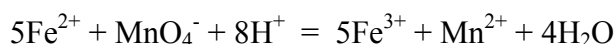


- запись этой же реакции в условных частиц – эквивалентах:

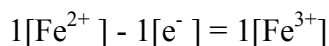


Для данной реакции $f_{эkv}(HCl) = 1$; $f_{эkv}(Mg(OH)_2) = 1/2$

2. Реакция окисления – восстановления (взаимодействие окислителя и восстановителя путём обмена электронами с образованием более слабых восстановителя и окислителя). В этом случае реакция окисления – восстановления записывается в электронно-ионном виде, и фактор эквивалентности находят из полуреакций отдельно для окислителя и восстановителя. Фактор эквивалентности компонента в реакции окисления – восстановления – это пересчитанный стехиометрический коэффициент компонента по отношению к 1 *молью* однозарядных частиц – электронов, например:

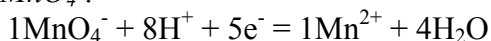


- запись реакции окисления – восстановления для реальных и совпадающими с ними условных частиц – эквивалентов восстановителя Fe^{2+} :

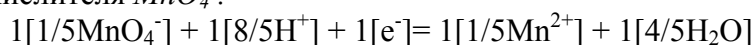


Для данной реакции $f_{эkv}(e^-) = 1$; $f_{эkv}(Fe^{2+}) = 1$;

- запись реакции окисления – восстановления для реальных частиц окислителя MnO_4^- :



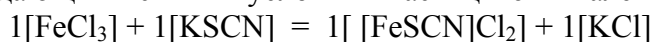
- запись этой же реакции для условных частиц – эквивалентов окислителя MnO_4^- :



Для данной реакции $f_{эkv}(e^-) = 1$; $f_{эkv}(MnO_4^-) = f_{эkv}(KMnO_4) = 1/5$;

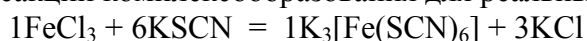
3. *Реакция комплексообразования* (взаимодействие комплексообразователя и лиганда с образованием прочного комплексного соединения). Фактор эквивалентности компонента в реакции комплексообразования – это пересчетный стехиометрический коэффициент компонента по отношению к 1 *молю* однозарядных частиц комплексообразователя или лиганда, например:

- запись реакции комплексообразования для реальных частиц и совпадающими с ними условных частиц – эквивалентов:

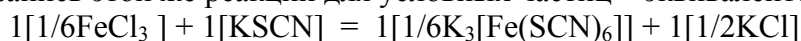


Для данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{KSCN}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{Fe}^{3+}) = 1$;

- запись реакции комплексообразования для реальных частиц:



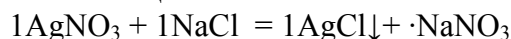
- запись этой же реакции для условных частиц – эквивалентов:



Для данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{KSCN}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{Fe}^{3+}) = 1/6$;

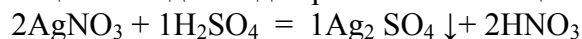
4. *Реакция осаждения* (взаимодействие осаждаемого компонента и компонента-осадителя с образованием малорастворимого соединения). Фактор эквивалентности компонента в реакции осаждения – это пересчетный стехиометрический коэффициент компонента по отношению к 1 *молю* однозарядных частиц осаждаемого компонента или компонента-осадителя, например:

- запись реакции осаждения для реальных частиц и совпадающими с ними условных частиц – эквивалентов:

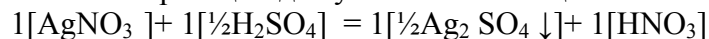


Для данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{NaCl}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{NaCl}) = 1$;

- запись реакции осаждения для реальных частиц:

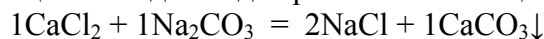


- запись этой же реакции для условных частиц – эквивалентов:

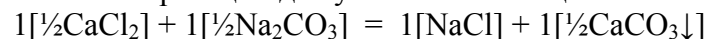


Для данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$;

- запись реакции осаждения для реальных частиц:



- запись этой же реакции для условных частиц – эквивалентов:



Для данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{NaCl}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{CaCl}_2) = 1/2$; $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

Таким образом, эквивалентом называется такая часть атома, иона или молекулы, которая химически равноценна (эквивалентна) однозарядной частице, либо условно реагирующей, либо условно образующейся в результате химической реакции. Однозарядной частицей – эквивалентом может служить один ион водорода или один гидроксил-ион в данной кислотно-основной реакции или один электрон в данной окислительно-восстановительной реакции или один однозарядный ион в реакциях комплексообразования и в реакциях осаждения.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(A)$ – это число, показывающее, какая часть частицы компонента A химически равноценна (эквивалентна) одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции, или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции, или одному однозарядному иону в реакциях комплексообразования и реакциях осаждения.

2.2.2.2 Фиксация конца реакции – точки эквивалентности и измерение эквивалентного объема раствора титранта

Анализируемый раствор компонента A помещают в коническую колбу. Стандартный раствор титранта компонента B добавляют в анализируемый раствор по каплям из бюретки. Эта операция называется *титрованием*.

Титрование можно проводить двумя способами:

- *титрование отдельной навески*. В этом способе точно измеренную массу навески пробы анализируемого вещества, содержащего определяемый компонент A , переносят в колбу для титрования и растворяют в произвольном объеме растворителя.

- *титрование аликвоты*. Аликвотой называют часть находившегося в мерной колбе раствора анализируемого вещества, $V(A)_{\text{МК}}$, отмеренного мерной пипеткой, $V(A)_{\text{ал}}$. Раствор анализируемого вещества готовят путём растворения в мерной колбе точно измеренной массы навески пробы анализируемого вещества. В аликвоте содержится точная часть массы навески анализируемого вещества, равная отношению $V(A)_{\text{ал}} / V(A)_{\text{МК}}$. В этом способе аликвоту анализируемого раствора количественно переносят мерной пипеткой в коническую колбу для титрования.

Когда будет израсходовано количество частиц титранта B , эквивалентное количеству частиц титруемого компонента A , реакция закончится. Этот момент называется *точкой эквивалентности* (т. экв.). Именно в этот момент необходимо измерить затраченный на реакцию объём титранта, который носит название эквивалентного объёма титранта $V_{\text{э}}(B)$.

Необходимым условием определения содержания определяемого компонента в анализируемом растворе методом титриметрии является возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности для того, чтобы измерить эквивалентный объём титранта $V_{\text{э}}(B)$. На практике фиксируют конечную точку титрования, она не совпадает с точкой эквивалентности по ряду причин. Обычно полагают, что разность объемов в точке эквивалентности и в конечной точке титрования будет мала, но все же она существует благодаря неадекватности изменения химического или физического свойства и нашей способности наблюдать его; в результате возникает ошибка титрования или методическая погрешность метода титриметрии.

Например, можно зафиксировать глазами конец реакции по изменению цвета анализируемого раствора за счет изменения окраски добавленного в него вспомогательного вещества – индикатора, но это произойдет при недоливании или переливании одной капли титранта объемом примерно $0,05 \text{ см}^3$.

В качестве индикаторов используются:

- специфические вещества, способные давать с одним из реагирующих компонентов легко заметную цветную реакцию. Их называют специфическими индикаторами, например, крахмал – специфический индикатор на молекулы йода (I_2) в методе иодометрии;
- вещества, окраска которых зависит от физико-химических или физических свойств раствора. Например, кислотно-основной индикатор фенолфталеин, окраска которого в растворе зависит от pH среды, изменяет свою окраску в щелочном растворе при изменении pH от 8 до 10 от бесцветной до малиновой.

Индикаторы второго типа подбирают на основе построения расчетных кривых титрования по изменяющемуся свойству раствора в зависимости от количества добавляемого титранта. Количественные соотношения для расчетов кривой титрования в зависимости от применяемого типа химической реакции получены в физической химии как результат теоретического изучения равновесия в растворах электролитов на основе закона действующих масс. Кривую титрования строят в координатах «Свойство раствора – количество добавляемого титранта». Резкое изменение хода кривой титрования (область скачка) соответствует концу химической реакции между компонентами и позволяет подобрать необходимый индикатор для проведения анализа.

Существуют и безиндикаторные способы фиксирования конечной точки титрования. Например, в методе перманганатометрии при добавлении одной лишней капли окрашенного в фиолетовый цвет титранта KMnO_4 бесцветный раствор анализируемого вещества окрасится в слабо розовый цвет.

В описанных выше способах фиксирования конечной точки титрования эквивалентный объем титранта измеряют по шкале бюретки, из которой его по каплям добавляют к раствору анализируемого вещества.

К безиндикаторным способам титрования относится и инструментальный способ, основанный на графическом построении кривой титрования по измеренным значениям изменяющегося физического свойства анализируемого раствора (электропроводности, светопропускания, потенциала индикаторного электрода и др.) при добавлении к нему по каплям титранта.

Физические свойства измеряются с помощью соответствующих средств измерения: кондуктометра, фотоколориметра, pH -метра и др. Виды кривых титрования весьма многообразны, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с концентрацией определяемого компонента, или с эквивалентным ему количеством титранта или продукта реакции. Точка резкого изменения хода кривой титрования соответствует конечной точке титрования, следовательно, и эквивалентному объему титранта. В инструментальных вариантах метода титриметрии эквивалентный объем титранта находится графическим способом из кривой титрования. Название метода отражает химический способ сравнения с эталоном (титриметрия) и измеряемое физическое свойство

(потенциометрия, амперометрия, фотоколориметрия и др.), например, метод потенциометрического титрования, метод фотоколориметрического титрования.

2.2.2.3 Приготовление стандартного и стандартизованного раствора вещества сравнения – титранта

Молярная концентрация эквивалентов компонента B (титранта) – $C_{Mэ}(B)$, должна быть известна с наивысшей точностью. Для этого готовят стандартный раствор титранта B по навеске вещества сравнения, содержащего точно известное количество частиц компонента B по процедуре, описанной в 1.9.1.3.

Если невозможно приготовить стандартный раствор титранта из-за неустойчивости вещества сравнения при хранении, или неустойчивости приготовленного стандартного раствора при хранении, то готовят *стандартизованный раствор* титранта B . В этом случае точную концентрацию титранта B устанавливают по стандартному раствору другого подходящего компонента T , $C_{Mэ}(T)$, методом титриметрии по реакции:



Стандартный раствор компонента T готовят по навеске вещества сравнения, содержащее точно известное количество компонента T по процедуре, описанной в 1.9.1.3.

Проводят титрование раствора, содержащего компонент T , измеряют эквивалентный объём раствора титранта B . Используя закон эквивалентов, рассчитывают $C_{Mэ}(B)$ молярную концентрацию эквивалентов компонента B , $C_{Mэ}(B)$:

$$C_{Mэ}(T) V(T)_{ал} = C_{Mэ}(B) Vэ(B),$$

отсюда $C_{Mэ}(B) = C_{Mэ}(T) V(T)_{ал} / Vэ(B),$

где $V(T)_{ал}$ – объём аликвоты стандартного раствора компонента T .

У стандартизованного раствора титранта точность расчетного значения концентрации компонента ниже, чем у стандартного раствора за счёт увеличения числа измерительных операций при титровании. Если точность расчетного значения концентрации компонента для стандартного раствора зависит от погрешности аналитических весов, погрешности мерной колбы и субъективной погрешности оператора, то для стандартизованного раствора она будет зависеть от погрешностей аналитических весов, мерной колбы, мерной пипетки и бюретки, субъективной погрешности и методической погрешности фиксирования токи эквивалентности.

2.2.2.4 Расчет содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества

Расчета содержания компонента A в пробе анализируемого вещества проводят на основе закона эквивалентов ($nэ(A) = nэ(B)$), который через концентрацию стандартного или стандартизованного раствора титранта и измеряемую величину – эквивалентный объём титранта, – может быть записан следующим образом:

При титровании отдельной навески

$$m(A) / Mэ(A) = C_{Mэ}(B) \cdot Vэ(B) / 1000,$$

отсюда

$$m(A) = C_{Mэ}(B) \cdot Vэ(B) \cdot Mэ(A) / 1000;$$

где $C_{Mэ}(A)$ и $C_{Mэ}(B)$ – молярная концентрация эквивалентов компонента A и B соответственно, $\text{моль}/\text{дм}^3$; $V_э(B)$ – эквивалентный объем титранта B , измеренный по бюретке, см^3 ; $M_э(A)$ – молярная масса эквивалентов определяемого компонента.

При титровании аликвоты в формулу для расчета массы компонента A вводится коэффициент разбавления – отношение объема мерной колбы $V(A)_{\text{МК}}$, в которой приготовлен раствор анализируемого вещества, к объему аликвотной части раствора $V(A)_{\text{ал}}$, отмеренного для анализа мерной пипеткой, см^3 .

$$m(A) = C_{Mэ}(B) \cdot V_э(B) \cdot M_э(A) \cdot V(A)_{\text{МК}} / V(A)_{\text{ал}}$$

Результат химического анализа пробы вещества объекта анализа может быть далее представлен как

- массовая доля $\omega(A)$ компонента A :

$$\omega(A) = [m(A) / m(\text{вещ})] \cdot 100 (\%),$$

где $m(\text{вещ})$ – масса навески пробы анализируемого вещества;

- либо как массовая концентрация компонента A :

$$C_m(A) = m(A) / V(A)_{\text{МК}}$$

где $V(A)_{\text{МК}}$ – объем мерной колбы, в которой приготовлен раствор анализируемого вещества, дм^3 ; см^3 .

2.2.2.5 Классификация титриметрических методов анализа

Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода, на четыре больших группы. Из этих групп выделяют частные методы, связанные с применением того или иного титранта (табл.2.4).

Таблица 2.4

Классификация титриметрических методов анализа

Тип взаимодействия (реакция)	Общее название метода	Титрант	Частное название метода по названию титранта
Кислотно-основное взаимодействие (реакция нейтрализации)	Кислотно-основная титриметрия	Сильная кислота (HCl, H ₂ SO ₄) Сильное основание (KOH, NaOH)	Ацидиметрия Алкалиметрия
Окислительно-восстановительное взаимодействие (реакция окисления-восстановления)	Редоксиметрия (синонимы: оксидиметрия, окислительно-восстановительная титриметрия)	KMnO ₄ I ₂ или Na ₂ S ₂ O ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ NH ₄ VO ₃ (NH ₄) ₂ [Ce(SO ₄) ₃] TiCl ₃ или Ti ₂ (SO ₄) ₃ и др.	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Ванадатометрия Цериметрия Титанометрия и др.
Взаимодействие с образованием малорастворимых соединений (реакция осаждения)	Осадительная титриметрия	AgNO ₃ Hg ₂ (NO ₃) ₂ NH ₄ SCN и др.	Аргентометрия Меркурометрия Тиоцианометрия или роданометрия и др.
Взаимодействие с образованием комплексных соединений (реакция комплексообразования)	Комплексонометрия	NaF KCN Динатриевая соль этилендиамина-тетрауксусной кислоты (Трилон Б)	Фторометрия Цианометрия Комплексонометрия

2.3 Применение химических методов в химическом анализе вещества геологических объектов

Геологические объекты химического анализа проб вещества гравиметрическими и титриметрическими методами – горные породы, руды, минералы.

Определяемые компоненты – элементы и ионы, в том числе методами гравиметрии – *Be, Ca, Mg, C, Si, S, Cl, Ni, Al, Ba, Hg, W, Th*, сумма РЗЭ, сумма *Nb+Ta, SO₄²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻*; методами титриметрии – *B, P, S, Ca, Mg, Al, Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Pb, Cd, Cu, Sn, Zn, As, Sb, Ag, Hg, W, Ti, Th, U, SO₄²⁻, CO₃²⁻*.

Виды химического анализа, выполняемые с помощью методов гравиметрии и титриметрии:

- анализ вещества, находящегося в жидком агрегатном состоянии, поэтому на стадии подготовки пробы твёрдое вещество переводят в растворённое состояние подходящим способом;
- количественный элементный и функциональный (ионы разной степени окисления) анализ; на содержание таких соединений как вода, диоксид серы, углекислый газ, йод – количественный молекулярный анализ методом гравиметрии;
- анализ на содержание главных, иногда сопутствующих компонентов;
- макроанализ;
- однокомпонентный анализ;
- деструктивный анализ;
- контактный анализ;
- дискретный анализ;
- не экспрессный анализ, всего за смену можно выполнить анализ от одной до нескольких проб вещества.

Метрологические характеристики методов гравиметрии и титриметрии: диапазон определяемого содержания определяемого компонента от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10$ %; точность методов высокая, относительная воспроизводимость до 0,2 % в гравиметрии и до 1 % в титриметрии.

Основная область применения гравиметрии и титриметрии в геологии – точное определение содержаний главных и сопутствующих полезных и вредных компонентов в полезных ископаемых и в отдельных полезных минералах. Преимуществом химических методов количественного анализа является малая зависимость результатов анализа от химического состава пробы анализируемого вещества. Они незаменимы при установлении химического состава стандартных образцов состава вещества минералов, руд и горных пород, при установлении химического состава неизвестных минералов, а также для определения валового химического состава полезных ископаемых. Эти методы используются также как арбитражные для физических методов химического анализа вещества минерального сырья.

2.4 Лабораторная работа

Химические методы обнаружения ионных форм элементов в пробе вещества руды (минерала)

Цель работы: провести качественный химический анализ пробы вещества Бакчарской железной руды на содержание в нём ионных форм железа и серы, используя аналитические твердофазные реакции, проводимые путём растирания порошков, сопровождающиеся изменением цвета вещества.

Введение

Выполнение лабораторной работы по теме «Химические методы качественного химического анализа. Обнаружение ионных форм элементов в пробе вещества руды (минерала)» способствует углубленному освоению студентами теоретических положений изучаемой дисциплины «Аналитическая химия», изложенных в 1.6 Метод химического анализа, в 1.7 Вещество сравнения, в 1.9.1.1 и в 2.1 Химические методы качественного анализа. При выполнении данной лабораторной работы студенты также получают практические навыки проведения эксперимента в качественном химическом анализе пробы вещества химическим методом, а именно, освоения приемов и способов выявления и наблюдения аналитических эффектов при проведении аналитических реакций и усвоения способов представления и интерпретации результатов проведенных исследований.

В экспериментальной части студенту предлагается освоить технику выполнения аналитических (качественных) реакций способом растирания порошков, используя приёмы дробного обнаружения ионных форм элементов, основанные на применении специфических и избирательных реагентов, без разделения вещества на аналитические группы. Систематический ход анализа пробы неорганического вещества руд и минералов требует затрат значительно большего времени, чем стандартное время аудиторного лабораторного занятия. Кроме того, из всех известных реакций дробного обнаружения ионных форм элементов выбраны простейшие, не требующие операций нагревания веществ и устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов. Каждый студент выполняет четыре качественных реакции из приведенных в таблицах 2.5 – 2.7 «Специфические и избирательные химические реакции при растирании порошков».

Теоретическая часть

Способ растирания порошков – самый простой и доступный приём выполнения качественных химических реакций при обнаружении главных минералообразующих элементов в пробах вещества руд и минералов в полевых условиях. Некоторые из них обнаруживают весьма просто: растирают в фарфоровой чашке маленький кусочек минерала или руды с несколькими кристалликами реактива, дающего с обнаруживаемым элементом или ионом окрашенный продукт реакции. Характерная окраска, такая же, как и у вещества сравнения при растирании его с тем же реактивом, говорит о наличии искомого элемента или его иона в пробе анализируемого вещества.

Например, для качественного определения сурьмы в пробе вещества минерала антимонита крупинка минерала растирается с крупинкой реактива *КОН*. После растирания сразу же появляется слабая желтая окраска, которая на воздухе постепенно переходит в красно-оранжевую. При растирании солей никеля с

диметилглиоксимом, образуется наиболее прочное из известных комплексных соединений никеля диметилглиоксимат никеля, обладающий красно-розовой окраской. Поэтому при растирании с диметилглиоксимом крупинки даже таких силикатов никеля, как гарниерита или ревдинскита, наблюдается появление красно-розовой окраски. Так же просто обнаруживают и другие элементы: мышьяк с нитратом серебра в арсенатах, молибден с роданидом аммония и хлоридом олова в молибдите, свинец с иодидом калия в галените и англезите, бор с хлоридом двухвалентной ртути в боратах и т. д.

Качественный химический анализ минералов и руд путём растирания порошков часто требует перевода форм нахождения элементов в *аналитическую форму* – либо в серноокислую, либо в азотнокислую соль. В 1951 году геолог П.М. Исаков предложил способ перевода в серноокислую соль других форм нахождения определяемых элементов в пробах анализируемых веществ литологических объектов. Для этого необходимо растереть частичку твёрдого вещества минерала или руды с аналитическим реагентом – кислым серноокислым калием (гидросульфатом калия) $KHSO_4$. Применение гидросульфата калия для получения аналитической формы элементов в минералах и рудах имеет ту же цель, что и обработка их серной кислотой, то есть перевод обнаруживаемых химических элементов в серноокислые соли. В результате растирания порошка минерала или руды с гидросульфатом калия какие-то небольшие, но вполне достаточные для наблюдения аналитического эффекта качественные реакции, количества обнаруживаемых элементов переходят в серноокислые соли, которые затем и вступают в специфическую или избирательную химическую реакцию с аналитическими реагентами.

Например, при растирании порошка минерала сидерита, основной компонент которого $FeCO_3$, реакция протекает по схеме:



В процессе растирания вещества минерала галенита, основной компонент которого PbS , реакция также протекает с переводом соединений свинца в серноокислую соль и выделением сероводорода, который ощущается по запаху:



При выполнении аналитических реакций путём растирания порошков важное значение имеет степень размола твёрдого вещества руды и минералов. Чем мельче будут растёрты частички твёрдого вещества, тем больше будет образовываться соединения в необходимой аналитической форме определяемого элемента, следовательно, ярче будет окраска вещества продукта реакции.

Объект химического анализа в данной лабораторной работе – проба вещества железной руды Бакчарского месторождения, черно-зелёного цвета с коричневатыми вкраплениями, растёртая в порошок. Известно, что основными рудными минералами железа, вещество которых состоит из безводных окислов железа, являются магнетит $FeFe_2O_4$ и гематит Fe_2O_3 . Из водных окислов – гётит $HFeO_2$ и лимонит $HFeO_2 \cdot aq$. Сернистыми минералами железа являются пирит FeS_2 , марказит FeS_2 и пирротин $Fe_{1-x}S$. Железо также входит в состав вещества минералов других элементов: хромита $FeCr_2O_4$, скородита $Fe[AsO_4] \cdot 2H_2O$, арсенопирита $FeAsS$ и многих других, а также содержится в виде примесей в веществе минералов многих элементов.

Для установления в пробе анализируемого вещества наличия Fe^{2+} , Fe^{3+} вещество минералов руды разлагают путем растирания их с гидросульфатом калия $KHSO_4$. Можно разложить вещество минерала смесью аммонийных солей, но в этом случае железо может быть обнаружено только в трехвалентном состоянии.

В природе сера широко распространена. Она встречается в самородном состоянии и в виде сульфидной или сульфатной. Сульфидная сера представлена многочисленными сульфидами тяжелых металлов: пиритом FeS_2 , марказитом FeS_2 , линнеитом Co_3S_4 , миллеритом NiS , хальказином Cu_2S , кавеллином CuS , галенитом PbS , цинковой обманкой ZnS , киноварью HgS и др. Наиболее распространенными сульфатами являются: тенардит Na_2SO_4 , мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, целестин $SrSO_4$, барит $BaSO_4$, ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, англезит $PbSO_4$, халькантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, эпсамит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Экспериментальная часть

Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы

- фарфоровые тигельки;
- стеклянные палочки для растирания пробы;
- вещества сравнения – соли, содержащие ионные формы обнаруживаемых элементов, химические реактивы квалификации *х.ч.*
- специфические и избирательные реагенты на искомые ионные формы, химические реактивы квалификации *х.ч.*

Порядок выполнения работы

1. Для обнаружения ионных форм элементов, указанных преподавателем, выполните соответствующие твердофазные аналитические реакции с веществами сравнения (эталоны) – с химическими реактивами квалификации *х.ч.*, содержащими эти ионные формы элементов, путём растирания порошков. Для этого выполните все операции в последовательности, описанных в таблицах 2.5 – 2.6 «Специфические и избирательные химические реакции при растирании порошков», для соответствующих ионных форм элементов. Зафиксируйте наблюдаемые аналитические эффекты в соответствующей строке таблицы. Сравните наблюдаемые аналитические эффекты с табличными.

2. Проведите те же аналитические реакции с пробой вещества руды для обнаружения искомого ионного элемента. Для этого выполните все операции в последовательности, описанной в тех же таблицах. Зафиксируйте наблюдаемые аналитические эффекты в соответствующей строке таблицы. Сравните наблюдаемые аналитические эффекты с табличными.

3. Сравните окраски продуктов аналитических реакций в двух тигельках – с веществом сравнения и с пробой вещества руды. Проанализируйте полученные результаты наблюдений и примите решение с определённой долей уверенности (с уверенностью в 100, 90, 80, 70 %) о присутствии искомого ионного элемента в пробе вещества руды.

1. Специфические и избирательные химические реакции на Fe^{3+} при растирании порошков

Для обнаружения Fe^{3+} методом растирания порошков наиболее применимыми оказались две реакции: с гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и с роданидом аммония NH_4SCN или калия $KSCN$, табл. 1.

Таблица 1

Специфические и избирательные химические реакции на Fe^{3+} при растирании порошков

Химическая реакция Выполнение анализа	Аналитический эффект (аналитический сигнал) окраска продукта реакции
Реагенты $KHSO_4$ и $K_4[Fe(CN)_6]$	
При растирании гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с солями трехвалентного железа образуется комплексная соль $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, так называемая «берлинская лазурь» интенсивно синего цвета (избирательная реакция): $2 Fe_2(SO_4)_3 + 3 K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6 K_2SO_4$	«Берлинская лазурь»
<i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – реактива $Fe_2(SO_4)_3$ растирают в фарфоровом тигле с гидросульфатом калия $KHSO_4$ с одновременным увлажнением смеси дыханием. Затем к смеси добавляют 1-2 кристаллика $K_4[Fe(CN)_6]$ и растирание повторяют. Вследствие образования комплексной соли $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ смесь синеет. От увлажнения смеси дыханием интенсивность окраски увеличивается.	
<i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Очень маленький кусочек минерала растирают в фарфоровом тигле с гидросульфатом калия $KHSO_4$ с одновременным увлажнением смеси дыханием, в результате чего железо переходит в сернокислую соль $Fe_2(SO_4)_3$. Затем к смеси добавляют 1-2 кристаллика $K_4[Fe(CN)_6]$ и растирание повторяют. Вследствие образования комплексной соли $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ смесь синеет. От увлажнения смеси дыханием интенсивность окраски увеличивается.	
Реагенты $KHSO_4$ и NH_4SCN	
Роданиды аммония NH_4SCN или калия $KSCN$ при взаимодействии с солями окисного железа образуют роданид железа $Fe(SCN)_3$, обладающий красно-бурой окраской. $Fe_2(SO_4)_3 + 6 NH_4SCN = 3 (NH_4)_2SO_4 + Fe[Fe(SCN)_6]$	Красно-бурая
<i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – реактива $Fe_2(SO_4)_3$ растирают в фарфоровом тигле с небольшим количеством гидросульфата калия $KHSO_4$, увлажняют дыханием несколько раз. Затем к смеси добавляется 2-3 кристаллика роданида аммония NH_4SCN и смесь растирают вновь. Сразу же появляется красно-бурая окраска. От увлажнения дыханием интенсивность окраски увеличивается.	
<i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Маленький кусочек руды (минерала) растирают в фарфоровом тигле с небольшим количеством гидросульфата калия $KHSO_4$, увлажняют дыханием несколько раз, в результате чего железо переходит в сернокислую соль $Fe_2(SO_4)_3$. Затем к смеси добавляют 2-3 кристаллика роданида аммония	

<p>NH₄SCN и смесь растирают вновь. Сразу же появляется красно-бурая окраска. От увлажнения дыханием интенсивность окраски увеличивается. Гематит, пирит, марказит, пирротин, халькопирит при растирании с гидросульфатом калия не разлагаются, поэтому обнаружение железа в них производится только после разложения этих минералов хлоридно-нитратной смесью аммонийных солей.</p>	
--	--

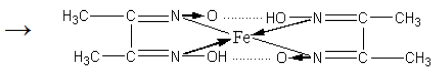
2. Специфические и избирательные химические реакции на Fe²⁺ при растирании порошков

Для обнаружения Fe²⁺ методом растирания порошков наиболее применимыми оказались две реакции: с гексацианоферратом (III) калия K₃[Fe(CN)₆] – специфическая реакция, и с диметилглиоксимом C₄H₈N₂O₂ – избирательная реакция, табл.2.

Таблица 2

Специфические и избирательные химические реакции на Fe²⁺ при растирании порошков

Химическая реакция Выполнение анализа	Аналитический эффект (аналитический сигнал) окраска продукта реакции
Реагенты KHSO₄ и K₃[Fe(CN)₆]	
<p>При взаимодействии Fe²⁺ с гексацианоферратом (III) калия K₃[Fe(CN)₆] образуется комплексная соль темно-синего цвета, Fe₃[Fe(CN)₆]₂, носящая название «турнбулева синь».</p> $3 \text{FeSO}_4 + 2 \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4$	«Турнбулева синь»
<p><i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Очень маленькое количество вещества сравнения – реактива FeSO₄ тщательно растирают в фарфоровом тигле с несколькими кристалликами гидросульфата калия KHSO₄. Смесью увлажняют дыханием, затем к ней добавляют 1 – 2 кристаллика K₃[Fe(CN)₆] и растирание повторяют. В присутствии Fe²⁺ вся смесь приобретает синюю окраску. Прибавление капли воды усиливает интенсивность окраски.</p>	
<p><i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Очень маленький кусочек руды (минерала) тщательно растирают в фарфоровом тигле с несколькими кристалликами гидросульфата калия KHSO₄, в результате чего железо переходит в сернокислую соль FeSO₄. Смесью увлажняют дыханием, затем к ней добавляют 1 - 2 кристаллика K₃[Fe(CN)₆] и растирание повторяют. В присутствии Fe²⁺ вся смесь или отдельные ее места приобретают синюю окраску. Прибавление капли воды усиливает интенсивность окраски.</p>	
<p>Реагенты KHSO₄, Диметилглиоксим C₄H₈N₂O₂ и разб. NH₄OH</p> <p>В основе обнаружения Fe²⁺ с диметилглиоксимом C₄H₈N₂O₂ лежит образование после прибавления NH₄OH внутрикомплексной соли ферридиметилглиоксима малиново-красного цвета следующего строения</p>	

$\text{FeSO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$  $+ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Малиново-красная</p>
<p><i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – реактива FeSO_4 растирают в фарфоровом тигле сначала с несколькими кристалликами гидросульфата калия KHSO_4, смесь увлажняют дыханием. К смеси добавляют 3 – 4 кристаллика диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, и растирание производят вновь. Далее смесь обрабатывают каплей разбавленного раствора NH_4OH. Появление малиново-красной окраски будет указывать на наличие в веществе сравнения двухвалентного железа.</p>	
<p><i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Маленький кусочек руды (минерала) растирают в фарфоровом тигле сначала с несколькими кристалликами гидросульфата калия KHSO_4, смесь увлажняют дыханием, в результате чего железо переходит в сернокислую соль FeSO_4. К смеси добавляют 3 – 4 кристаллика диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, и растирание производят вновь. Далее смесь обрабатывают каплей разбавленного раствора NH_4OH. Появление малиново-красной окраски будет указывать на наличие в пробе руды (минерала) двухвалентного железа.</p>	

3. Специфические и избирательные химические реакции на S и S²⁻ при растирании порошков

В литературе описаны способы для обнаружения, главным образом, сульфатной серы в виде белого сульфата бария, желтого основного сульфата ртути, а также черных сульфидов серебра и свинца. Способом растирания порошков обнаруживают элементарную и сульфидную серу.

Обнаружение элементарной серы в веществе минералов и руд производят с помощью сульфида таллия Tl_2S . Сульфидную серу обнаруживают двумя реакциями – с кислым сернокислым калием KHSO_4 и с нитропруссидом натрия в присутствии NaOH , табл.3.

Таблица 3

Специфические и избирательные химические реакции на S и S²⁻ при растирании порошков

<p>Химическая реакция</p> <p>Выполнение анализа</p>	<p>Аналитический эффект (аналитический сигнал) окраска продукта реакции</p>
<p>Реагент Tl_2S</p> <p>Обнаружение элементарной серы в минералах и рудах производят с помощью сульфида таллия Tl_2S.</p>	

<p>Реакция основана на том, что при взаимодействии Tl_2S с серой образуется полисульфид таллия $Tl_2S \cdot S_x$, обладающий красно-бурой окраской.</p> $S + Tl_2S \rightarrow Tl_2S \cdot S_x$	Красно-бурая
<p><i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – реактива S сильно растирают в фарфоровом тигле с 1 - 2 крупинками сульфида таллия Tl_2S. В присутствии элементарной серы на дне тигля появляются красно-бурые полоски. Необходимый для реакции сульфид таллия получают путем растирания какой-либо соли таллия, например карбоната таллия Tl_2CO_3, с сульфидом натрия Na_2S.</p>	
<p><i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Маленький кусочек руды (минерала) сильно растирается в фарфоровом тигле с 1 - 2 крупинками сульфида таллия Tl_2S. В присутствии элементарной серы на дне тигля появляются красно-бурые полоски.</p>	
<p>Реагент $KHSO_4$</p>	
<p>В результате взаимодействия сульфидов тяжелых металлов с $KHSO_4$ в процессе растирания образуется сероводород H_2S, специфический запах которого указывает на наличие сульфидной серы в пробе вещества.</p> $PbS + 2 KHSO_4 = PbSO_4 + K_2SO_4 + H_2S \uparrow$	Запах сероводорода
<p><i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – например, реактива PbS, тщательно растирают в фарфоровом тигле с несколькими кристалликами $KHSO_4$, смесь увлажняют дыханием. Выделение специфического запаха указывает на наличие сульфидной серы в пробе вещества сравнения.</p>	
<p><i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Маленький кусочек руды (минерала) сильно растирают в фарфоровом тигле с несколькими кристалликами $KHSO_4$, смесь увлажняют дыханием. Выделение специфического запаха указывает на наличие сульфидной серы в пробе вещества руды (минерала).</p>	
<p>Реагент $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ и $NaOH$</p>	
<p>Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ при взаимодействии с сульфидами в присутствии щелочи при растирании порошков образует, как и в водных растворах, соединение состава $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, обладающее красно-фиолетовой окраской.</p> $PbS + Na_2[Fe(CN)_5NO] + 2 NaOH \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS] + Pb(OH)_2$	Красно-фиолетовая
<p><i>Выполнение реакции с пробой вещества сравнения (эталоном):</i> Маленькое количество вещества сравнения – например, реактива PbS, растирают в фарфоровом тигле сначала с маленьким кристалликом KOH или $NaOH$, затем к смеси добавляют 2 - 3 кристаллика нитропрусида натрия и растирание повторяют. В присутствии сульфидной серы появляется красно-фиолетовая окраска пробы вещества сравнения.</p>	
<p><i>Выполнение реакции с анализируемой пробой вещества:</i> Маленький кусочек руды (минерала) растирают в фарфоровом тигле сначала с маленьким кристалликом KOH или $NaOH$, затем к смеси добавляют 2 - 3 кристаллика нитропрусида натрия и растирание повторяют. В присутствии сульфидной серы появляется красно-фиолетовая окраска пробы анализируемого вещества.</p>	

Сформулируйте выводы по работе:

1. Объект химического анализа –
2. Определяемые компоненты –
3. Выполненные виды химического анализа –
4. Примененный метод химического анализа –
 - принцип химического анализа –
 - способ сравнения с эталоном –
 - средства измерения –
 - аналитический сигнал –
 - способ получения результата анализа –
5. Результат химического анализа пробы вещества руды –

2.5 Лабораторная работа

Применение метода титриметрии в количественном анализе Определение массовой доли меди (II), %, в пробе стандартного образца состава вещества минерала меди методом йодометрии

Цель работы: определить массовую долю меди (II), %, в пробе стандартного образца состава вещества минерала меди методом йодометрии, используя реакции окисления-восстановления, характерных для ионов меди в степени окисления 2+. Освоить способ заместительного титрования отдельной навески пробы анализируемого вещества. Оценить приемлемость полученного результата анализа.

Введение

Выполнение лабораторной работы по теме «Применение метода титриметрии в количественном анализе. Определение массовой доли меди (II), %, в пробе стандартного образца состава вещества минерала меди методом йодометрии» способствует углубленному освоению студентами теоретических положений изучаемой дисциплины «Аналитическая химия», изложенных в 1.6 Метод химического анализа, в 1.7 Вещество сравнения, в 1.9.1.2 Химические методы количественного анализа, в 2.2.2 Титриметрические методы и в 4.1 Стадии химического анализа. При выполнении данной лабораторной работы студенты также получают практические навыки проведения основных аналитических операций в количественном химическом анализе пробы вещества методами титриметрии, а именно, операций получения гомогенной пробы твердого вещества путем истирания, взвешивания на аналитических весах навески пробы анализируемого вещества, титрования отдельной навески аналитической пробы, усвоения способов расчета концентрации определяемых компонентов в пробах анализируемого вещества объекта анализа на основе закона эквивалентов и способов оценки качества полученных результатов анализа – правильности и воспроизводимости.

Минералогический и химический состав вещества горных пород, руд и минералов меди

Известно около 170 минералов, содержащих медь. По химическому составу их вещества они разделяются на следующие группы: самородная медь, сульфиды и ар-

сено-сульфиды, селениды и теллуриды, галоидные соединения, окислы, карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфаты.

Промышленное значение имеют следующие минералы:

- *Халькопирит, медный колчедан* $CuFeS_2$ или $Cu_2SFe_2S_3$ Первичный сульфид, встречается почти во всех месторождениях медных руд; часто в тесном сростании с пиритом;
- *Борнит, $2Cu_2S \cdot CuFe_2S$* . Первичный минерал меди.
- *Халькозин, медный блеск, Cu_2S* ;
- *Ковеллин, CuS* . Оба минерала являются вторичными сульфидами, которые образовались при взаимодействии продуктов окисления халькопирита с пиритом и сульфатом меди;
- *Куприт, красная медная руда, Cu_2O* . Продукт окисления сульфидов меди; встречается в сочетании с другими окисленными минералами меди;
- *Тенорит, CuO* . В мелкозернистой форме называется *мелаконитом*;
- *Атакомит, ремолинит, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$* . Основной хлорид меди, встречается как вторичный минерал в зоне окисления;
- *Диоптаз, аширит, медный изумруд H_2CuSiO_4* . Кислая кремнекислая медь, прозрачные кристаллы;
- *Хризоколла $H_2CuSiO_4 \cdot H_2O$ или $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$* – водная кислая кремнекислая медь;
- *Малахит, медная зелень $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$* – основной карбонат меди, образуется в результате окисления сульфидов меди в сульфаты и взаимодействия последних с известняком;
- *Азурит, медная лазурь, медная синь $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$* – основной карбонат меди, соль, более бедная медью, чем малахит;
- *Халькантит, или медный купорос или сульфат меди – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$* ; синий минерал, растворимый в воде.

По минералогическому составу и характеру вмещающей породы различают несколько типов медных руд. Промышленные типы медных руд следующие:

- *Пластовые руды* (монометаллические руды);
- *Медные порфировые руды*, это монометаллические руды, содержащие иногда молибден. Вмещающая порода – гранит-порфиры, гранодиорит-порфиры и др. Первичные руды содержат 2 - 5% халькопирита и пирита, реже встречается халькозин. 90 - 95% общей массы руды составляют кремнийсодержащие минералы, среди которых преобладает кварц (60 - 95%); остальная часть породы представлена серицитом;
- *Колчеданные руды*. В этих рудах 95% и более от общей массы руды составляют сульфиды железа – пирит и, редко, пирротин. Колчеданные руды делятся по содержанию меди, цинка и серы. *Серный колчедан* с содержанием ниже 0,7% *Cu*, ниже 2% *Zn*, выше 35% *S*, ниже 16% нерастворимого остатка. *Медистый колчедан* с содержанием 0,7% *Cu* и выше, ниже 2% *Zn*. *Цинково-медистый колчедан* с содержанием выше 0,7% *Cu* и 2% и выше *Zn*;
- *Медно-молибденовые и медно-никелевые руды*.

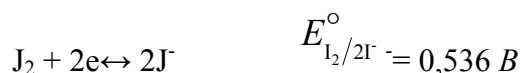
Как видно из перечисленного списка руд, содержание меди в веществе руд менее 1 %. Для таких объектов применяют физические методы химического анализа. Химические методы химического анализа применяют в основном для анализа химического состава минералов при содержании минералообразующих элементов в них более 1 % и для разработки стандартных образцов состава вещества меди.

Из химических методов определения минералообразующих элементов в минералах, таких как медь, сурьма, цинк, олово, мышьяк, селен, теллур, применяется метод йодометрии.

Теоретическая часть

Общая характеристика метода йодометрии

Йодометрический метод анализа основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с восстановлением J_2 до J -ионов и с окислением J -ионов до молекулярного йода J_2 :



Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно применяют раствор йода с КJ, в котором йод связан в комплексное соединение с иодид-ионом:



Методом йодометрии можно определять как окислители, так и восстановители.

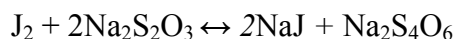
Восстановители, у которых окислительно-восстановительный потенциал пары меньше $E_{I_2/2I}^{\circ}$ на 0,2 В, титруют непосредственно стандартными растворами йода (стандартный раствор йода можно приготовить растворением точной навески химически чистого кристаллического йода в мерной колбе). Такие методы определения называют *методами прямого йодометрического титрования*. Так определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители. В качестве индикатора применяют специфический реактив на йод – раствор крахмала, образующий с йодом адсорбционно-комплексное соединение интенсивно фиолетово-синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конечную точку титрования определяют по появлению фиолетово-сине-серой окраски анализируемого раствора, вызываемой одной лишней каплей титранта – раствора йода.

Окислители, у которых окислительно-восстановительный потенциал пары больше, чем $E_{I_2/2I}^{\circ}$ на 0,2 В, определяют методом заместительного титрования. Для этого растворы окислителей обрабатывают избытком йодида калия, а затем выделившийся в эквивалентном окислителю количестве молекулярный йод, оттитровывают стандартным или стандартизованным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Так определяют MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^- , Cl_2 , Br_2 , соли меди (II), нитриты, пероксид водорода и другие окислители.

В некоторых случаях применяют метод йодометрического титрования остатка первого титранта (или обратное титрование). При этом к раствору определяемого компонента (например, S^{2-} -ионов) добавляют избыточное количество стандартного раствора йода, и остаток не вступившего в реакцию с восстановителем раствора J_2 оттитровывают стандартным или стандартизованным раствором тиосульфата натрия.

Конец реакции между йодом и тиосульфатом устанавливают по изменению окраски индикатора – раствора крахмала. В йодометрии (особенность метода) индикатор крахмал добавляют в титруемый раствор в конце титрования вблизи точки эквивалентности, когда он станет соломенно-желтого цвета. Это связано с тем, что крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией йода, разрушается с образованием продуктов, теряющих чувствительность к йоду. Кроме того, соединение йода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому анализируемый раствор можно легко перетитровать и получить завышенные результаты химического анализа.

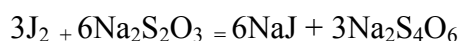
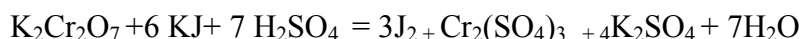
Титрование йода раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ происходит по уравнению реакции



Стандартный раствор тиосульфата натрия можно приготовить из стандарт-титра – «фиксанала» $Na_2S_2O_3$, точно отмеренной в заводских условиях массы реактива $Na_2S_2O_3$, х.ч. и запаянной в стеклянную ампулу. Стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске реактива $Na_2S_2O_3$ в лабораторных условиях приготовить нельзя, т. к. кристаллический $Na_2S_2O_3$ легко теряет кристаллизационную воду, окисляется кислородом воздуха и поглощает атмосферный углекислый газ. Приготовленный из реактива в лаборатории раствор $Na_2S_2O_3$ оставляют на 7 - 10 дней в темном месте для стабилизации и затем приступают к его стандартизации.

Для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют вещества сравнения – реактивы квалификации х.ч., такие как дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, йодат калия KJO_3 , бромат калия $KBrO_3$, или гидро-йодат калия $KH(JO_3)_2$. Например, из предварительно высушенного реактива $K_2Cr_2O_7$ готовят стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ растворением в мерной колбе точной навески массы вещества реактива, измеренной на аналитических весах 2-го класса точности.

Молярную концентрацию эквивалентов $Na_2S_2O_3$ в стандартизуемом растворе определяют следующим образом. К аликвоте стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ добавляют расчетное избыточное количество раствора KJ и $2M$ H_2SO_4 . Выделившееся в результате окислительно-восстановительной реакции эквивалентное количество J_2 , которое будет играть роль заместителя взятого эквивалентного количества $K_2Cr_2O_7$, титруют раствором $Na_2S_2O_3$. При этом протекают следующие реакции:



Согласно закону эквивалентов

$$n_3(K_2Cr_2O_7) = n_3(J_2) = n_3(Na_2S_2O_3)$$

или

$$n_3(K_2Cr_2O_7) = n_3(Na_2S_2O_3)$$

Измерив бюреткой эквивалентный объём титранта $Na_2S_2O_3$, израсходованный на реакцию с J_2 , количество которого эквивалентно количеству $K_2Cr_2O_7$, рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов $Na_2S_2O_3$:

$$C_3(Na_2S_2O_3) = \frac{C_3(K_2Cr_2O_7)V_{\text{бюр}}(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}; \quad (\text{моль/дм}^3)$$

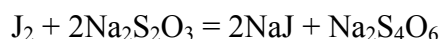
Стандартный и стандартизованный растворы $Na_2S_2O_3$ хранят в склянке из темного стекла.

Определение меди(II) методом йодометрии

Йодометрический метод определения $Cu(II)$ основан на реакции восстановления йодидом калия двухвалентной меди до одновалентной формы; при этом выделяются мало растворимый в разбавленных кислотах йодид одновалентной меди и молекулярный йод:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению



По окислительным потенциалам систем $J_2/2J$ (0,62 В) и Cu^{2+}/Cu^+ (0,17 В) первая реакция должна протекать справа налево (т. е. йод должен окислять одновалентную медь). Но йодид меди (I) – малорастворимая соль, поэтому вследствие очень высокой концентрации ионов двухвалентной меди по сравнению с ионами одновалентной меди потенциал системы $(Cu^{2+}+J)/CuJ\downarrow$ возрастает до 0,86 В и реакция количественно протекает слева направо.

Согласно закону эквивалентов в первой реакции

$$n_3(CuSO_4) = n_3(J_2),$$

Во второй реакции $n_3(J_2) = n_3(Na_2S_2O_3)$.

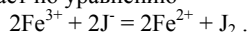
Следовательно $n_3(CuSO_4) = n_3(Na_2S_2O_3)$

Для проведения анализа методом титриметрии проба твёрдого вещества должна быть переведена в растворенное состояние. Далее необходимо выбрать способ титрования – либо титрование отдельных навесок вещества, либо титрование аликвоты приготовленного в мерной колбе раствора анализируемого вещества.

Способ титрования отдельных навесок, при котором объём измеряют только один раз бюреткой, дает более точные результаты, чем способ титрования аликвоты,

при котором объем измеряют три раза (в мерной колбе, пипеткой и бюреткой). Однако растворение твёрдого вещества может быть настолько сложным и трудоёмким, что становится проще перевести большую массу пробы вещества в раствор и использовать способ титрования аликвоты.

Например, образец минерала, содержащего медь в количестве 0.1 - 1%, переводят в растворенное состояние для определения меди методом иодометрии следующим образом. Навеску минерала, растертого в порошок, растворяют в соляной кислоте при нагревании, прибавляют азотную кислоту, нагревают до кипения и затем выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют соляную кислоту и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в соляной кислоте при нагревании, переводят раствор в мерную колбу, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Если испытуемый минерал содержит неразлагаемые кислотами соединения меди, сухой остаток растворяют в соляной кислоте при нагревании, прибавляют воду, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий фильтро-бумажную массу. Осадок на фильтре промывают *n* раз разбавленной соляной кислотой, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500 - 600 °С. К остатку прибавляют капли воды, капли серной кислоты, фтористоводородную кислоту и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с углекислым натрием в муфельной печи при 950 – 1000 °С. После охлаждения плав выщелачивают в соляной кислоте, и полученный раствор присоединяют к основному. Объединенный фильтрат выпаривают до определённого объёма, охлаждают, переносят в мерную колбу, доливают до метки водой и перемешивают. В медных рудах всегда присутствует железо. Если пробу разлагают царской водкой или азотной кислотой, то железо перейдет в исследуемый раствор в виде ионов Fe^{3+} , которые мешают йодометрическому определению меди, так как также выделяют йод из йодида калия. Реакция протекает по уравнению



Чтобы сделать возможным йодометрическое определение меди в присутствии железа, к анализируемому раствору добавляют фторид калия или аммония, с которыми трехвалентное железо образует комплексный ион FeF_6^{3-} , не реагирующий с йодидом калия.

Рассмотренный пример однозначно определяет выбор способа титрования – титрование аликвоты приготовленного в мерной колбе раствора анализируемого вещества из-за сложности растворения твёрдого вещества природного объекта, такого как горная порода, руда, минерал.

В лабораторной работе предлагается использовать *способ заместительного титрования отдельной навески*. В этом способе титрования точно измеренную массу навески вещества растворяют в конической колбе для титрования в небольшом произвольном объёме растворителя. Добавляют в колбу необходимые реагенты и титруют далее выделившийся в эквивалентном количестве продукт реакции J_2 .

Для расчета массы компонента A , $m(A)$, используют формулу, полученную из закона эквивалентов:

$$\frac{m(A)}{M_{\text{э}}(A)} = \frac{C_{\text{э}}(B)V_{\text{э}}(B)}{1000};$$

следовательно,

$$m(A) = \frac{C_{\text{э}}(B)V_{\text{э}}(B)M_{\text{э}}(A)}{1000}; (z);$$

где $V_{\text{э}}(B)$ – эквивалентный, измеренный бюреткой, объем титранта B , израсходованный на титрование растворенной навески вещества, содержащего компонент A , $см^3$;

$C_{\text{э}}(B)$ – молярная концентрация эквивалентов титранта B , $моль/дм^3$;

$M_{\text{э}}(A)$ – молярная масса эквивалентов компонента A , $г/моль$.

Затем по найденной массе компонента A определяют его массовую долю, $\omega(A)$, в навеске анализируемого вещества (m (вещ)):

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{вещ}}}. 100 \quad ; \quad \%$$

Экспериментальная часть

Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы

- весы аналитические;
- бюретка вместимостью 25 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 29251;
- Na₂S₂O₃, стандартный раствор с молярной концентрацией эквивалентов 0.05 моль/дм³;
- мерный цилиндр (мензурки) по ГОСТ 1770;
- колбы конические по ГОСТ 25336;
- стаканы химические термостойкие вместимостью 100 – 150 см³ по ГОСТ 25336;
- крахмал, свежеприготовленный 1%-ый раствор;
- йодид калия, KJ, 10%-ный раствор;
- серная кислота, H₂SO₄, 1 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Стандартный образец состава минерала халькантита приготовлен как стандартный образец состава предприятия (СОП) из реактива сульфата меди – CuSO₄·5H₂O, х.ч., с добавкой хлорида натрия как аналога соли порообразующего элемента натрия, получающейся при растворении минерала в соляной кислоте.

Порядок выполнения работы

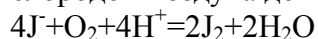
Отбор аналитической пробы вещества

1. Закрытую банку с СОП медленно вращают в разных направлениях с целью устранения влияния расслоения твердой смеси, затем аккуратно перемешивают содержимое стеклянной палочкой. Необходимое для анализа количество вещества СОП отбирают шпателем в разных местах банки, где хранится СОП.

2. Взвешивают на аналитических весах 1,00 ÷ 2,00 г вещества СОП с точностью до 0,01 г.

Подготовка пробы вещества к измерениям аналитического сигнала

3. Ссыпают навеску вещества СОП в коническую колбу для титрования, добавляют в колбу мерным цилиндром 1 см³ 1 моль/дм³ раствора H₂SO₄ для предотвращения гидролиза соли меди (II) и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, чтобы среда была слабокислой (pH 4 – 5). Известно, что в кислой среде J-ион окисляется кислородом воздуха до молекулярного йода:



Эта побочная реакция мешает определению, так как выделяется большее, чем эквивалентное, количество йода. Кроме того, элементарный йод проявляет окислительные свойства в средах, близких к нейтральной, поэтому анализ следует вести в слабокислой среде.

4. Раствор тщательно перемешивают до полного растворения вещества СОП.

5. Добавляют в ту же колбу мерным цилиндром 10 см³ 10%-ного раствора KJ. В анализируемом растворе выпадает осадок CuJ↓ цвета слоновой кости и

Таблица 2

Результаты определений и оценка случайной составляющей погрешности результата определения
%-го содержания меди в пробе вещества СОП

№	ω_i	$\bar{\omega}$	$(\bar{\omega} - \omega_i)^2$	$S_{\bar{\omega}}$	$\varepsilon = t_{0,95}(n-1) \cdot S_{\bar{\omega}}$	
				$s_{\bar{\omega}} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{\omega} - \omega_i)^2}{n(n-1)}}$	$t_{0,95}(5)=2.57$ $t_{0,95}(6)=2.45$ $t_{0,95}(7)=2.37$ $t_{0,95}(8)=2.31$ $t_{0,95}(9)=2.26$ $t_{0,95}(10)=2.23$ $t_{0,95}(11)=2.20$ $t_{0,95}(12)=2.18$ $t_{0,95}(13)=2.16$	$\varepsilon =$ $\sigma_R = \frac{\varepsilon}{\bar{\omega}} \cdot 100$ $=$ $\sigma_R =$; %
	Σ		Σ	$S_{\bar{\omega}} =$		

Примечание:

ω_i – результат определения %-го содержания меди в пробе вещества каждым студентом;

$\bar{\omega}$ – среднее арифметическое результатов определения %-го содержания меди в пробе вещества;

n – число определений;

$S_{\bar{\omega}}$ – стандартное отклонение результатов определения;

ε – оценка случайной составляющей погрешности результатов определения в абсолютных единицах; значение величины ε округляют до первой значащей цифры по правилам округления чисел;

$t_{0,95}(n-1)$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$;

σ_R – оценка случайной составляющей погрешности результатов определения в относительных единицах (относительное стандартное отклонение результатов определения), %.

Приемлемость результатов определений (метрологические характеристики)

14. Межлабораторную приемлемость результатов определений оценивают исходя из следующего. Установлено требование, что для СОП аттестуемые значения содержаний компонентов должны быть определены со случайной составляющей погрешности в 2,5 раза меньшей, чем погрешность рядового определения, которую характеризуют допустимым относительным стандартным отклонением, σ_r , %. Например, для содержаний меди в пробах в различных диапазонах допустимые относительные стандартные отклонения, σ_r , %, рядового определения приведены в таблице 3 [Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. /Под ред. Г.В.Остроумова. – М.: Недра, 1979. – 400 с.].

Следовательно, для содержаний меди в пробе вещества СОП в диапазоне (2,00 - 4,99) %, табл. 3, допустимое относительное стандартное отклонение, σ_R , должно быть не более 1,4 %

$$\sigma_R = \quad ; \% \leq 1,4 \% \text{ (или } >1,4 \% \text{)}$$

Таблица 3

Допустимые относительные стандартные отклонения, σ_r , %

Интервалы содержания меди, %	σ_r , %	Интервалы содержания меди, %	σ_r , %	Интервалы содержания меди, %	σ_r , %
5,00 - 9,99	2,1	0,500 - 0,999	7,0	0,050 - 0,099	20
2,00 - 4,99	3,5	0,200 - 0,499	11	0,020 - 0,049	25
1,00 - 1,99	5,0	0,100 - 0,199	14	0,010 - 0,019	30

15. Правильность результатов определений в абсолютных единицах оценивают, исходя из условия

$$\Delta = \bar{\omega} - \omega_{noz},$$

где ω_{noz} – принятое опорное значение %-го содержания меди в веществе СОП, равное расчетному значению из данных взятой массы навески реактива $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х.ч., массы навески реактива $NaCl$.

$$\Delta =$$

Правильность результатов определений в относительных единицах оценивают по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta}{\omega_{noz}} \cdot 100 \quad ; \% \quad \delta = \quad \%$$

Оформление результатов определения %-го содержания меди в пробе вещества стандартного образца состава

За результат анализа стандартного образца состава вещества минерала меди по показателю «содержание меди, %» принимают среднеарифметическое значение результатов определений в условиях воспроизводимости, $\bar{\omega}$, %; который округляют до разряда, определяемого первой значащей цифрой значения ε по правилам округления чисел.

Результат анализа пробы вещества стандартного образца состава по показателю «содержание меди, %» представляют в виде:

$$\omega = (\bar{\omega} \pm \varepsilon), \%, \quad P=0,95;$$

где $\pm \varepsilon$ – границы интервала, в котором случайная составляющая погрешности определения находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$

Сформулируйте выводы по работе

1. Объект химического анализа –
2. Определяемый компонент –
3. Выполненные виды химического анализа –
4. Метод химического анализа –
 - принцип метода химического анализа –
 - способ сравнения с эталоном –
 - средства измерения –
 - аналитический сигнал –
 - способ получения результата анализа –

5. Результат химического анализа пробы вещества стандартного образца состава вещества минерала меди –

6 Оценка качества полученного результата анализа стандартного образца состава вещества минерала меди по показателю «содержание меди, %» путём сравнения с допустимым относительным стандартным отклонением, σ_r , и сравнением с принятым опорным значением содержания меди, %.

2.6 Самостоятельная работа:

Решение типовых задач по определению количества искомого компонента в пробе анализируемого вещества химическим методом

Задача 1. Определение содержания компонента в пробе вещества методом титриметрии

Расчеты в этом методе основаны на законе эквивалентов при химических взаимодействиях.

Процентное содержание железа в пробе вещества железной руды определили методом дихроматометрии. Для этого навеску пробы железной руды, растёртой в порошок, массой 0,1515 г растворили в серной кислоте. Восстановили железо до Fe^{2+} . Далее оттитровали полученный раствор стандартным раствором титранта $K_2Cr_2O_7$ с молярной концентрацией эквивалентов 0,0500 моль/дм³ в присутствии индикатора дифениламина и необходимого количества раствора серной кислоты. Измеренный эквивалентный объём стандартного раствора титранта $K_2Cr_2O_7$ оказался равным 10,25 см³.

Составьте титриметрическую реакцию. Запишите закон эквивалентов для этой реакции. Рассчитайте валовое содержание (%) железа в пробе вещества железной руды. Назовите виды химического анализа, выполненные при определении содержания железа в пробе вещества железной руды методом дихроматометрии.

Задача 2. Определение содержания компонента в пробе вещества методом гравиметрии

Расчеты в этом методе основаны на законе сохранения массы элемента при химических превращениях и законе постоянства химического состава. Метод можно использовать в случае, если выделяемое вещество имеет строго определенный химический состав, поэтому при расчетах можно пользоваться величиной его молярной массы. Для вычисления массы определяемого компонента A записывают проведенные химические реакции получения гравиметрической формы и по пропорции с учетом стехиометрических коэффициентов этих реакций рассчитывают массу определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа.

Серу в железной руде определили после соответствующей подготовки аналитической пробы осаждением сульфат-иона в слабосолянокислой среде раствором хлористого бария в виде сернокислого бария. Получен осадок $BaSO_4$ массой 0,0755 г.

Запишите химические реакции получения гравиметрической формы, отразите схематично закон сохранения массы элементов при химических превращениях и закон постоянства химического состава. Рассчитайте массовую долю (%) серы в пробе вещества железной руды. Назовите виды химического анализа, выполненные

при определении содержания серы в пробе вещества железной руды методом гравиметрии.

Вопросы для самоконтроля

А. Химические методы качественного химического анализа

1. Что является аналитическим сигналом в химических методах качественного химического анализа? Приведите пример.
2. Что такое идентификация компонентов анализируемого вещества?
3. Что такое аналитическая реакция и как их подразделяют согласно рекомендации ИЮПАК?
4. Какие реакции и реагенты называют специфическими? Приведите пример.
5. Какие реакции и реагенты называют избирательными? Приведите пример.
6. Как Вы понимаете, что такое предел обнаружения? Поясните на примере.
7. Является ли утверждение об отсутствии определяемого компонента («не обнаружен») абсолютным после проведения качественного анализа конкретным методом анализа?
8. Почему качественный химический анализ вещества относится к трудным аналитическим задачам?
9. Чем отличается систематический ход качественного химического анализа на содержание ионов в пробе анализируемого вещества от дробного их обнаружения?
10. Перечислите приемы выполнения качественных химических реакций.

Б. Химические методы количественного химического анализа

1. В чём заключается сущность гравиметрических методов анализа? На каких законах основаны количественные расчеты в методе гравиметрии?
2. В чём заключается сущность титриметрического метода анализа? На каком законе основаны количественные расчеты в методе титриметрии?
3. Какие типы химических реакций применяют в титриметрии?
4. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, применяемые в титриметрии? Какие из этих требований основные, а какие дополнительные?
5. Что такое эквивалент? Как использование понятия эквивалента позволяет определять количество частиц компонента и его массу титриметрическим методом?
6. Что такое титрование раствора анализируемого вещества?
7. Что такое точка эквивалентности? Что такое конечная точка титрования? Как фиксируют конечную точку титрования? Какие вещества используют в качестве индикаторов?
8. Напишите количественные соотношения, выражающие закон эквивалентов между компонентами реакции $aA + bB = cC + dD$, если измерены объёмы анализируемого компонента A и титранта B , затраченные на реакцию.
9. Напишите количественные соотношения, выражающие закон эквивалентов между компонентами реакции $aA + bB = cC + dD$, если необходимо определить массу компонента A , и измерен эквивалентный объём титранта.
10. Как рассчитать массу компонента, $m(A)$, если титруют аликвоту раствора анализируемого вещества, приготовленного в мерной колбе, титрантом B ?

11. По какому признаку классифицируют методы титриметрии? Приведите примеры названий методов титриметрии.
12. Как можно определить массовую долю меди(II), %, в пробе вещества стандартного образца состава вещества минерала меди методом йодометрии?
13. Опишите стадии анализа определения массовой доли меди, %, в навеске стандартного образца состава вещества минерала методом йодометрии.

Рекомендуемая литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2т. Т.1: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / [Ю.М.Глубоков и др.]; под ред. А.А. Ищенко – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 352с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах – Т.1. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
3. Основы аналитической химии: Практическое руководство: учебное пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия: учебник: в 2 кн. – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2005. – 368 с.
5. Васильев В.П. Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
6. Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Морсанова С.А. Пособие по аналитической химии: Качественный анализ. Методы обнаружения и разделения элементов / Под ред. И.П. Алимарина. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 149 с.
7. Исаков П.М. Качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков. – М.: Госгеолыздат, 1953. – 103 с.
8. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. – Т.1. – М.: Мир, 1976. – 390 с.
9. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. – Т.2. – М.: Мир, 1976. – 320 с.
10. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. – М.: Мир, 1973. – 470 с.
11. Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. – М.: Металлургия, 1980. – 224 с.
12. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Под ред. В.В. Гавриленко. – СПб: Изд-во Санкт-Петербургского горного ин-та, 1997. – 137 с.

РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

3.1 Элементный анализ

3.1.1 Общие представления о спектрометрических методах

Элементный анализ – определение элементного состава пробы анализируемого вещества. Элементный анализ выполняют во всех направлениях геологической деятельности. В поисковой геологии в первую очередь выполняют элементный анализ, далее дополнительную информацию получают, проводя изотопный, функциональный, молекулярный и фазовый анализы.

Элементный анализ проб вещества геологических объектов может быть выполнен рядом методов, реализованных на различных физических принципах: на использовании эффектов взаимодействия различных электромагнитных излучений с веществом, на действии высокой температуры, облучении вещества частицами высоких энергий, на эффектах воздействия магнитных и электрических полей на движущуюся заряженную частицу.

В физических методах элементного анализа используется зависимость физического свойства определяемого элемента от его химической природы и от его содержания в пробе анализируемого вещества. Все методы элементного анализа – спектрометрические.

Спектрометрические методы по природе воздействующего фактора подразделяют на следующие методы:

- Электромагнитная спектрометрия, основана на измерении эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением от микроволнового до γ -диапазона длин волн. Измеряют спектры излучения, поглощения, рассеяния, отражения электромагнитных волн.
- Электронная спектрометрия, основана на измерении эффектов взаимодействия вещества с пучком электронов, например, электронный пучок возбуждает Оже-эффект (Оже-спектрометрия). Измеряют Оже-спектр.
- Акустическая спектрометрия, основана на измерении эффектов взаимодействия вещества с механическими колебаниями – звуковыми волнами (фононами). Измеряют акустический спектр.
- Масс-спектрометрия, основана на измерении эффектов взаимодействия движущихся заряженных частиц с магнитным и электрическим полем. Измеряют масс-спектр.

Спектры могут быть непрерывными и дискретными.

Физическая основа электромагнитной спектрометрии – спектроскопия атомов и молекул, раздел науки, изучающий взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Учение об электромагнитных спектрах излучения и поглощения базируется на квантовых представлениях, введенных Нильсом Бором. Им сформулированы два постулата: о существовании стационарных состояний атомов и о переходах между ними с поглощением и излучением квантов энергии. Электромагнитное излучение может быть описано двумя способами. Первый отражает его волновую

природу и наиболее удобен для объяснения таких явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, процессов интерференции, дифракции и преломления электромагнитных волн. Второй способ учитывает его корпускулярную природу и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Электромагнитную спектроскопию классифицируют:

а) по типу частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением

- *атомная спектроскопия*; позволяет определять элементный и изотопный состав пробы анализируемого вещества по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения;
- *молекулярная спектроскопия*; позволяет определять функциональный и молекулярный состав пробы анализируемого вещества по молекулярным спектрам поглощения (спектрам в УФ- и видимой области длин волн, ИК-спектрам), рассеяния света (спектрам комбинационного рассеяния света), по спектрам испускания (спектрам люминесценции).

б) по эффекту взаимодействия частиц с электромагнитным излучением

- *эмиссионная спектроскопия*; измеряют спектры испускания электромагнитного излучения возбужденными различными способами атомами, изотопами, ионами, молекулами, находящимися в пробе анализируемого твёрдого, жидкого или газообразного вещества;
- *абсорбционная спектроскопия*; измеряют спектры поглощения электромагнитного излучения атомами, ионами, молекулами, находящимися в пробе анализируемого твёрдого, жидкого или газообразного вещества.

Оптические свойства атомов элементов, проявляющиеся при их взаимодействии с электромагнитным излучением оптического диапазона, либо при высокотемпературном возбуждении атомов, используются в спектроскопических оптических методах анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия, метод пламенной фотометрии, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомная флуориметрия). Измеряют спектры в оптическом диапазоне шкалы электромагнитных волн.

Свойства внутренних электронов атомов, проявляющиеся при их взаимодействии с электромагнитным излучением рентгеновского диапазона, используются в рентгеновских методах (рентгеноспектральный, рентгенофлуоресцентный) химического анализа. Измеряют спектры в рентгеновском диапазоне шкалы электромагнитных волн.

Ядерно-физические свойства атомов элементов используются в ядерно-физических методах химического анализа. Методы основаны на измерении альфа-, бета- или гамма-радиоактивного излучения (альфа-, бета- и гамма-спектроскопия) как естественных или искусственных радионуклидов. Метод, основанный на измерении естественной радиоактивности определяемых элементов, называется радиометрическим. Методы, основанные на измерении наведенной искусственной радиоактивности (наведенной активности) определяемых элементов, относятся к активационным методам анализа (радиоактивационный, нейтронно-активационный, гамма-активационный). Метод, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения возбужденными внутренними электронами атомов элементов действием различных заряженных частиц на анализируемое вещество, называется

рентгено-радиометрическим методом анализа. Измеряют спектры в гамма-диапазоне шкалы электромагнитных волн.

Магнитные и кинетические свойства заряженных частиц с различной массой, проявляющиеся при их движении в магнитных и электрических полях, используются в масс-спектрометрических методах химического анализа. Измеряют дискретные спектры масс частиц.

Спектрометрия, как физический метод качественного и количественного анализа позволяет определять не только элементный, но и изотопный, функциональный и молекулярного состав вещества, путём измерения либо его электромагнитного спектра в определённом диапазоне длин волн (частот) от микроволнового до γ -излучения в электромагнитной спектрометрии, рис. 3.1, либо масс-спектра в масс-спектрометрии.

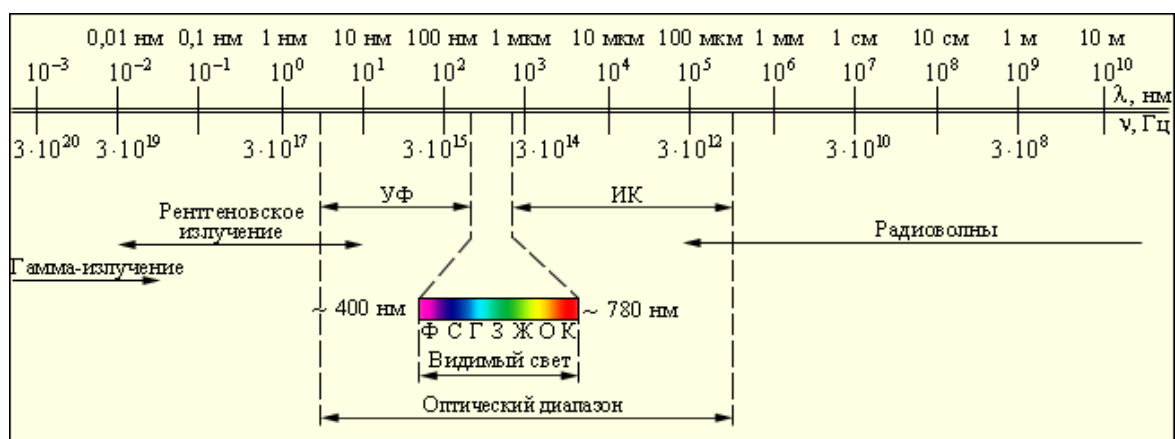


Рис.3.1. Шкала электромагнитных волн

Способы обнаружения и способы определения содержания искомых элементов в пробе анализируемого вещества – общие для всех физических методов химического анализа. Качественный анализ основан на индивидуальности электромагнитных, Оже-спектров, акустических и масс-спектров элементов, что связано со строением атомов и их массы. Элемент обнаруживают в пробе анализируемого вещества и идентифицируют по совпадению его спектра со спектром вещества сравнения (эталонном).

Содержание элемента в пробе анализируемого вещества находят по интенсивности измеренного физического свойства из градуировочного графика, построенного по градуировочным смесям с различными точно известными содержаниями определяемого элемента, приготовленными из вещества сравнения. При линейной градуировочной зависимости в массовых анализах может быть использован способ сравнения с одной градуировочной смесью определяемого элемента, либо способ сравнения с одной – двумя фиксированными добавками градуировочной смеси, помещаемыми в пробу анализируемого вещества.

Наиболее распространенными методами элементного анализа в поисковой геологии являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгено-флуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия неорганических веществ, гамма-спектрометрия, нейтронно-активационный метод анализа.

3.1.2 Атомно – эмиссионная спектрометрия (АЭС)

Эффект

Атомная эмиссионная спектрометрия (АЭС) – это массовый метод элементного анализа. Он основан на измерении спектра испускания света в области длин волн от 120 до 1000 нм атомными парами химических элементов пробы анализируемого вещества. Спектры испускания света конкретными атомами строго индивидуальны, как и сами атомы.

Наличие в измеренном спектре аналитических сигналов, отражающих излучение света определённых длин волн, присущих атомам конкретного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в пробе анализируемого вещества (качественный анализ). Интенсивность излучения света определённых длин волн служит мерой концентрации последних (количественный анализ) в пробе вещества объекта анализа.

Для получения спектра испускания атомов вещество следует перевести в атомарное состояние и возбудить атомы. Все атомы можно заставить излучать свет в УФ- и видимой области. Для этого необходимо внешнее воздействие такой силы, чтобы

- произошел разрыв межмолекулярных химических связей вещества, находящегося в конденсированном или твердом состоянии, то есть, чтобы образовались отдельные молекулы;
- молекулы распались на атомы;
- атомы перешли из основного состояния в возбужденное, причем необходимо, чтобы изменилось энергетическое состояние внешних, валентных электронов в атоме.

Переходя в возбужденное состояние валентные электроны приобретают дополнительную энергию, которую атом может сохранять порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ с. При самопроизвольном возвращении электронов в исходное состояние, атом будет излучать запасённую энергию в виде УФ- и видимого света. Так как строение электронных оболочек у атомов разное, то и набор квантов излучения $\{h\nu_i\}$ с разными частотами ν_i (длинами волн λ_i) будет у каждого атома свой.

$$\{h\nu_i\} = \{hc/\lambda_i\} = \{\Delta E_i\} = \{E_i^* - E_o\},$$

где E_i^* , E_o – энергия i -го верхнего возбужденного и основного уровня валентного электрона; ν – частота; c – скорость света; λ – длина волны излучения; h – постоянная Планка.

Атомизацию вещества можно осуществить при температуре выше 1000 °С в пламени или плазме в устройстве, называемом атомизатором.

Излучение источника света складывается из излучения атомов всех элементов, присутствующих в пробе. Для элементного анализа необходимо выделить излучение каждого элемента. Это осуществляют с помощью оптических приборов – спектрометров, в которых световые лучи с разными длинами волн отделяются в пространстве друг от друга. Излучение источника света, разложенное по длинам волн, называется спектром испускания.

Излученные кванты света можно зарегистрировать несколькими способами, например, визуально, фотографическим или электрометрическим способом. Квантам света одной длины волны соответствует спектральный сигнал на регистрирующем устройстве. В визуальном и фотографическом способе регистрации сигнал представляет собой линию, в электрометрическом – сигнал регистрируется в форме узкого пика. Совокупность спектральных сигналов представляет собой спектр испускания атома. Спектр характеризуется числом сигналов, интенсивностью и шириной сигнала и их взаимным расположением. Центр сигнала характеризуется значением длины волны λ_i .

При любом способе атомизации не происходит 100-ного распада молекул на атомы. Поэтому в пламени или плазме всегда будут присутствовать разнообразные структурные частицы – атомы, ионы, радикалы, молекулы, которые тоже переходят в возбужденное состояние и излучают свет со своим набором длин волн. Последнее осложняет интерпретацию результатов элементного анализа.

Число сигналов в спектре определяется числом валентных электронов в атоме элемента, строением электронных оболочек (s, p, d, f), температурой плазмы, и составляет от нескольких единиц, например, для натрия и калия, до нескольких тысяч для железа и вольфрама. Вид спектра может быть линейчатый для атомов и ионов, полосатый для радикалов и двухатомных молекул и сплошной для продуктов взаимодействия при высоких температурах, например, атмосферных газов с плазмообразующим веществом.

Интенсивность каждого сигнала в спектре испускания атомов зависит от электронного строения атома, температуры плазмы, концентрации электронов в плазме, концентрации в плазме возбужденных атомов, излучающих свет. Концентрация возбужденных атомов пропорциональна числу невозбужденных атомов в плазме, которое, в свою очередь, пропорционально содержанию атомов определяемого элемента в пробе анализируемого вещества. Интенсивность спектрального сигнала зависит также от множества внутренних факторов, неподдающихся учету. На способность к излучению данным атомом влияют форма нахождения элемента в пробе анализируемого вещества, сопутствующие компоненты и агрегатное состояние анализируемого вещества.

Средства измерения

Основные блоки средств измерения атомных эмиссионных спектров – это атомизатор, монохроматор, детектор, регистрирующее устройство. По способу регистрации спектра средства измерения подразделяют на визуальные (стиллоскоп, стиллометр), фотографические (спектрографы), фотоэлектрические (спектрометры). В стиллоскопе приёмник излучения – глаз человека; предназначается для быстрого визуального качественного и сравнительного количественного анализа черных и цветных металлов и сплавов, излучающих свет в видимой области спектра. В спектрографе спектр регистрируют на фотопластинке, которую далее проявляют и закрепляют как черно-белую фотографию. В спектрометре спектр регистрируется на экране компьютера.

Атомизатор. Для получения спектра испускания света необходимо перевести вещество в атомарное состояние (состояние атомного пара) и возбудить атомы определяемого элемента. Атомизация вещества в АЭС происходит за счет высокой температуры. Вещество испаряется, распадается на молекулы, молекулы далее распадаются на атомы и за счет энергии пламени или плазмы возбуждаются с после-

дующим излучением света со строго индивидуальным набором длин волн каждым возбужденным атомом конкретного элемента. В качестве источников атомизации и возбуждения атомов в различных типах спектрометров применяют:

- *пламя горелки*; в горелку поступает топливный газ ацетилен или пропан и воздух или оксид азота, кислород которых играет роль окислителя; ввод анализируемой жидкости в пламя обычно осуществляется путем ее пневматического распыления; применяют как атомизатор и источник возбуждения спектров в методе фотометрии пламени;
- *дуговой электрический разряд* между двумя вертикально расположенными электродами; к электродам прикладывают такое постоянное или переменное напряжение, при котором происходит пробой атмосферного воздуха между ними, воздух ионизируется и между электродами возникает электропроводящая плазма; для дугового разряда характерна нестабильность характеристик плазмы; твёрдое анализируемое вещество в виде порошка помещают в углубление (канал) в нижнем электроде;
- *искровой низко- или высоковольтный электрический разряд* между двумя вертикально расположенными электродами, в результате чего между ними возникает электропроводящая плазма; твёрдое анализируемое вещество в виде порошка помещают в углубление (канал) в нижнем электроде;
- *низковольтный импульсный разряд*;
- *тлеющий газовый разряд* различной формы;
- *высокочастотная индуктивно-связанная плазма (ИСП)* в атмосфере инертных газов при атмосферном давлении; в атомизатор с ИСП проба анализируемого вещества впрыскивается в виде аэрозоля, следовательно пробы твёрдого вещества должны быть предварительно переведены подходящим способом в растворённое состояние;
- *сверхвысокочастотный (микроволновый) разряд*;
- *лазерное излучение (лазерная абляция)*, (таблица 3.1.).

На рис. 3.2 и 3.3 представлены внешний вид и схемы различных атомизаторов.



Рис. 3.2. Внешний вид атомизатора дуги постоянного тока в спектрографе ДФС-8 (а) и спектрометре (б)

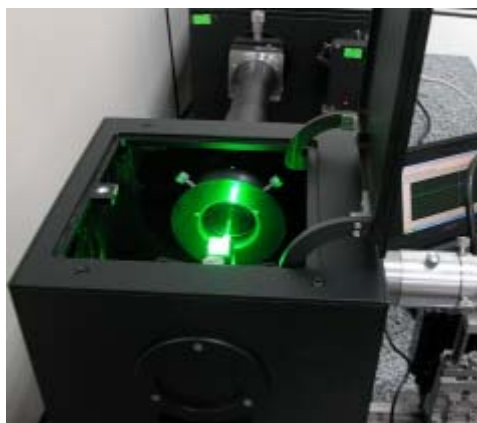


Рис. 3.3. Внешний вид атомизатора с возбуждением спектра в лазерной плазме

Таблица 3.1

Типы атомизаторов, применяемые в атомно-эмиссионных спектрометрах, и их возможности

Тип источника возбуждения	$T^{\circ}C$	Агрегатное состояние пробы анализируемого вещества	$C_n, \% \text{ масс. } 10^{-x}$	$\sigma_r, \%$	Определяемые элементы
Пламя (топливо+окислитель)	1500 – 3000	Раствор	-7 – -2	1 – 5	Щелочные и щелочно-земельные элементы
Электрическая дуга	3000 – 7000	Твердое	-4 – -2	10 – 20	Нск-ко десятков
Электрическая искра	10000 – 12000	Твердое	-3 – -1	5 – 10	Нск-ко десятков
Индуктивно связанная плазма ИСП	6000 – 10000	Раствор, аэрозоль	-8 – -2	0,5 – 5	70, в т.ч. P, S, As, V, Sn
Тлеющий разряд - бомбардировка поверхности ионами при пониженном давлении инертного газа (полюс катод)		Твердое			C, S, P, металлы
Лазер, испарение с поверхности (лазерная абляция)		Твердое			Нск-ко десятков

Примечание: $C_n, \% \text{ масс. } 10^{-x}$ – предел определения элемента; $\sigma_r, \%$ – относительное стандартное отклонение

Дуговой разряд в варианте просыпки. Кроме традиционного варианта дуги с вертикально расположенными электродами, при анализе порошковых проб вещества руд и минералов применяется дуга, в так называемом варианте просыпки (вдувания), когда проба мелкодисперсного вещества не испаряется из канала угольного электрода, а просыпается (вдувается) через плазму дугового разряда между двумя горизонтально расположенными угольными электродами, рис.3.4. Проба вводится в

дугу потоком воздуха, что стабилизирует состояние плазмы, и способствует снижению случайных погрешностей анализа по сравнению с дугой между вертикальными электродами. Однако при таком способе атомизации вещества интенсивность спектральных линий зависит ещё и от размеров вдуваемых частиц порошкообразного вещества. Способ разряда в варианте просыпки широко использовался в массовом полуколичественном элементном анализе в 70 – 90-е годы прошлого столетия в геологических работах.

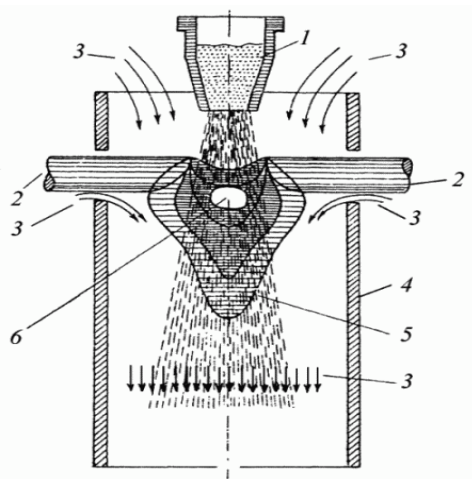


Рис. 3.4. Принципиальная схема ввода порошковой пробы в дуговой разряд методом просыпки – вдувания: 1 – порошковая проба в вибрирующей воронке; 2 – электроды дуги; 3 – охлаждающий и плазмообразующий потоки воздуха; 4 – цилиндрический воздухопровод; 5 – плазма дуги; 6 – окно в воздухопроводе для наблюдения излучения из рабочей области дуговой плазмы.

[http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimiya_i_tekhnologa/03_analiticheskaya_khimiya_chast_II/5030]

Индуктивно-связанная плазма. Данный атомизатор представляет собой разновидность безэлектродного высокочастотного разряда, поддерживаемого в специальной горелке, состоящей из концентрически расположенных трех (реже – двух) кварцевых трубок (рис. 3.5, 3.6). В зазор между внешней и промежуточной трубками подается внешний (охлаждающий) поток газа (аргон или молекулярный газ), по средней трубке – промежуточный поток (только аргон), по центральной трубке осуществляется транспорт анализируемого раствора в виде аэрозоля в плазму. Открытый конец горелки окружен индукционной катушкой, соединенной с ВЧ-генератором и охлаждаемой водой. Для получения плазмы используют ВЧ-генераторы с потребляемой мощностью 1,5 – 5 кВт и рабочей частотой в диапазоне от 27 до 50 МГц.

Для возбуждения разряда плазмообразующий газ аргон предварительно ионизируют с помощью высоковольтной искры (катушка Тесла). В ионизированном газе возникает разряд, питаемый магнитным полем. Ток высокой частоты, протекающий через катушку-соленоид, создает переменное магнитное поле. Под его воздействием внутри катушки индуцируется вихревое электрическое поле. Вихревой электрический ток нагревает и ионизирует поступающие снизу порции газа за счет джоулевого тепла. Магнитное поле токопроводящей плазмы сжимает кольцевой ток в тор (скин-эффект).

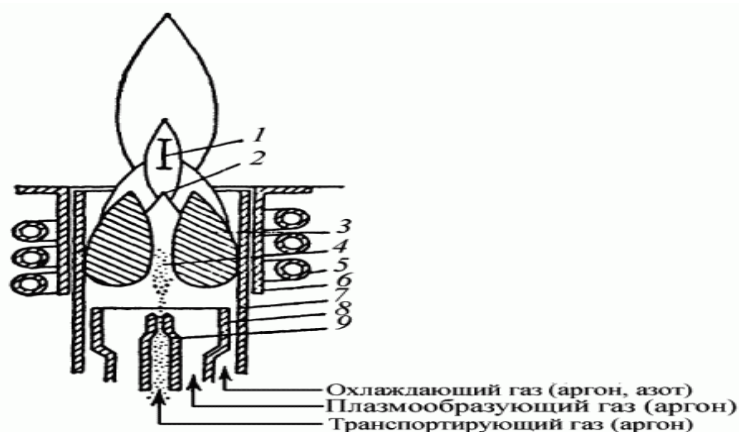
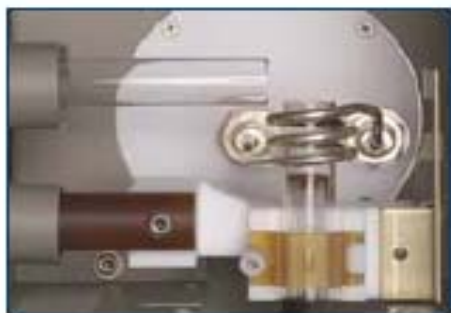


Рис. 3.5. Схема горелки для высокочастотного индукционного разряда:

1 – аналитическая зона; 2 – зона первичного излучения; 3 – зона разряда (скин-слой); 4 – зона предварительного нагрева; 5 – индуктор; 6 – защитная трубка, предотвращающая пробой на индуктор;

7, 8, 9 – внешняя, промежуточная, центральная трубки соответственно

[http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/03_analiticheskaya_khimiya_chast_II/5030]



Radial Configuration



Axial/Dual View Configuration

Рис. 3.6. Внешний вид атомизатора ИСП с радиальным и аксиальным измерением излучения плазмы

Обычно в плазму вводят растворённую в водном или органическом растворителе пробу анализируемого вещества в виде аэрозоля. Аэрозоль распространяется вдоль центрального канала разряда, практически не задевая электропроводящего скин-слоя и не влияя на его характеристики; в этом заключается одна из главных особенностей ИСП-разряда, отличающая его, например, от дуговых атомизаторов. Для ввода жидких проб используют различные конструкции пневматических и ультразвуковых распылителей. В ультразвуковых распылителях распыление происходит за счет энергии акустических колебаний, а газовый поток служит только для переноса аэрозоля в горелку. Эти распылители образуют тонкий аэрозоль с узким распределением частиц по размерам. Эффективность их генерации, по крайней мере, в 10 – 20 раз больше, чем у пневматических распылителей, что позволяет получать лучшее отношение сигнал /фон и снижать предел определения. Во всех типах распылителей используется принудительная подача раствора пробы с помощью перистальтического насоса. Наряду с этим применяется введение проб анализируемого вещества в виде конденсатов, образующихся при испарении вещества в электротермическом атомизаторе, дуге, искре, плазме лазерного факела, а также в виде тонкодисперсных порошков, взвешенных в потоке газа или жидкости.

Монохроматор. Возбужденный атом испускает световые волны различных длин волн. Для разложения полихроматического света на монохроматические волны в различных вариантах атомно-эмиссионных спектрометров используют различные диспергирующие элементы, призму, штриховые либо отражательные дифракционные решетки с профилированным штрихом (эшелле-решетки), интерферометр.

Детектор. В различных вариантах атомно-эмиссионных спектрометров используются и различные приёмники излученного света. В стилоскопе приёмником излучения служит глаз человека. В спектрографе приёмником излучения служит фотопластинка, на которую фотографируют спектр испускания света атомами, далее с помощью средства измерения, которое называется микрофотометр, измеряют с помощью фотоэлемента и микроамперметра интенсивность излучения света в единицах почернения линии на фотопластинке.

В спектрометрах реализовано прямое измерение интенсивности спектральных линий, с использованием различных типов детекторов:

- *кремневая фотодиодная матрица* (синоним фотодиодная линейка), состоящая из линейного массива множественных фотодиодных элементов и набора транзисторов для управления работой ячеек и усиления их сигналов; каждый фотодиодный элемент содержит р-п-переход с Р и N участками; матрица включена в режиме накопления и осуществляет преобразование оптического сигнала в электрический аналоговый пропорционально величине светового потока за время накопления;

- *кремниевый твердотельный полупроводниковый светочувствительный детектор (CCD)*, (синоним детектор с зарядовой связью или прибор с зарядовой связью (ПЗС)) с широким динамическим диапазоном детектирования. Чувствительный элемент (ячейка, пиксель) данного детектора представляет собой МОП (металл — оксид — полупроводник) конденсатор, который накапливает заряд, разряжаясь при попадании фотона на фоточувствительную поверхность, рис. 3.7.



Рис.3.7. Внешний вид CCD детекторов и фотодиодных матриц для детектирования сигналов в разных областях длин волн

Скопившийся на конденсаторе заряд, генерированный фотонами, пропорционален интенсивности падающего света и времени облучения. При завершении времени интеграции оставшийся заряд поступает в буфер и сигнал переносится на аналого-цифровой преобразователь. Каждый из миниатюрных чувствительных элементов полупроводникового детектора способен индивидуально сохранять заряд, генерированный в нём фотоном, и может быть отдельно сканирован для получения результатов измерений. Чувствительные элементы могут быть собраны в линейные или двумерные структуры, имеющие от сотен до сотен тысяч пикселей микронных размеров, что позволяет одновременно перекрывать большие спектральные диапазоны и регистрировать попадающие на них оптические сигналы с высоким разрешением.

- *фотоэлектронный умножитель (ФЭУ)*, рис. 3.8, представляет собой, электровакуумный прибор, в котором поток электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения (фототок), усиливается в умножительной диодной системе в результате вторичной электронной эмиссии; ток в цепи анода (коллектора вторичных электронов) значительно превышает первоначальный фототок (обычно в 10^5 раз и выше); наиболее распространены ФЭУ, в которых усиление потока электронов осуществляется при помощи нескольких специальных электродов изогнутой формы – «динодов», обладающих коэффициентом вторичной эмиссии больше единицы. Диноды бывают дискретные (коробчатые, ковшеобразной и тороидальной формы, сетки, жалюзи, плёнки) и распределённые (пластинчатые, шелевые и трубчатые). Для фокусировки и ускорения электронов на анод и диноды подаётся высокое напряжение (600—3000 В); иногда также применяется магнитная фокусировка, либо фокусировка в скрещенных электрическом и магнитном полях.

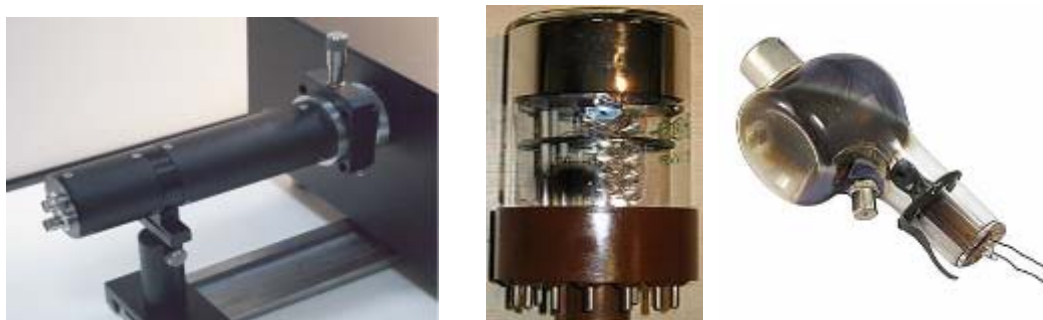


Рис. 3.8. Внешний вид фотоэлектронных умножителей различных фирм

Регистрирующее устройство. На рисунке 3.9 представлены линейчатые спектры испускания света атомами элементов пробы анализируемого вещества гранита и спектр вещества эталона – металлического железа, *ос.ч.*, зарегистрированные спектрографом на фотопластинке. Спектр на проявленной фотопластинке представляет собой набор различных по интенсивности довольно четких темных линий (полос). На оси абсцисс отложены длины волн в *ангстремах*, Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ м}$). В эталонном спектре железа помечены длины волн других элементов.

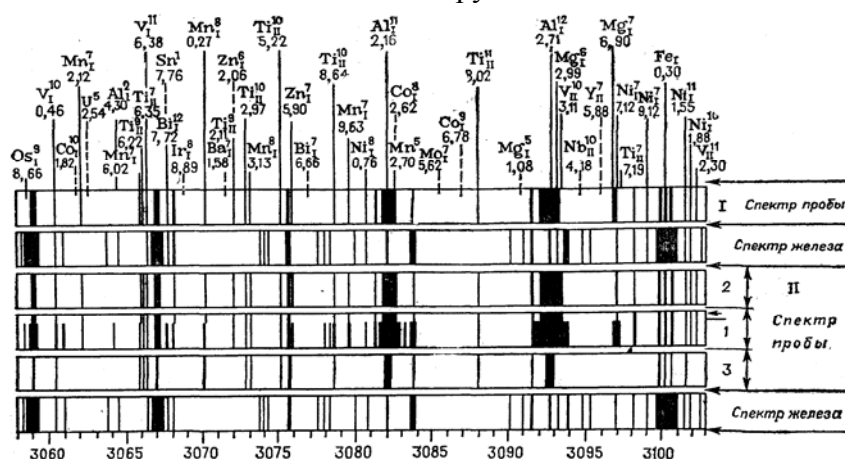


Рис. 3.9. Спектр испускания света пробы вещества гранита, зарегистрированный на фотопластинке встык со спектром вещества эталона – железа *ос.ч.*, с целью проведения качественного элементного анализа вещества гранита

[заимствовано из «Физико-химические методы анализа: Практическое руководство. / Под ред. В.В. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 376 с.»]

В спектрометрах спектр регистрируется электронным устройством в комбинации с ЭВМ. На экране компьютера шкала длин волн разбита построчно на области, разными цветами высвечиваются области аналитических сигналов (диапазоны длин волн), принадлежащие конкретному элементу. На рисунке 3.10 представлен вид обзорного эмиссионного спектра атомов, присутствующих в веществе водопроводной воды. Весь спектр разбит построчно, на экране видна многострочная развертка по длинам волн, в спектре присутствуют линии более 30 элементов.

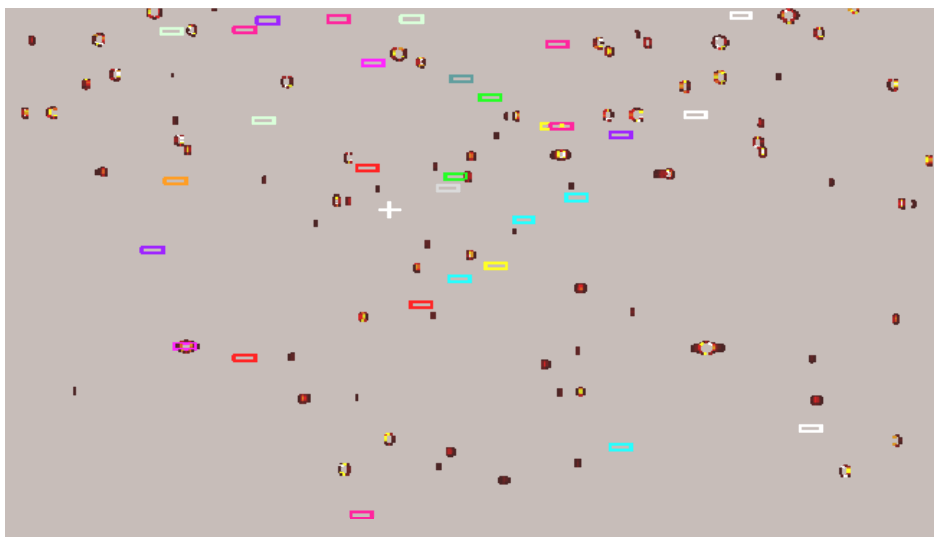


Рис.3.10. Обзорный спектр испускания атомов, регистрируемый на экране компьютера

На рис.3.11 представлен вид эмиссионного спектр атомов, регистрируемый по длинам волн в узкой области спектра на компьютере. Аналитические сигналы каждого элемента представляют собой узкий пик в координатах «Интенсивность излучения – длина волны». Видно, что пики имеют разную интенсивность, но одинаковую ширину (естественная ширина спектральной линии).

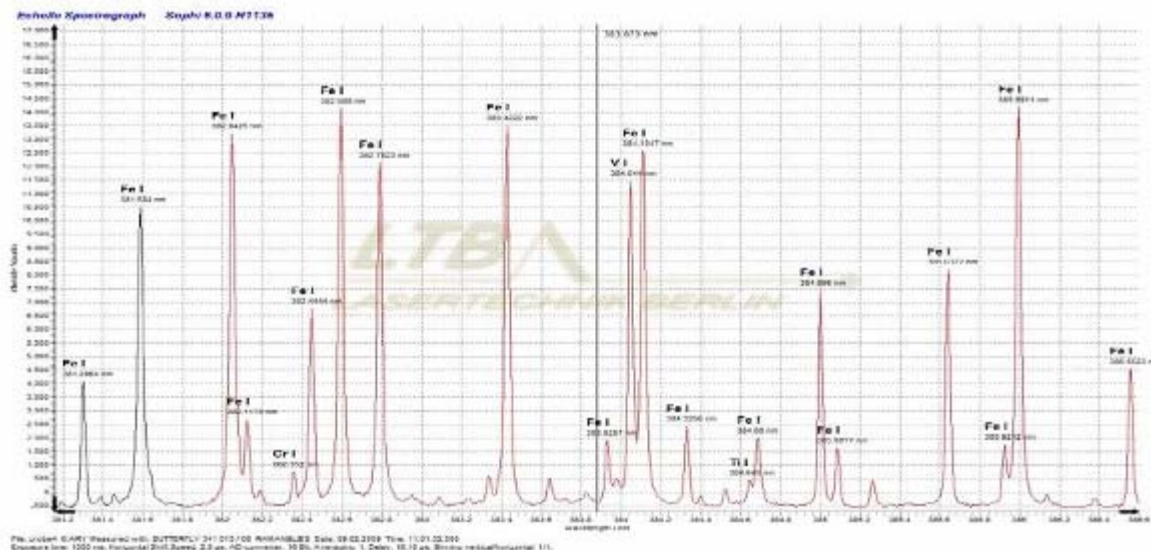


Рис.3.11. Спектр испускания атомов, регистрируемый по длинам волн в узкой области спектра на компьютере

Качественный анализ методом АЭС

Цель качественного анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии – идентификация элементов, присутствующих в пробе анализируемого вещества, или доказательство наличия в ней конкретного элемента по его характеристическому эмиссионному спектру. Качественный анализ проводится сравнением спектра испускания света пробой анализируемого вещества и эталонного спектра железа путём совмещения шкалы длин волн. Совпадение положения сигналов и их относительной интенсивности в эталонном спектре и в спектре анализируемого вещества говорит о наличии соответствующего элемента в пробе анализируемого вещества.

Например, аналитические сигналы для атомов меди – это излучение света с длинами волн 324.754, 327.396, 282.437, 261.836 нм; аналитические сигналы для атомов молибдена – это излучение света с длинами волн 317.035, 313.259, 315.817 нм.

Характеристические эмиссионные спектры элементов являются таким же основным определяющим свойством химического элемента, как его атомный номер и масса атомного ядра. Качественный анализ по эмиссионным спектрам обладает исключительно надежным и полностью аргументированным теоретическим фундаментом, поэтому результаты качественного анализа по эмиссионным спектрам при правильном его проведении однозначны и окончательны.

Количественный анализ методом АЭС

Содержание компонента в пробе вещества находят из градуировочного графика по общепринятому способу. Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра используют вещества сравнения (эталонные) – либо химические реактивы, либо стандартные образцы состава вещества, желательно сходных по химическому составу с пробой анализируемого вещества, так как метод эмиссионной спектроскопии – матричнозависимый. Из вещества сравнения готовят стандартную твердую смесь или стандартный раствор. Далее готовят градуировочные твердые смеси или стандартные растворы, различающихся по содержанию определяемого элемента, измеряют интенсивность излучения света для выбранной длины волны в спектральном диапазоне и строят градуировочный график.

На рис. 3.12 представлена типичная градуировочная зависимость интенсивности спектральной линии от содержания элемента в пробе вещества, получаемой при фотографии спектра на фотопластинках и детектировании с помощью фотоэлемента.

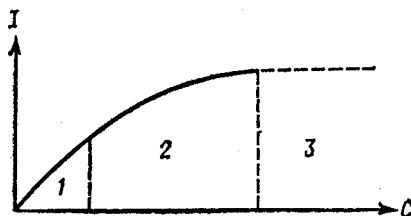


Рис. 3.12. Типичный вид градуировочного графика в методе атомно-эмиссионной спектроскопии, полученного для спектрографа [Физико-химические методы анализа: практ. рук-во./ Под ред. В.В. Алесковского – Л.: Химия, 1988.]

На рисунке 3.12 участок 1 – участок линейной зависимости, реализуется только для малых концентраций возбуждённых атомов в плазме атомизатора. При повышении концентрации атомов в плазме возникает явление самопоглощения кван-

тов света невозбужденными атомами (нелинейный участок 2), которых в плазме намного больше, чем возбужденных, и на приёмник излучения попадает меньше энергии, чем могло бы быть. Участок 3 – здесь интенсивность излучения перестает зависеть от концентрации атомов в плазме и становится максимально возможной. Это состояние называют явлением излучения абсолютно черного тела для данной температуры в данном спектральном интервале длин волн. Следовательно, в плазме необходимо поддерживать баланс по концентрации атомов в нормальном состоянии N_0 во время измерения интенсивности излучения.

На практике используют участки 1 и 2, для которых получена экспериментальная зависимость – уравнение Ломакина:

$$I = a \cdot C^b, \quad \text{или} \quad \lg I = \lg a + b \lg C$$

где a – коэффициент, отражающий параметры разряда, условия поступления вещества в плазму, условия возбуждения атомов и совершаемые энергетические переходы; b – коэффициент, который отражает явление самопоглощения света невозбужденными атомами в плазме; C – концентрация элемента в пробе анализируемого вещества.

Интенсивность аналитического сигнала в атомно-эмиссионной спектрометрии зависит от множества внутренних и внешних факторов, неподдающихся учету. Так как их учесть невозможно, то измеряют отношение интенсивности излучённого света элемента I_x к интенсивности излучённого света внутреннего стандарта I_{cm} :

$$I_x / I_{cm} = (C_x / C_{cm})^b$$

Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в градуировочных смесях, измеренной электронным приёмником излучения, имеет линейный вид для широкого диапазона концентраций определяемого элемента, рис. 3.13

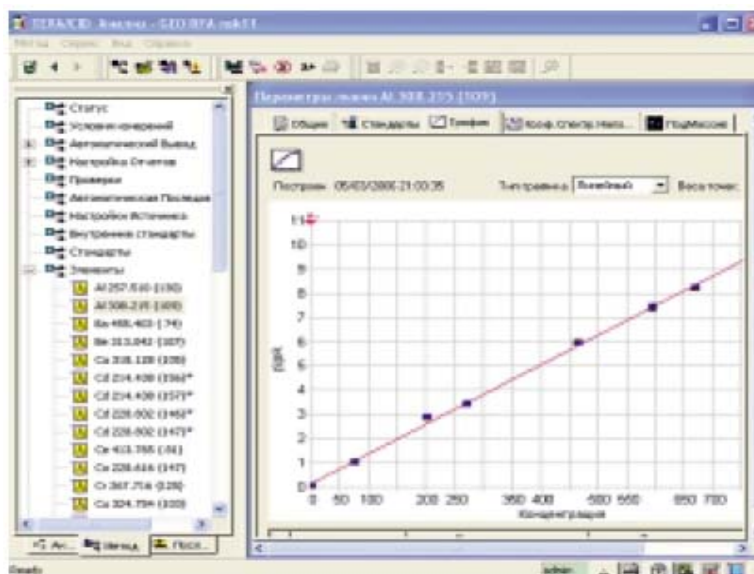


Рис.3.13. Типичный вид градуировочного графика, полученного для атомно-эмиссионного спектрометра с электронным приёмником и изображением графика на экране компьютера

Модели атомно-эмиссионных спектрометров

Различные типы атомно-эмиссионных спектрометров позволяют регистрировать спектры испускания света в области 120 – 1000 нм, проводить анализ в режиме последовательного автодозирования с помощью автосамплера до 130 проб анализируемого вещества.

Optima, атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой фирмы PerkinElmer рис. 3.14.



Рис. 3.14. Внешний вид атомно-эмиссионного спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima-5300

В новой серии АЭС с ИСП Optima 8X00 усовершенствовано устройство генерации индуктивно-связанной плазмы за счёт использования запатентованного RF-генератора *Flat Plate Plasma Technology*, в котором вместо трех-двухвитковой индукционной катушки используются индукционные пластины, рис.3.15, создающие и поддерживающие устойчивую и малочувствительную к матрице пробы анализируемого вещества плазму.

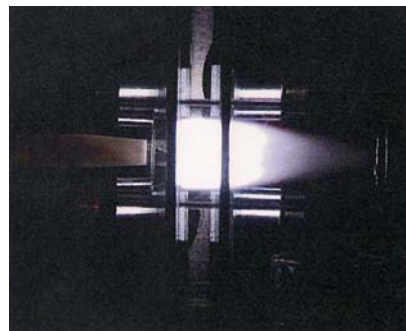


Рис. 3.15. Внешний вид атомизатора ИСП с индукционными пластинами и изображение плазмы в таком атомизаторе

Также разработана новая технология распыления аэрозоля: распылитель eNeb, у которого отверстия, выполненные лазером, создают и формируют однородный поток аэрозоля с минимально возможным на сегодняшний день однородным размером частиц в 10 мкм. Система впрыска аэрозоля в плазму в виде густого тумана обеспечивает снижение пределов определения, повышения повторяемости результатов

анализа. Одновременно, предлагаемые новшества приводят к снижению эксплуатационных расходов (расход аргона в два раза меньше по сравнению с ИСП-АЭС других фирм), всё это резко снижает себестоимость метода ИСП-АЭС.

iCAP, ИСП-АЭС, Thermo Scientific, рис. 3.16, спектрометры с двойным (аксиальным и радиальным) или только радиальным наблюдением плазмы. Невероятно малые размеры и масса спектрометра. 10 элементов имеют пределы обнаружения $0.001 - 0.01 \text{ мкг/дм}^3$, 17 элементов имеют пределы обнаружения $0.01 - 0.1 \text{ мкг/дм}^3$, и 39 элементов имеют пределы обнаружения $0.1 - 1 \text{ мкг/дм}^3$. Возможна работа с высокозасоленными растворами, плавиковой кислотой, органическими растворителями и легколетучими органическими растворителями. Ввод высокозасоленных растворов в ИСП производится с помощью распылительной камеры или автосамплером на 130 проб. Диспергирующий элемент спектрометра – высокоэнергетические Эшелле решетки перекрестного рассеивания, приёмник излучения – полупроводниковый детектор CID86. Детектор CID86 позволяет получать полные эмиссионные спектры с разрешением $0,007 \text{ нм}$ в течение нескольких секунд. В базе данных спектрометра содержится 50000 важнейших линий различных элементов. В Научно-аналитическом центре ТПУ имеется атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, модель *iCAP6300 Duo*.



Рис. 3.16. Внешний вид ИСП атомно-эмиссионного спектрометра *iCAP 6500*, Thermo Scientific

Атомно-эмиссионные ИСП спектрометры, Horiba Jobin-Yvon (Франция), рис. 3.17. Компания Horiba Jobin Yvon поставляет атомно-эмиссионные ИСП спектрометры для элементного анализа модельного ряда Ultima 2, JY2000-2, ACTIVA. Ultima 2 на сегодняшний день является самым чувствительным в мире ИСП_АЭС, который позволяет уверенно проводить анализ ультранизких концентраций элементов независимо от типа матрицы. JY2000-2 – это "рабочая лошадка лаборатории", идеально подходящая для рутинных измерений и обеспечивающая высокую воспроизводимость и точность измерений при умеренной цене на прибор.



Рис. 3.17. Внешний вид ИСП-АЭС модели JY2000-2

Преимущества ИСП спектрометров производства Horiba Jobin Yvon:

- вертикальная горелка с радиальным измерением излучения плазмы, рис. 3.18; при радиальном измерении излучения плазмы (голубое свечение) фоновое свечение области плазмы, ответственной за матричный эффект (сине-фиолетовое и красное свечение), не попадает в спектрометр, а значит, матричный эффект практически отсутствует.

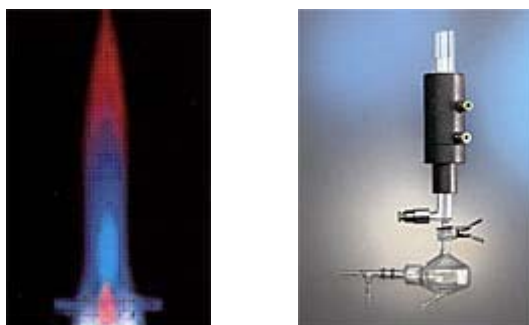


Рис. 3.18. Внешний вид атомизатора ИСП с радиальным измерением излучения плазмы

- все модели ИСП-спектрометров выполнены на дифракционных решетках собственного производства, Jobin Yvon – единственная компания в мире, способная изготавливать решетки большого размера. Оптика огромных размеров позволяет анализировать все типы веществ в одной радиальной схеме измерения излучения плазмы без переключений. В случае ИСП-приборов на решетках Эшелле слабая дифракционная эффективность решетки заставляет производителей прибегать к аксиальной плазме и затем бороться с ее проблемами – с эффектом матрицы, искажающий результаты элементного анализа.

- в приборах Ultima 2 и JY2000-2 используются патентованные детекторы HDD® на основе ФЭУ с расширенным динамическим диапазоном и автоматической регулировкой усиления. Это позволяет, не меняя параметров измерения и не опасаясь эффекта насыщения, регистрировать ультранизкие следовые концентрации элементов одновременно со средними и высокими концентрациями. Динамический диапазон HDD детекторов составляет 10^{10} , что на 4 – 5 порядков больше динамического диапазона CCD детекторов, которые подвержены эффекту насыщения из-за невозможности регулировки усиления для каждой спектральной линии отдельно.

- спектрометр Ultima 2 выполнен на базе монохроматора Черни-Тернера с фокусным расстоянием 1 м имеет низкий предел определения и наилучшее разрешение среди всех моделей ИСП-АЭС. Ultima 2 обеспечивает минимум спектральных ин-

терференций и идеально подходит для решения сложных аналитических задач, например, для определения следовых концентраций и анализа веществ неизвестного состава.

- спектрометры модельного ряда АСТІВА объединили в себе достоинства Ultima 2 и JY2000-2 с последовательной и одновременной регистрацией спектра. В ИСП-АЭС АСТІВА-М установлен уникальный дорогостоящий back-illuminated CCD детектор, не имеющий аналогов среди ИСП-спектрометров (содержит более миллиона пикселей и спектральный диапазон чувствительности начинается с глубокого УФ – от 120 нм), позволяющий регистрировать полный спектр, что даёт возможность определять до 75 элементов за 30 секунд при сохранении высокого оптического разрешения и светосилы прибора, а значит, сохранении низких пределов определения. Приборы серии АСТІВА идеально подходят для решения аналитических задач в лабораториях, где требуется анализ большого количества образцов при высоком качестве измерений.

Атомно-эмиссионные спектрометры с лазерной абляцией LIBS. На рис.3.19 представлен внешний вид атомно-эмиссионного спектрометра на основе лазерной абляции со встроенной лазерной системой. Спектр в таком спектрометре регистрируется на видеокамеру.



Рис. 3.19. Внешний вид лазерного эмиссионного спектрометра LIBS ELITE

Метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS) с атомизацией и возбуждением атомов способом лазерной абляции является практически единственным методом, позволяющим проводить мгновенный неразрушающий многоэлементный анализ любых веществ без предварительной подготовки к измерению спектра. На основе LIBS разработана измерительная система для элементного анализа вещества зерна на содержание практически всех элементов. Система состоит из компактного эшелле спектрометра высокого разрешения ARYELLE 400 с детектором, мощного компактного и надежного Nd:YAG лазера ULTRA 50, корпуса защиты лазера со встроенным держателем кернов, сканера DCS 1000, линейных направляющих, контрольного лазера и дополнительной системы видеонаблюдения. Сканер DCS 1000, рис.3.20, позволяет проводить любые последовательности измерений элементного состава в точках на зернах без предварительной подготовки вещества зерна. Вещество в точке на поверхности зерна подвергается воздействию лазерной абляции, и спектр атомной эмиссии плазмы используется для проведения

элементного анализа с помощью соответствующего программного обеспечения со встроенной базой данных спектров всех элементов.

Метод LIBS реализован также в блочно-модульной портативной системе AvaLIBS, рис. 3.21, состоящей из лазера Big Sky Ultra CFR Nd: YAG laser, системы Pelicase™, представляющую собой основную консоль, в которой могут быть размещены до шести спектрометров, к ней же присоединены излучающий и детектирующий модули.

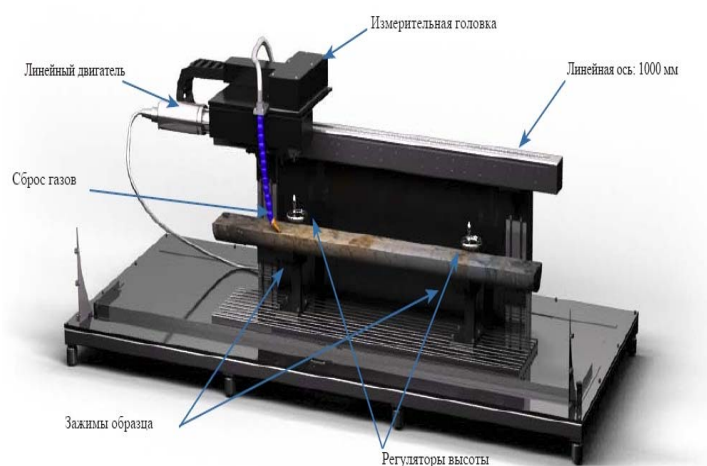


Рис. 3.20. Внешний вид сканера элементного состава кернов DCS 1000 методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии [http://www.soctrade.com/equipment/lbdc1000/]



Рис.3.21. AvaLIBS Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр для элементного анализа [http://www.avantes.ru/spectrometer/avalibs.php]

Мобильные атомно-эмиссионные спектрометры

Для проведения элементного анализа в жестких полевых условиях разработаны мобильные атомно-эмиссионные спектрометры, рис. 3.21, Оптическая система расположена в переносном датчике, что позволяет сохранять высокую точность измерений даже при удалении от основного блока прибора.

Большая часть современных спектрометров представляет собой громоздкие и тяжелые устройства, стоимостью от 75 до 100 тысяч долларов США, которые проблематично использовать вне лаборатории в полевых условиях, даже специально

для таких условий созданных. Вероятно, в скором времени для полевых условий будут разработаны дешевые Мини-АЭС (10 – 25 тысяч долларов США) с макро возможностями, о которых сообщено в научном журнале [Bradley Jones, Anal. Chem., DOI: 10.1021/ac1027897], рис.3.23.



Рис.3.22. Мобильный атомно-эмиссионный спектрометр ARC-MET 8000

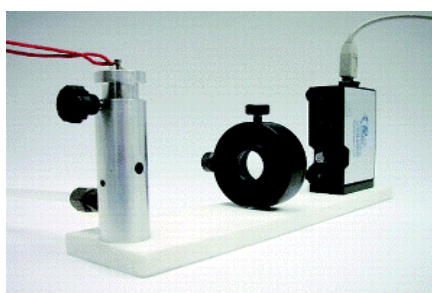


Рис.3.23. Внешний вид Мини АЭС

[<http://mchuprynin.wordpress.com/2011/03/18/мини-атомно-эмиссионный-спектрометр>]

Вес спектрометра не превышает килограмма, он смонтирован на прочной керамической основе с габаритами $6 \times 30 \times 1$ см. Мини АЭС т состоит из трех блоков: небольшого по размеру спектрометра с детектором CCD, линзы и полый ячейки из алюминия, в которой размещена вольфрамовая спираль. Каплю анализируемого раствора помещают на вольфрамовую нить, далее её нагревают, пропуская через нить электрический ток (источник питания – аккумулятор автомобиля). При высокой температуре проба испаряется, молекулы распадаются на атомы, атомы возбуждаются и излучают свет. Излучение с помощью линзы фокусируется и направляется на CCD спектрометр; сигналы, полученные с помощью CCD спектрометра, передаются на ноутбук и с помощью программного обеспечения выполняется обработка спектров и на экран выдаются результаты элементного анализа.

Мини-АЭС позволяет определять 15 металлов (*Cs, Li, Rb, Sr, Mg, Ba, Al, Ga, Cr, Mn, Fe, Cu, V, Yb, Eu*). Точность определения элементов, испускающих излучение с длиной волны более 400 нм, сравнима с точностью определения обычных стационарных атомно-эмиссионных спектрометров, однако значительно снижается при определении элементов, излучающих свет в интервале 250 – 400 нм. Для проведения элементного анализа в портативном мини исполнении требуется всего лишь 20 мкл раствора пробы анализируемого вещества.

Возможности метода АЭС в анализе проб вещества геологических объектов

Объекты анализа. АЭС – один из основных методов элементного анализа проб неорганического и органического вещества природного и искусственного происхождения, находящихся в твердом и жидком агрегатном состоянии, в том числе вещества горных пород, руд, минералов; рыхлых отложений, золы растений, водных проб и их сухих остатков.

Определяемые компоненты: 70 химических элементов – металлы, малые концентрации редких и рассеянных, а также породообразующих элементов: *Ga, Ge, In, Tl, Be, B, Sb, Te, Re, U, P, F, W, Co, Ni, Mn, As, Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Se, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ta, Os, Ir, Pt, Th, F, Al, S, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Sn, Sb, Bi, Mg, Si, Ti, Ba.*

Виды выполняемых анализов – качественный и количественный элементный многокомпонентный анализ; определение главных, сопутствующих и следовых компонентов, микроанализ (навеска порядка нескольких мг); деструктивный анализ; контактный анализ.

Атомно-эмиссионным методом можно одновременно определять элементы геохимически обусловленных групп (от 10 – 15 до 35 – 40 элементов одновременно из одной навески анализируемого вещества).

Агрегатное состояние аналитической пробы вещества – раствор, вводимый в виде аэрозоля в пламя горелки для варианта с пламенной атомизацией пробы и ИСП-АЭС. Для остальных способов атомизации проба должна находиться в твердом агрегатном состоянии. В ИСП можно анализировать как большие объёмы растворов, подавая их в плазму непрерывным потоком, так и микрообъемы (порядка сотен мкл) при их импульсном введении в транспортирующий газ и импульсной регистрации спектров. Пробы газообразного вещества методом АЭС пока не анализируют, так как ещё не разработан способ ввода газообразной пробы в атомизатор.

Диапазон определяемого содержания от десятков % до $n \cdot 10^{-7}$ %. ИСП-АЭС характеризуется возможностью одновременного определения главных, сопутствующих и следовых компонентов пробы, что затруднительно для других источников возбуждения спектров.

Предел определения эмиссионного спектрографа с дуговым или искровым атомизатором для большинства элементов низок и равен нескольким граммам на тонну. Для ИСП-АЭС характерны ещё более низкие пределы определения большой группы элементов с высокой точностью измерений. Средний предел определения при анализе растворов по всем элементам составляет примерно 10 мкг/дм^3 , снижаясь для некоторых из них до $1-0.1 \text{ мкг/дм}^3$.

Методу АЭС присуща высокая надежность доказательства наличия химического элемента в пробе анализируемого вещества по его спектру. Достоверность результатов анализа для неорганического вещества выше, чем для органического.

Для электрометрических способов регистрации спектра градуировочные графики для многих элементов прямолинейны, параллельны друг другу и имеют угол

наклона около 45° , что упрощает градуировку спектрометра и снижает вероятность появления систематических погрешностей анализа.

Анализ методом АЭС – это экспрессный анализ, можно анализировать десятки и сотни проб вещества за смену. Получение максимального количества информации о химическом составе пробы вещества с минимальными затратами времени на анализ обеспечивает его высокую рентабельность. Возможна также автоматизация процесса анализа.

Недостатки: Для ИСП-разряда характерны спектры с большим числом спектральных сигналов, принадлежащих атомам, а также одно- и двухзарядным ионам, приводящих часто к наложениям сигналов на спектрограммах, затрудняющих качественный анализ (спектральные помехи). При больших содержаниях элементов (свыше 1 %) метод АЭС часто уступает по точности другим методам. Его результаты зависят не только от правильности градуировки спектрометра, но и от ряда других факторов – условий поступления паров пробы анализируемого вещества в источник возбуждения, режима работы источника, а также от химического состава и физических свойств анализируемого вещества. При расчетах невозможно учесть влияние на результат анализа общего химического состава проб анализируемого вещества и формы нахождения в нём определяемого элемента. Существенными недостатками рядового анализа методом АЭС являются высокий предел определения *Au, W, Sb, Ta, Nb, As, P, Hg*.

3.1.3 Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)

Эффект

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – метод количественного элементного анализа вещества, основанный на эффекте избирательного поглощения резонансного излучения света атомами химических элементов. Метод ААС предложен для использования А. Уолшем в 1955 г. Атомное поглощение (в отличие от молекулярного) наблюдается в очень узкой области спектра. При типичных условиях атомизации (атмосферное давление, температура 1000–3000 К) ширина линий поглощения составляет 0,001–0,01 нм. Для измерения абсорбции в центре линии достаточно просвечивать слой атомных паров определяемого элемента монохроматическим пучком света с длиной волны, соответствующей центру линии, и шириной линии испускания меньшей, чем линия поглощения. Это возможно при использовании источников линейчатого спектра того же элемента, концентрацию которого требуется определить в пробе анализируемого вещества. Интенсивность монохроматического пучка света должна быть достаточно высокой, чтобы была возможность определять микросодержания элементов в пробе анализируемого вещества.

Из теории атомной спектроскопии известно, что самые интенсивные спектральные линии в спектре излучения атома связаны с переходом из основного колебательного уровня v_0 первого возбужденного электронного уровня S_1 на колебательные уровни основного электронного уровня S_0 . Эти переходы называют *резонансными*, с соответствующими определёнными длинами волн. Если облучить конкретные атомы, например, кадмия, энергией, равной резонансному переходу ($\lambda=228,8$ нм), то атомы кадмия поглотят эту энергию. В результате поглощения кванта света валентные электроны атома кадмия перейдут на близлежащий энергетический уровень (возбудятся). Переход электронов в основное состояние примерно через 10^{-9} с будет сопровождаться либо излучением света с $\lambda=228,8$ нм, либо будет безизлучательным с выделением тепловой энергии.

Монохроматическое резонансное излучение в диапазоне 190 – 900 нм получают в источниках излучения различных видов. Применяют линейчатые источники света и источники сплошного спектра.

Измеряют интенсивность поглощения монохроматического резонансного излучения, характерного для определяемого элемента, атомами этого элемента, находящимися в парообразном состоянии (атомный пар элемента) в атомизаторе. Используют различные виды пламенных и электротермических атомизаторов для перевода пробы анализируемого вещества в парообразное атомарное состояние. Если на атомы определяемого элемента, находящиеся в атомизаторе, направить излучение света с резонансной частотой от внешнего источника, то излучение будет поглощаться этими атомами и его интенсивность уменьшится. Для выделения аналитического сигнала определяемого элемента от сигналов других компонентов, испускаемых от источника света и атомизатора, применяют различного типа монохроматоры и корректоры фонового (неселективного) поглощения. Аналитический сигнал измеряется в соответствующем детекторе и регистрируется на цифровом вольтметре или экране компьютера.

В атомно-абсорбционной спектрометрии аналитическим сигналом является величина уменьшения интенсивности резонансного излучения. Чем больше атомов определяемого элемента находится в атомизаторе, тем больше величина поглощённого резонансного излучения.

Спектральные сигналы, соответствующие резонансным переходам, очень узкие и строго индивидуальны для атомов каждого элемента, поэтому поглощение атомов других элементов, находящихся в атомизаторе, практически не влияют на результаты анализа.

Средства измерения

Основные блоки атомно – абсорбционного спектрометра: источник излучения, модулятор, атомизатор, монохроматор или полихроматор, детектор, регистрирующее устройство.

Источник излучения, излучающий монохроматический свет, характерной для определяемого элемента длины волны:

- *Лампа с полым катодом*, имеющая монохроматический спектр излучения. Представляет собой герметичный стеклянный баллон (с кварцевым окном) с впаянными в него катодом и анодом. Баллон заполнен инертным газом (*Ar* или *Ne*) до давления в несколько ГПа. Катод, в форме цилиндра или стакана, изготовлен из чистого металла или сплава, содержащего требуемый элемент. Для элементов с низкой температурой плавления (например, свинца) катод изготавливают из графита, пропитанного солями определяемого элемента. Анод – металлический стержень. При подаче на электроды напряжения порядка 200–300 В за счет термоэлектронной эмиссии внутри катодной полости возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов инертного газа. Ионы *Ar* или *Ne*, бомбардируя поверхность катода, выбивают атомы металла в газовую фаз, которые поступают в плазму тлеющего разряда, там возбуждаются за счёт столкновений с электронами и ионами, и примерно через 10^{-9} с излучают свет, соответствующий по энергии переходам в УФ- и видимом диапазоне длин волн определяемого элемента. Лампа имеет кварцевое окно, рис.3.24, а. Температура в тлеющем разряде порядка 800 °С (в АЭС ~ 8000 °С!), при этой температуре возбуждаются только резонансные переходы, и излучение на-

зывается резонансным. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода, плюс спектр, испускаемый возбужденными ионами инертного газа – наполнителя лампы (неселективное или фоновое излучение). В многоэлементных лампах (на 2 – 8 элемента) катод выполнен из сплава или из прессованных порошков нескольких элементов. Разработаны наборы лам, покрывающие диапазон длин волн 190 – 900 нм, позволяющие определять до 70 элементов на одной модели спектрометра.

- *Высокочастотные безэлектродные лампы (СВЧ-лампы)*, имеющие монохроматический спектр излучения, характеризующийся узкими линиями испускания (0,001 нм). Они представляют собой небольшие кварцевые ампулы (часто – шарики диаметром 2 см), заполненные инертным газом до давления 0,3–0,4 кПа и содержащие микрограммовые количества летучего соединения определяемого элемента в элементной или солевой форме. Для возбуждения свечения ампулу размещают внутри индукционной катушки ВЧ-генератора. Возбуждение спектра в таких лампах осуществляется за счет энергии электромагнитного поля, под воздействием которого происходит ионизация инертного газа, заполняющего лампу, а также испарение и атомизация элемента, находящегося внутри. Эти лампы используются для определения легкоплавких и легколетучих элементов: *As, Pb, Cd, Rb, Cs, Ga, Ge, Hg, K, Na, P, Sn, Sb, Bi, Se, Te, Tl, Zn* и др., для которых не удается изготовить лампы с полым катодом. Определение фосфора вообще стало возможным только с применением безэлектродных ламп.

- *Двухразрядные лампы*, в которых совмещены конструктивно в одном баллоне лампа с полым катодом и СВЧ-лампа; первая обеспечивает атомизацию вещества, вторая возбуждение атомов и резонансное излучение. Эти лампы имеют монохроматический спектр излучения.

- *Ксеноновые лампы* высокого и сверхвысокого давления с коротким дуговым разрядом, имеющие непрерывный спектр излучения в области 190 – 900 нм, рис.3.24,б.

- *Диодные лазеры* с перестраиваемой частотой (335 – 430 и 630 – 1600 нм). Перечень определяемых элементов меньше, чем для других источников монохроматического излучения. Излучение лазера высоко монохроматично, поэтому можно определять изотопы элементов.



Рис.3.24. Лампы с полым катодом (а), ксеноновая лампа (б)

Атомизатор – это устройство для перевода элемента из химического соединения, в каком он существует в пробе анализируемого вещества, в состояние атомного пара. Атомный пар определяемого элемента получают путём термической (термохимической или электротермической) атомизации пробы анализируемого вещества.

Пламя газовой горелки (термохимическая атомизация). Атомизатор представляет собой газовую горелку специальной конструкции, рис. 3.25,а, обеспечивающую постоянную и достаточно большую в 5 – 10 см длину поглощающего слоя пламени. Пламя горелки получают, поджигая топливный газ (ацетилен, пропан, бутан) с окислителем (закись азота, кислород воздуха). Вариации топлива и окислителя позволяют получать температуру пламени от 800 до 3000 °С. В пламя газовой горелки проба анализируемого вещества вводится распылением в виде аэрозоля (проба твёрдого вещества должна быть предварительно переведена в растворённое состояние). В пламени растворитель и анализируемое вещество испаряются, молекулы компонентов вещества распадаются на атомы, атомы, поглощая энергию от внешнего источника характеристического излучения элемента, переходят в возбужденное состояние.

Электропечь (электротермическая атомизация), рис. 3.25,б. Электропечь – графитовая трубка длиной до 3 см, диаметром до 1 см, с графитовым электродом в центре. Нагрев до 3000 °С осуществляется электроконтактным способом от трансформатора и регулируется силой тока. Трубка находится в специальной камере, заполненной инертным газом, например, аргоном высокой чистоты. Жидкую пробу в печь вводят микрошприцем, объем пробы до 50 мкл. Проба в виде раствора или порошка наносится на торец графитового электрода, и за счет мощного дугового разряда мгновенно испаряется и атомизируется. В электропечи атомизация вещества происходит полнее, чем в пламени, потому что графит при высокой температуре проявляет очень сильные восстановительные свойства, и побочные эффекты за счет химических взаимодействий или из-за неполного распада молекул с прочными химическими связями отсутствуют. Электропечь заполнена инертным газом, в котором отсутствует кислород воздуха, как в пламени горелки, поэтому возможно определять элементы Р и As, излучающие свет в вакуумной УФ-области. Кроме того, атомизированная проба вещества остается в замкнутом объеме печи, а не уносится газовым потоком, как в пламени, тем самым, большее количество атомов пробы анализируемого вещества поглощают излучение внешнего источника и предел определения снижается на 2 – 3 порядка.

Гидридный атомизатор. Атомизатор изготавливается в виде приставки к спектрометру, рис. 3.25,в. В кварцевой ячейке или графитовой печи, нагреваемой электрическим током, происходит разложение газообразных молекулярных гидридов, полученных предварительно в специальном реакторе. Данный способ атомизации может использоваться для определения на уровне мкг/дм^3 с ошибкой, не превышающей 1 % элементов As, Sb, Se, Bi, Ge, Sn, Te, Pb, образующих термически неустойчивые молекулы газообразных гидридов.

Атомизация способом «холодного пара». Способ основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов и легко химически восстанавливаться до металла из различных химических соединений. Атомизатор изготавливается в виде приставки к спектрометру. Состоит из колбы-реактора для восстановления Hg^{2+} до Hg^0 . После смешения пробы анализируемого вещества с реагентами в реакторе жидкая фаза матрицы удаляется, атомарная ртуть из раствора с потоком инертного газа поступает в газожидкостный сепаратор, где пары ртути отделяются от сопутствующих компонентов, и далее в кварцевую абсорбционную ячейку для дальнейшего анализа.

Лампа с тлеющим разрядом. Лампа Гримма, в которой катод изготавливают из пробы анализируемого твёрдого вещества. Спектрометры с лампой Гримма могут

работать как в режиме атомной абсорбции, так и атомной эмиссии, что позволяет определять элементы с низким абсорбционным сигналом, такие как *S*, *P*, *C*, переключив режим работы спектрометра.

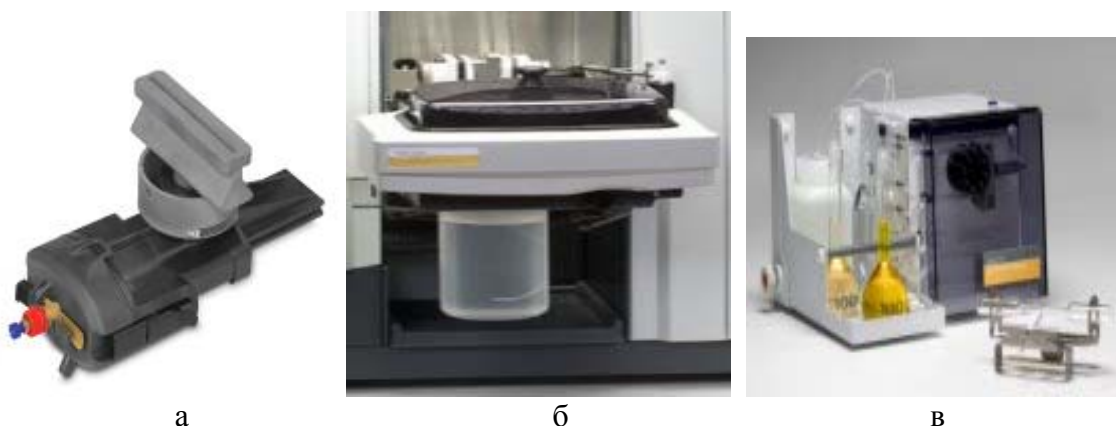


Рис. 3.25. Газовая горелка (а), графитовый атомизатор (б) и система непрерывной генерации гидридов (в)

Модулятор. В атомно-абсорбционных измерениях объективно присутствует одна мощная составляющая погрешности. В термическом атомизаторе часть атомов, поглотив термическую энергию, может перейти из основного состояния в возбужденное, равное по разности энергий резонансному переходу. Через 10^{-9} с запасённая энергия будет высвобождена атомом путём излучения с резонансной частотой. Таким образом, на детектор попадёт одновременно резонансное излучение атома, находящегося в атомизаторе, и такое же резонансное излучение от внешнего источника излучения и аналитический сигнал в принципе нельзя измерить. Важнейшей проблемой в ААС является разделение этих излучений. Например, излучение от источника излучения модулируют низкой частотой 200 – 400 Гц с помощью механического модулятора, периодически с частотой модуляции перекрывающая ход луча (вращающийся с частотой модуляции секторный диск,двигающаяся вдоль луча кварцевая пластинка, зеркальный модулятор). Используют также электрические способы модуляции, рис. 3.26, в которых источник излучения питается переменным током с низкой частотой 200 – 400 Гц, или высокой частотой 50 кГц, соответственно излучение света от этого источника пульсирует с той же частотой.

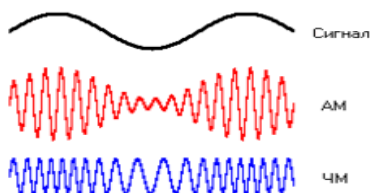


Рис. 3.26. Низкочастотный синусоидальный сигнал, АМ – амплитудно-модулированный и ЧМ – частотно-модулированный высокочастотный синусоидальный сигналы

Монохроматор или эшелле-полихроматор. Свет, попадающий на детектор, состоит из селективного атомного излучения и фонового излучения, испускаемого возбужденными ионами газа-наполнителя, сопутствующими компонентами, находящимися в пламени или плазме атомизатора. Для выделения селективного излучения атома определяемого элемента используют монохроматоры и эшелле-полихроматоры, содержащие входную и выходную щели, фокусирующую оптику и

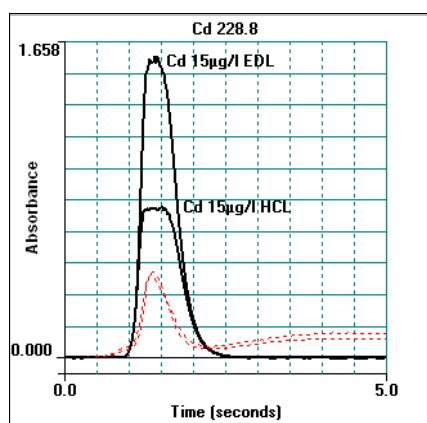
диспергирующий элемент, который разлагает полихроматический свет на монохроматический – спектр. В качестве диспергирующих элементов используют плоские дифракционные решетки и дифракционные решетки с профилированным штрихом (эшелле-решетки). Эшелле-полихроматор содержит две эшелле-решетки, что повышает аналитические возможности метода ААС.

Детектор. Превращение светового излучения узкого спектрального интервала, выделенного монохроматором или полихроматором, в электрический сигнал происходит в детекторе, конструкция которых основана на явлении переноса заряда: фотоэлектронном умножителе (ФЭУ), линейке фотодиодов, твердотельном полупроводниковом детекторе с зарядовой связью (CCD) или с переносом заряда (CID). Возможность измерять излучение с помощью ФЭУ в спектральном диапазоне 190 – 850 нм, линейкой фотодиодов в диапазоне 190 – 1050 нм; линейным и матричным детектором CCD, покрытым люминофором, и матричным детектором CID в диапазоне 120 – 1050 нм, обеспечивают возможность АА-спектрометра определять те или иные элементы таблицы Менделеева. Для вычитания из общего сигнала не селективного поглощения измерения проводят путем сравнения относительной интенсивности двух световых потоков. Один из них проходит через плазму с введенной в неё пробой анализируемого вещества, другой через плазму без пробы вещества.

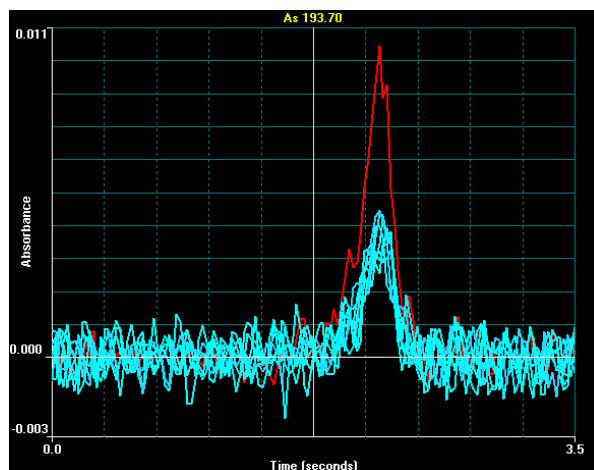
Усилитель и регистрирующее устройство. Электронный низкочастотный усилитель усиливает только модулированный электрический сигнал с определённой низкой частотой модуляции, идущий через атомизатор от внешнего источника излучения. Немодулированный высокочастотный электрический сигнал, полученный от излучения атомов, находящихся в атомизаторе, гасится и не поступает в регистрирующее устройство. Выделенный и усиленный электрический сигнал с частотой модуляции далее выпрямляется до сигнала постоянного уровня, который преобразуется в цифровую форму и поступает в регистрирующее устройство – цифровой вольтметр или компьютер. Регистрируют сигнал в форме пика поглощения. Виды аналитических сигналов:

- Одномерные (амплитудные); спустя заданное время интегрирования получают средние значения полного (селективное и фоновое поглощение) и фонового сигналов за этот промежуток времени; используется для пламенных атомизаторов.
- Двухмерные; регистрируется изменение сигналов поглощения (полного и фонового) в течение определённого времени (пик поглощения); используется для электротермических атомизаторов, рис.3.27.
- Трёхмерные; регистрируется изменение сигнала поглощения во времени и по длинам волн, возможны при использовании матричного CCD детектора.

В ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра возможно проведение одно- (1D), двух- (2D) и трёхмерных (3D-абсорбция) измерений. Коррекция фонового сигнала проводится одновременно с измерением селективного сигнала поглощения.



а



б

Рис.3.27. Двухмерное измерение аналитического атомно-абсорбционного сигнала кадмия (а) и мышьяка (б): регистрируется изменение сигналов поглощения (полного и фонового) во времени (пик поглощения);

На рис.3.28 представлена оптическая схема атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

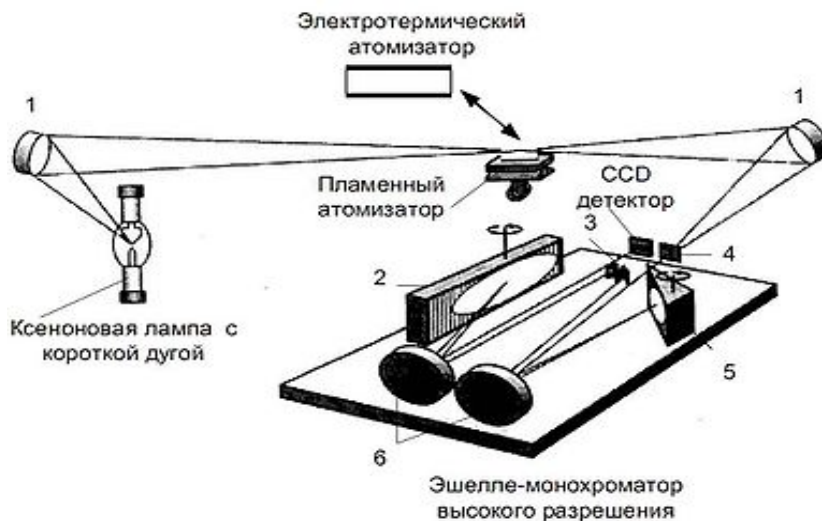


Рис. 3.28. Оптическая схема атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра

[рис. из «Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2009. – 784 с.»]

Качественный анализ

Качественный анализ пробы вещества методом ААС может быть проведен для принятия решения о присутствии в пробе анализируемого вещества конкретного элемента, основанном на обнаружении уменьшения сигнала от источника резонансного излучения света конкретного атома с конкретным значением длины волны. Например, если проба анализируемого вещества просвечивается светом с резонансной для кадмия длиной волны 228,8 нм и будет измерено уменьшение интенсивности этого излучения, можно сделать вывод, что в пробе анализируемого вещества есть элемент кадмий.

Количественный анализ

Интенсивность резонансного излучения с длиной волны λ от источника излучения $I_{0\lambda}$, проходящего через плазму с атомами определяемого элемента, уменьшается при её поглощении до I_λ по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_\lambda = I_{0\lambda} e^{-k_\lambda l C(A)},$$

где k_λ – коэффициент светопоглощения одного моля элемента в центре пика поглощения; это эмпирический параметр и находится опытным путем; l – толщина поглощающего слоя плазмы, см, равная, например, длине отверстия в горелке пламенного атомизатора; постоянство толщины светопоглощающего слоя, т. е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции; $C(A)$ – концентрация поглощающих атомов элемента A в плазме.

Величину поглощенной энергии резонансного излучения от источника излучения измеряют при конкретной длине волны λ . в единицах пропускания T_λ , которые далее пересчитывают в величины оптической плотности A_λ :

$$T_\lambda = I_\lambda/I_{0\lambda} = e^{-k_\lambda l C} \Rightarrow \lg T_\lambda = \lg I_\lambda/I_{0\lambda} = -k_\lambda^* l C \Rightarrow \\ \lg I/I_\lambda = \lg I_{0\lambda}/I_\lambda = k_\lambda^* l C = A_\lambda$$

где $k_\lambda^* = 2,3 k_\lambda$; $I_{0\lambda}$, I_λ – интенсивность падающего на пробу анализируемого вещества света и прошедшего света соответственно.

Коэффициент пропускания T_λ – безразмерная величина, изменяющаяся от 0 до 1 (или от 0 до 100 %). В современных конструкциях АА-спектрометров измеряют либо значение A_λ , либо площадь пика (в приборах с электротермической и ртуть-гидридной атомизацией).

В ААС концентрацию элемента в пробе анализируемого вещества определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность – массовая концентрация элемента A в градуировочных смесях» при выбранной длине волны, рис.3.29, либо в координатах «площадь пика – массовая концентрация элемента A в градуировочных смесях».

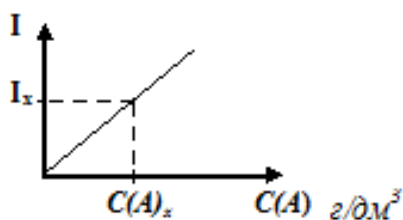


Рис.3.29. Типичный градуировочный график в методе ААС

Если градуировочный график отклоняется от линейного, значит, источник возбуждения работает нестабильно, либо в пламени горелки или плазме образуются различные соединения определяемого элемента с сопутствующими элементами или с кислородом воздуха.

В ААС необходимо выделять поглощение света атомами определяемого элемента на фоне поглощения посторонними молекулами, ионами (химические помехи). Учет вклада в измеряемый сигнал, связанного с поглощением света сопутст-

вующими компонентами, производится с использованием различных корректоров неселективного поглощения. В настоящее время в большинстве АА-спектрометров используют дейтериевый (с источником непрерывного спектра), Зеемановский корректоры неселективного поглощения, Смита-Хифти, высокочастотную модуляцию поляризации падающего излучения. В АА-спектрометрах высокого разрешения с непрерывным источником сплошного спектра от ксеноновой лампы возможности ССD детектора позволяют проводить эту операцию автоматически. Такой источник атомизации, как лампа Гримма, характеризуется полным отсутствием неселективного поглощения, что обеспечивает более широкий диапазон линейности градуировочных графиков.

Градуировочный график становится нелинейным также и при возрастании концентрации атомов определяемого элемента в пробе анализируемого вещества. При большом содержании атомов определяемого элемента в плазме атомизатора происходит самопоглощение квантов света невозбужденными атомами не от внешнего источника, а от излучающих свет атомов в атомизаторе, и на приёмник излучения попадает меньше энергии, чем могло бы быть. Непоглощенное и рассеянное излучение от источника света (спектральные помехи) также искажает линейность градуировочного графика. В этом случае измеряют площадь полосы поглощения, которая слабо зависит от этого эффекта.

Модели атомно-абсорбционных спектрометров

В настоящее время метод атомной абсорбции считается одним из самых селективных, производительных, экспрессных, точных и одновременно сравнительно дешевых (стоимость АА-спектрометров отечественного производства – около 7 – 15 тыс. у.е., импортных, например, фирм VARIAN или PERKIN ELMER, в 2-3 раза дороже). АА-спектрометры, отличающиеся большим разнообразием аналитических возможностей, выпускают большое количество фирм. При выборе этого средства измерения необходимо ориентироваться на возможность решения конкретных геологических задач.

Атомно-абсорбционные спектрометры АА 240FS, фирма Varian – Agilent Technologies. В 1962 году сэр Алан Уоллш, разработавший и выпустивший первый в мире серийный атомно-абсорбционный спектрометр АА-2, основал компанию Techtron (отделение оптических спектральных приборов Varian). Фирме Varian принадлежат патенты на многие основные разработки в атомно-абсорбционной спектрометрии: лампы с полым катодом, использование высокотемпературного пламени смеси ацетилен/закись азота, «гидридные» приставки», изолированная оптика, поперечный нагрев графитовых печей, система оптимизации времени измерения для достижения заданной точности, автоматическая коррекция фона, все типы коррекции фона на эффекте Зеемана, система ввода проб анализируемого вещества в пламя горелки перистальтическим насосом, процедура быстрого последовательного многоэлементного анализа, центральный компьютерный контроль, и т.д. Спектрометры последнего поколения – однолучевая модель АА140 и двухлучевая АА240, представленные на рынок в 2004 году, построены по модульному принципу, следовательно их можно комплектовать источниками излучения, атомизаторами, корректорами неселективного поглощения. Для лабораторий с большим потоком проб анализируемого вещества, требующих определения многих элементов, разработана специальная модель АА240FS, позволяющая проводить последовательный многоэлементный анализ со скоростью, превышающей скорость анализа на последова-

тельном ИСП-АЭС. Голографическая дифракционная решетка позволяет измерять спектр поглощения атомов в области 185 – 900 нм. Используются лампы с полым катодом на более чем 65 элементов, включая многоэлементные лампы, рис. 3.30. Время определения 20 элементов (*Na, Ca, Cr, Cu, Mg, Fe, Co, Ni, Pb* и др.) в пробе анализируемого вещества составляет 4 – 5 мин.



Рис. 3.30. Внешний вид блока источников резонансного излучения с 8-ью лампами с полым катодом и камеры пламенного атомизатора

Атомно-абсорбционный спектрометр, модель «СПЕКТР-5-4», Россия, <http://www.scma.ru/ru/products/1-1.html>. Более 50 лет ОАО «Союзцветметавтоматика» является ведущей российской компанией по разработке и производству атомно-абсорбционных спектрометров. ААС «Спектр-5-4», рис.3.31, – однолучевая, высокоавтоматизированная модель с атомизацией в пламени. Аналитические возможности: определение до 70 химических элементов в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до 100 мг/дм^3 в зависимости от определяемого элемента в пробах сложного состава и различного происхождения, время одного измерения – 1 мин. Источник резонансного излучения – многоэлементные лампы с полым катодом в области 185 – 900 нм. Приёмник излучения – ФЭУ. Коррекция фона автоматическая, путем двухимпульсного питания ламп с полым катодом. Возможно подсоединение гидридной приставки для определения ртути методом «холодного пара».



Рис. 3.31. Внешний вид атомно-абсорбционного спектрометра «СПЕКТР-5-4»

Атомно-абсорбционный спектрометр novAA®, фирма Analytik Jena, Германия http://www.bioscorp.ru/shop/UID_15360.html. Модель novAA® 400, рис. 3.32, – компактный полностью автоматизированный спектрометр с пламенной и электротермической атомизацией; поперечный нагрев графитовой печи в электротермическом

атомизаторе позволяет получать более точные результаты анализа; однолучевой и двухлучевой режим работы с высоким светопропусканием; источник резонансного излучения – одноэлементные и многоэлементные лампы с полым катодом в диапазоне 190 –900 нм. Спектрометр укомплектован приставками для определения ртути и гидридообразующих элементов. Коррекция фона выполняется дейтериевой лампой с полым катодом на частоте 150 Гц с электронной синхронизацией. Аналитические возможности: прямой анализ твердых и жидких веществ в ручном или автоматическом режиме; проведения моноэлементного и последовательного многоэлементного анализа; определение содержания главных, сопутствующих, следовых и ультраследовых атомов элементов.



Рис. 3.32. Внешний вид атомно-абсорбционного спектрометра в режиме пламенной атомизации, модель повAA® 400

Атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA-700, фирма Analytik Jena, Германия http://narfu.ru/science/ccu/labs/atomic_spectroscopy_laboratory/. В спектрометре используются источник излучения света непрерывного спектра, (ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»), Эшелле-монохроматор с разрешением 2 нм и матричный детектор, позволяющие определять последовательно несколько элементов из одной навески. Поперечный нагрев графитовой печи в электротермическом атомизаторе позволяет получать более точные результаты анализа. Предназначен для определения 50 элементов металлов и неметаллов на уровне концентраций выше 0,01 мкг/дм³ ($2 \cdot 10^{-6}$ %) в растворах в пламенном и электротермическом режимах атомизации, реализована возможность прямого анализа проб твёрдого вещества, рис. 3.33.



Рис. 3.33. Внешний вид атомно-абсорбционного спектрометра, модель ContrAA-700

Возможности метода ААС в анализе проб вещества геологических объектов

Объекты анализа. ААС – один из основных методов элементного анализа проб вещества горных пород, руд, минералов; природных вод, почв, золы растений, снежного покрова, атмосферного воздуха, пыли.

Определяемые компоненты. Можно определять до 70 атомов эхимических элементов – металлов и неметаллов, таких как *Co, Ni, Mn, As, Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Pb, Mo, Ba, Rb, Sr, Au, Pd, Te, Ag, Pt, Ni, Sb, Bi, Cs, V, Cr, Fe, Sn, Al, Si, Ca, Ti, W, Na, Mg, B, Se, Te*, и др., меняя источник излучения и атомизатор. С пламенным атомизатором нельзя определять элементы *P, As*, имеющие спектр поглощения вакуумном, ниже 190 нм, ультрафиолете, из-за сильного поглощения в этой области кислорода воздуха. Эти элементы можно определять в АА-спектрометрах с электротермическим атомизатором. Не определяются *O, N, S, H, C*, галогены, инертные газы.

Виды выполняемого анализа – количественный элементный анализ; анализ твердых, жидких и газообразных неорганических и органических веществ природного и искусственного происхождения, микроанализ, навеска пробы анализируемого вещества порядка нескольких миллиграммов; определение содержания главных, сопутствующих, следовых и микроследовых атомов элементов, деструктивный анализ, контактный анализ.

Современные АА-спектрометры имеют возможность определять главные, сопутствующие, следовые и микроследовые элементы в пробах вещества геологических объектов. Диапазон определяемых содержаний от n до $n \cdot 10^{-8}$ %. Агрегатное состояние аналитической пробы вещества – раствор, вводимый в виде аэрозоля в пламя горелки; раствор, эмульсия, суспензия, порошок, газ, помещаемое в электропечь.

В методе эмиссионной спектрометрии и пламенной фотометрии аналитический сигнал связан с излучением возбужденных атомов в плазме, интенсивность сигнала пропорциональна числу возбужденных атомов. Аналитический сигнал в ААС связан с поглощением излучения от внешнего источника невозбужденными атомами, находящимися в плазме в основном состоянии. Экспериментально доказано, что число атомов в плазме, находящихся в возбужденном состоянии, составляет 1 – 2 % от общего числа атомов, а число атомов, находящихся в основном состоянии, составляет 98...99 %. Так как величина аналитического сигнала обусловлена в атомной абсорбционной спектрометрии большим числом частиц, чем в АЭС, то она в меньшей степени будет подвержена влиянию случайных колебаний в режиме работы источника излучения и атомизатора (температуры плазмы и её стабильности). Сам метод ААС в связи с таким распределением частиц имеет на два порядка меньший предел определения, чем метод АЭС. Предел определения 1 мкг/дм^3 (10^{-4} %) для варианта пламенной атомизации и 0.01 мкг/дм^3 (10^{-6} %) для варианта электротермической атомизации вещества.

Атомно-абсорбционный метод анализа характеризуется высокой селективностью. Спектры поглощения атомов выглядят намного проще, чем спектры излучения, в них мало полос поглощения, что связано с меньшей температурой возбуждения атомов – возбуждаются только резонансные переходы. Поэтому в ААС наложения полос друг на друга нет, следовательно, погрешность измерения интенсивности спектральной линии меньше, чем в АЭС. Селективность в ААС лимитируется, главным образом, физико-химическими помехами.

Воспроизводимость сигнала в методах ААС выше по сравнению с методами АЭС (относительное стандартное отклонение, σ_r , порядка 1 %), так как флуктуа-

ции температуры атомизатора почти не изменяют долю невозбужденных атомов, участвующих в формировании аналитического сигнала, тогда как в методе АЭС число возбужденных атомов, излучающих свет, сильно зависит от температуры. Погрешность определения порядка 2 %.

Определение содержания ртути в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-7} % методом ААС в варианте атомизации способом «холодного пара» – высоко эффективный, универсальный и наиболее надежный метод, получивший широкое применение при любых видах геохимических поисков полезных ископаемых, включая анализ проб твердого, жидкого, газообразного вещества, а также вещества растений без озоления. Определения ведутся по интенсивности поглощения резонансного излучения ртути 253,7 нм при переводе пробы анализируемого вещества в газообразное состояние. Атомизация ртути при анализе проб твердого вещества из навески 0,5 – 1,0 г происходит за счёт её нагрева до 700 °С, источником излучения служит ртутно-кварцевая лампа. Пары ртути предварительно осаждаются на золотом сорбенте с последующей автоматической десорбцией и замером ее содержаний при визуальной, перописуемой или цифровой регистрации.

Метод ААС характеризуется небольшой трудоемкостью, экспрессностью и высокой степенью автоматизации. При одноэлементном анализе производительность достигает 600 элементо-определений в час.

Недостатки метода: Невозможность одновременного определения в пробе нескольких элементов; возможно только последовательное определение отдельных элементов, так как условия атомизации и регистрации их атомного поглощения индивидуальны для каждого элемента. В графитовых печах невозможно определять *Hf*, *Nb*, *Ta*, *W* и *Zr*, образующие с углеродом термостойкие карбиды. В приборах с термохимической атомизацией используются в качестве топлива горючие газы, такие как ацетилен, пропан под давлением, что требует специальных условий по технике безопасных работ.

Тем не менее, метод атомно-абсорбционной спектроскопии считается одним из самых селективных, производительных, экспрессных, точных и одновременно сравнительно дешевых.

3.1.4 Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)

Атомно-флуоресцентная спектроскопия подобна методу атомно эмиссионной спектроскопии, так как необходимо переводить пробу анализируемого вещества в состояние атомного пара.

Разновидности метода:

- ИСП-АФС – атомно-флуоресцентная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой;
- ЛАФС – лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия;
- АФС на лампах с полым катодом

Аналитическим сигналом, как и в случае атомно-эмиссионной спектроскопии, является интенсивность излучения в УФ- или видимой области спектра, испускаемого возбужденными атомами. Однако механизмы возникновения излучения в атомно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектроскопии различны. В первом случае атомы излучают, будучи возбужденными действием тепловой энергии. В атомно-флуоресцентной спектроскопии возбуждение атомов происходит под воздействием внешнего источника излучения – мощной УФ-лампы или лазерного из-

лучения. Но поскольку, необходимым условием для возникновения атомно-флуоресцентного излучения является предварительное поглощение атомами кванта света подходящей энергии, то метод атомно-флуоресцентной спектрометрии, будучи по сути эмиссионным, имеет и много общего с атомно-абсорбционной спектрометрией.

Главное достоинство метода атомно-флуоресцентной спектрометрии – его высокая селективность (наивысшая среди методов оптической атомной спектрометрии), обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и, в связи с этим, отсутствием наложения спектральных линий различных элементов. Однако, для массовых химических анализов атомно-флуоресцентные спектрометры на российском рынке отсутствуют.

3.1.5 Рентгено-флуоресцентная спектрометрия (РФС)

Эффект

Рентгеновское излучение представляет собой часть электромагнитного спектра, расположенного между ультрафиолетовым и γ -излучением. Рентгеноспектральные методы определения химического состава вещества основаны на измерении первичных рентгеновских спектров излучения (рентгеноспектральный эмиссионный метод); рентгеновских спектров поглощения (рентгеноспектральный абсорбционный метод); вторичных рентгеновских спектров излучения (рентгенофлуоресцентный метод). Область применения первичных спектров – микроанализ с помощью электронного зонда. Рентгеноспектральный метод анализа по абсорбционным спектрам применяют в тех случаях, когда в матрице из легких атомов содержится только один определяемый элемент большой атомной массы, например, для определения урана в растворах его солей.

При облучении вещества рентгеновскими лучами возникает либо их рассеяние (основа дифракции рентгеновских лучей), либо их поглощение. Поглощенные веществом рентгеновские лучи выбивают электроны с внутренних атомных орбиталей, образуя вакантное место, рис. 3.34. Атом переходит в возбужденное состояние. Через 10^{-9} с электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, и атом возвращается в основное состояние, высвобождая избыточную энергию либо с испусканием электронов из внешних оболочек, называемых *ожэ-электронами*, либо с испусканием квантов излучения энергии в рентгеновском диапазоне (рентгеновского спектра), которое называют рентгеновской флуоресценцией.

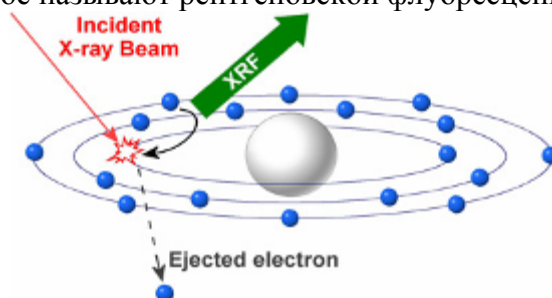


Рис. 3.34. Эффект рентгеновской флуоресценции

В рентгеновской спектроскопии принято обозначать внутренние оболочки атома буквами латинского алфавита: К-, L-, M-, N-, O-, P-оболочки. К-оболочка (главное квантовое число $n = 1$) имеет один энергетический уровень, она расположена ближе всего к ядру атома, L-оболочка (главное квантовое число $n=2$) имеет три

энергетических дискретных уровня, М-оболочка (главное квантовое число $n=3$) – пять, N-оболочка (главное квантовое число $n=4$) – семь. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей энергий двух уровней, между которыми произошел переход электрона. Существует целый набор возможных переходов на электронную вакансию с внешних электронных оболочек. К примеру, на вакансию в К-оболочке могут перейти электроны с различных подуровней L-, М- и т.д. оболочек, если они имеются у атома элемента. В результате, спектр рентгеновской флуоресценции атомов одного элемента будет состоять из нескольких сигналов. Флуоресцентное рентгеновское излучение представляет собой линейчатый спектр в области длин волн от 10 до 0.05 нм, состоящий из линий К-серии, L-серии, а у тяжелых элементов регистрируют также М- и N-серии, рис. 3.35.

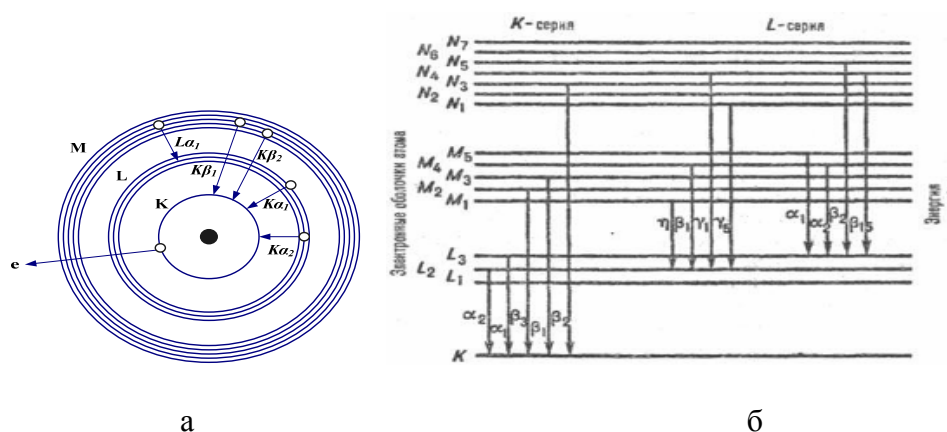


Рис. 3.35. Модель электронных оболочек и важнейшие рентгеновские переходы

По энергиям (длинам волн) и количеству испущенных квантов вторичного рентгеновского излучения судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества. Длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. Интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени на детектор) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента в пробе анализируемого вещества. Количество испущенных квантов рентгеновского флуоресцентного излучения с длиной волны λ зависит от строения атома и от способов возбуждения атомов. Для элементов с порядковым номером ниже 11 (Na) выход флуоресценции (отношение вероятностей испускания рентгеновского кванта и оже-электрона) невелик и пока не разработаны детекторы, регистрирующие несколько рентгеновских фотонов. Рентгеновские спектры атомов не зависят от формы нахождения элемента в анализируемом веществе.

Средства измерения

Внутренние электроны возбуждают рентгеновским излучением (первичное излучение) или электронным ударом. В зависимости от того, как измеряют характеристики рентгеновского излучения, различают рентгенофлуоресцентную спектрометрию с волновой дисперсией и с энергетической дисперсией. Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр регистрирует спектр вторичного излучения, измеряя дифракцию рентгеновских лучей на кристалле (волновая дисперсия). В энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре используют детек-

торы, чувствительные к энергии поглощенного кванта (энергетическая дисперсия). Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр был создан в 1948 году, энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры были разработаны после создания Si(Li) детектора в 1965 г. Устройство энергодисперсионного спектрометра значительно отличается от устройства спектрометров с энергетической дисперсией.

Рентгено-флуоресцентный волнодисперсионный спектрометр состоит из рентгеновской трубки или радиоактивного изотопного источника, держателя пробы анализируемого вещества (гониометра), кристалла-анализатора, позволяющего получить спектр рентгеновской флуоресценции, щелевого коллиматора и фильтров для выделения излучения с узким диапазоном длин волн, детектора – счетчика квантов (числа частиц) флуоресцентного излучения и регистрирующего устройства.

Источник первичного рентгеновского излучения. Рентгеновская трубка испускает непрерывное рентгеновское излучение (тормозное излучение) и характеристическое излучение материала анода. В РФС с волновой дисперсией используют рентгеновские трубки с входной мощностью 3 кВт, что требует водяного охлаждения. В РФС с энергетической дисперсией используют рентгеновские трубки с входной мощностью 3 Вт, для них достаточно воздушного охлаждения. Трубки различаются конструкцией, рис. 3.36.



Рис. 3.36. Внешний вид импульсной рентгеновской трубки с анодом из серебра с замкнутой системой водяного охлаждения

Некоторые изотопы испускают рентгеновское излучение, например ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am , что используется в источниках первичного рентгеновского излучения в переносных, используемых в полевых условиях, спектрометрах с энергетической дисперсией. Этот метод в геологической службе называют *рентгенорадиометрическим методом анализа*.

Монохроматор. Рентгеновские спектрометры с волновой дисперсией, рис. 3.37, построены на принципе дифракции Брэгга на кристалле $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние кристалла; θ – угол падения рентгеновского луча на кристалл; λ – длина волны флуоресцентного рентгеновского излучения; n – порядок дифракции (измеряют дифракционные максимумы для $n=1$). Кристаллы с различным межплоскостным расстоянием d генерируют различные наборы длин волн флуоресцентного рентгеновского излучения, следовательно, для определения различных элементов используются разные кристаллы. Щелевой коллиматор выделяет только те длины волн, которые соответствуют углу θ . Чем уже щели коллиматора, тем выше разрешение спектрометра, тем достовернее результаты качественно-

го и количественного анализа методом РФС. РФ-спектрометры с волновой дисперсией – приборы сложной механической конструкции, требующих точного взаиморасположения гониометра, дифракционных кристаллов, детектора, коллиматоров и других узлов. Разработаны одноканальные (многоэлементный анализ одной пробы составляет более 30 минут) и многоканальные спектрометры (многоэлементный анализ одной пробы составляет минуты). На одноканальных спектрометрах осуществляется последовательное выделение каждой характеристической линии рентгеновского излучения любого числа элементов с помощью движущегося кристалл-анализатора и высокоточного гониометра (прибора для измерения углов), сопряженного с устройством вращения, управляемого компьютером. Многоканальные спектрометры осуществляют параллельные измерения. Интенсивности характеристического излучения элементов измеряются одновременно благодаря использованию нескольких настроенных фиксированных "каналов" расположенных вокруг образца. Фактически каждый из них является отдельным спектрометром с кристалл-анализатором и детектором, настроенными на прием определенной длины волны одного элемента.

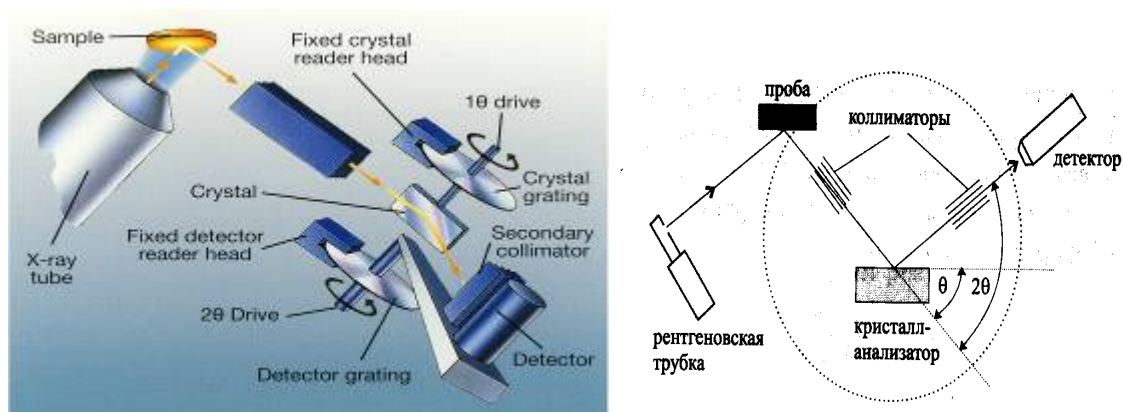


Рис. 3.37. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией [из «Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник, Т.1, – М.: Техносфера, 2006. – 544 с.»]

В РФ-спектрометрах с энергетической дисперсией дисперсия и счёт числа рентгеновских фотонов выполняется в один этап. Такие спектрометры построены на основе полупроводникового кристалла, охлаждаемого жидким азотом. Используют монокристаллы кремния, легированного литием Si(Li), высокочистого германия, SDD детекторы.

РФ-спектрометры с энергетической дисперсией имеют простую механическую конструкцию, но используют сложную по теоретическому обоснованию электронику для обработки очень слабых сигналов от детектора. Чтобы определить лёгкие элементы, всю систему заполняют гелием или вакуумируют.

Детектор. Детектирование флуоресцентного излучения основано на преобразовании энергии флуоресценции в импульсы напряжения определенной амплитуды. Существуют разные типы детекторов. Для детектирования рентгеновского излучения с низкой энергией (длинноволновый рентгеновский диапазон для определения лёгких элементов) применяют пропорциональные проточные счётчики. Их действие основано на ионизации газа излучением и измерении числа электрических импульсов, прошедших через ионизированный газ. Один фотон, попадающий в счёт-

чик, создаёт заряд конденсатора, преобразуемый далее в один импульс напряжения, амплитуда которого пропорциональна энергии рентгеновского излучения. Для детектирования рентгеновского излучения с большой энергией (коротковолновый, $\lambda < 0.2$ нм, рентгеновский диапазон для определения тяжелых элементов) применяют сцинтилляционные счётчики, работающие по принципу фотоумножителя, в которых измеряется ток фотоэлемента, чувствительного к светимости специального вещества – сцинтиллятора (NaI/Tl), при попадании на него рентгеновского излучения. Сцинтилляционный счётчик формирует один импульс напряжения для каждого рентгеновского фотона, попадающего в него, амплитуда которого также пропорциональна энергии фотона. Флуоресцентное рентгеновское излучение измеряется путём счёта фотонов в течение определённого периода времени, либо измеряется скорость счёта, то есть число импульсов в единицу времени. Чем больше атомов конкретного наименования в пробе анализируемого вещества, тем больше импульсов регистрируются детектором. Детекторы обрабатывают скорости счёта до 10^6 импульсов в секунду. Полупроводниковые детекторы (*Si(Li)*), PIN, SDD) измеряют все рентгеновские фотоны с разными энергиями, испускаемые атомами пробы анализируемого вещества, одновременно, но в разных каналах детектора. Каждый рентгеновский фотон, попадающий в канал детектора, вызывает один импульс напряжения. Полупроводниковые детекторы работают со скоростями счёта до 40000 импульсов в секунду. Информация о числе фотонов с определённым значением энергии, регистрируемая по своему каналу, направляется в свою собственную ячейку памяти цифрового преобразователя.

На рис. 3.38. представлены внешний вид полупроводникового энергодисперсионного SDD детектора рентгеновского излучения XFlash© для элементного анализа от бериллия (4) до америция (95) и поперечное сечение чипа детектора SDD.

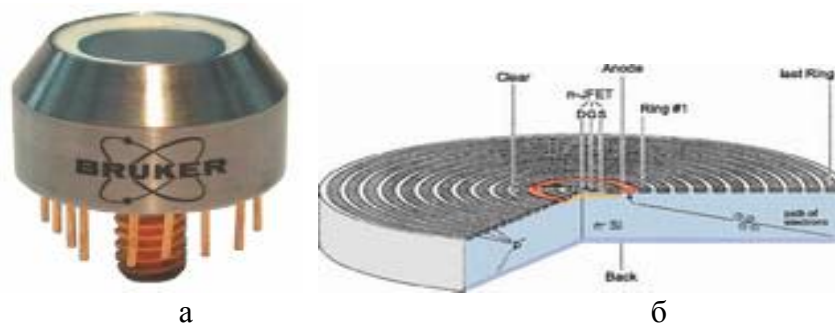


Рис. 3.38. Внешний вид кремниевого дрейфового детектора (SDD) XFlash© (а) и поперечное сечение чипа детектора SDD (б)

Детектор работает по принципу кремниевой дрейфовой камеры (SDD). Основным регистрирующим элементом детектора данного типа является кремниевый чип особой конструкции, не содержащий Li («дрейф» в данном контексте относится к подвижности носителей заряда). Внутри чипа создаётся воронкообразный потенциал электрического поля, и эмиссионные фотоэлектроны по «воронке» дрейфуют к аноду. Особая конструкция чипа со встроенным полевым транзистором (FET) и малые размеры анода обеспечивают более высокие аналитические характеристики по селективности, следовательно, по достоверности результатов анализа по сравнению с массово применяемыми энергодисперсионными детекторами рентгеновского из-

лучения. Низкая емкость чипа обуславливает очень короткое время формирования импульса, позволяющее детектору работать с высокой скоростью счета (до 750000 *имп/с*). Полупроводниковые детекторы, рис. 3.39, характеризуются большей селективностью, чем сцинтилляционные

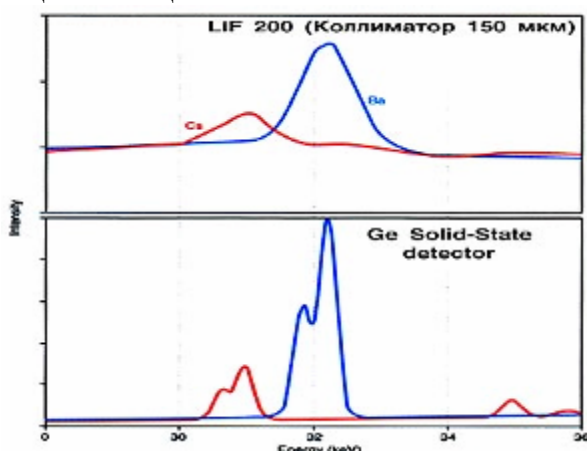


Рис. 3.39. Сопоставление разрешающей способности сцинтилляционного детектора волнового спектрометра (верхний спектр) с полупроводниковым Ge-детектором энергодисперсионного спектрометра (нижний спектр)

Регистрирующее устройство. Счетная электроника фиксирует число импульсов поступающих от детекторов и энергетические уровни, соответствующие амплитудам. Большее время счета требуется для легких элементов, которые излучают относительно небольшое число фотонов с малыми энергиями, либо для анализа элементов с концентрациями, близкими к пределу определения. Спектр рентгеновской флуоресценции регистрируют в координатах: Скорость счета (*имп/с*) – угол θ (град) для волнодисперсионного спектрометра или энергия кванта (*кэВ*) для энергодисперсионного спектрометра, рис. 3.40.

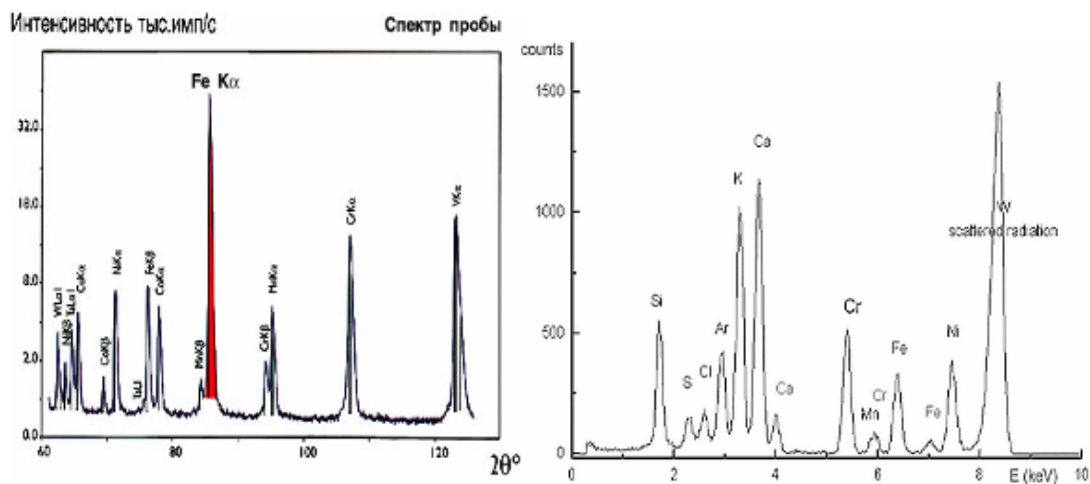


Рис. 3.40. Примеры типичных спектров рентгеновской флуоресценции многоэлементных веществ в координатах 2θ и E (*кэВ*)

На рис. 3.41 приведены примеры типичных спектров рентгеновской флуоресценции многоэлементных веществ, полученные на различных стадиях обработки аналитических сигналов атомов элементов. На рис. 3.41.б показано влияние напря-

жения, подаваемое на рентгеновскую трубку. Как видно из рисунка, аналитические сигналы атомов элементов возрастают с увеличением подаваемого напряжения, но одновременно повышается мешающее фоновое (тормозное) излучение рентгеновской трубки.

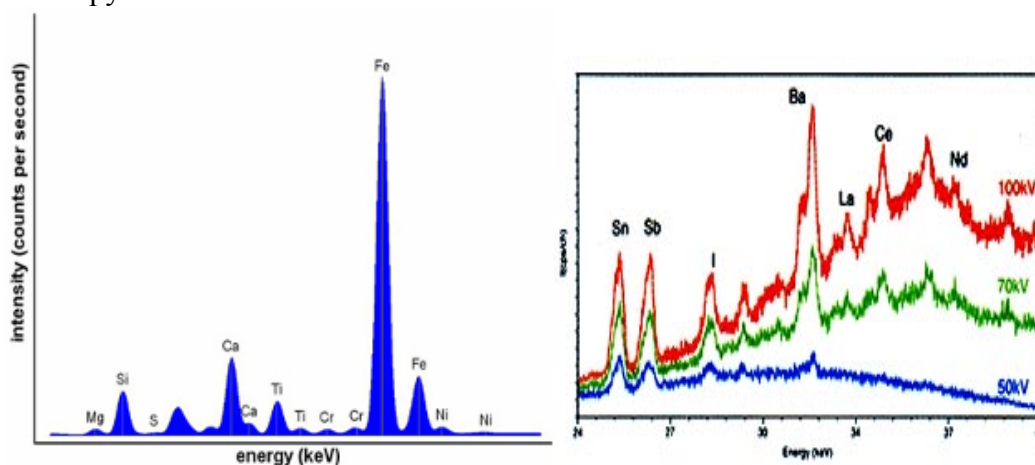


Рис. 3.41. Примеры типичных спектров рентгеновской флуоресценции многоэлементных веществ. а – аналитические сигналы атомов элементов; б – то же на фоне сигнала помех

Качественный анализ

Качественный анализ основан на использовании зависимости частоты излучения линий характеристического рентгеновского спектра флуоресценции атомов элементов от их атомного номера (закон Мозли).

Элементы в пробе идентифицируют по измеренным энергиям или длинам волн характеристических К-, L-, или M-линий. В РФС с волновой дисперсией, работающих последовательно, проводят сканирование, меняя угол θ . Идентификация может усложняться наличием дифракционных отражений более высокого порядка ($n > 1$). В РФС с энергетической дисперсией регистрируют спектр атомов всех элементов пробы анализируемого вещества одновременно. Используется программное обеспечение для разложения суммарного спектра на составляющие спектры атомов элементов и база данных по идентификации элементов. Элемент считается присутствующим в пробе анализируемого вещества в том случае, если в спектре обнаружены как минимум две линии характеристического излучения его атомов.

Количественный анализ

Количественный анализ основан на зависимости между интенсивностью характеристических рентгеновских линий и числом атомов, принимающих участие в излучении, рис. 3.42. Детектор измеряет суммарную интенсивность аналитического сигнала определяемого компонента и фона путём счёта фотонов в течение определённого периода времени, либо измерением числа импульсов в единицу времени. На аналитический сигнал определяемого компонента влияет матрица анализируемого вещества за счет явления ослабления по закону Бугера-Ламберта-Бера первичного излучения по мере прохождения через пробу анализируемого вещества. Точно также ослабляется флуоресцентное рентгеновское излучение, образующееся в пробе анализируемого вещества на какой-либо глубине (первичная флуоресценция), по толщине вещества на его пути к детектору. Третья причина связана с поглощением первичного флуоресцентного излучения другими атомами пробы анализируемого вещества и их флуоресценцией (вторичная флуоресценция).

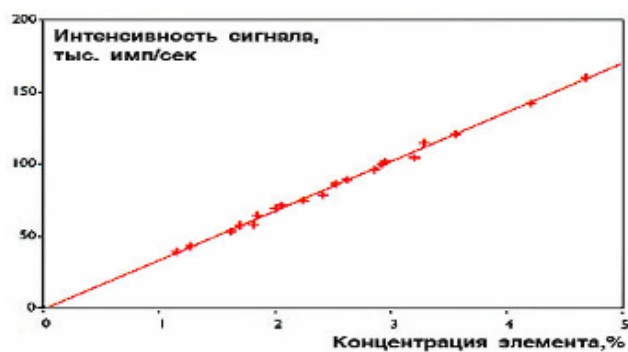


Рис. 3.42. Типичный вид градуировочного графика в РФС

На рис.3.43 представлены спектр пробы вещества водопроводной воды пробы и вещества государственного стандартного образца состава растворов ионов металлов ГОСРМ-2, приготовленного в заводских условиях из химических реактивов определяемых элементов.

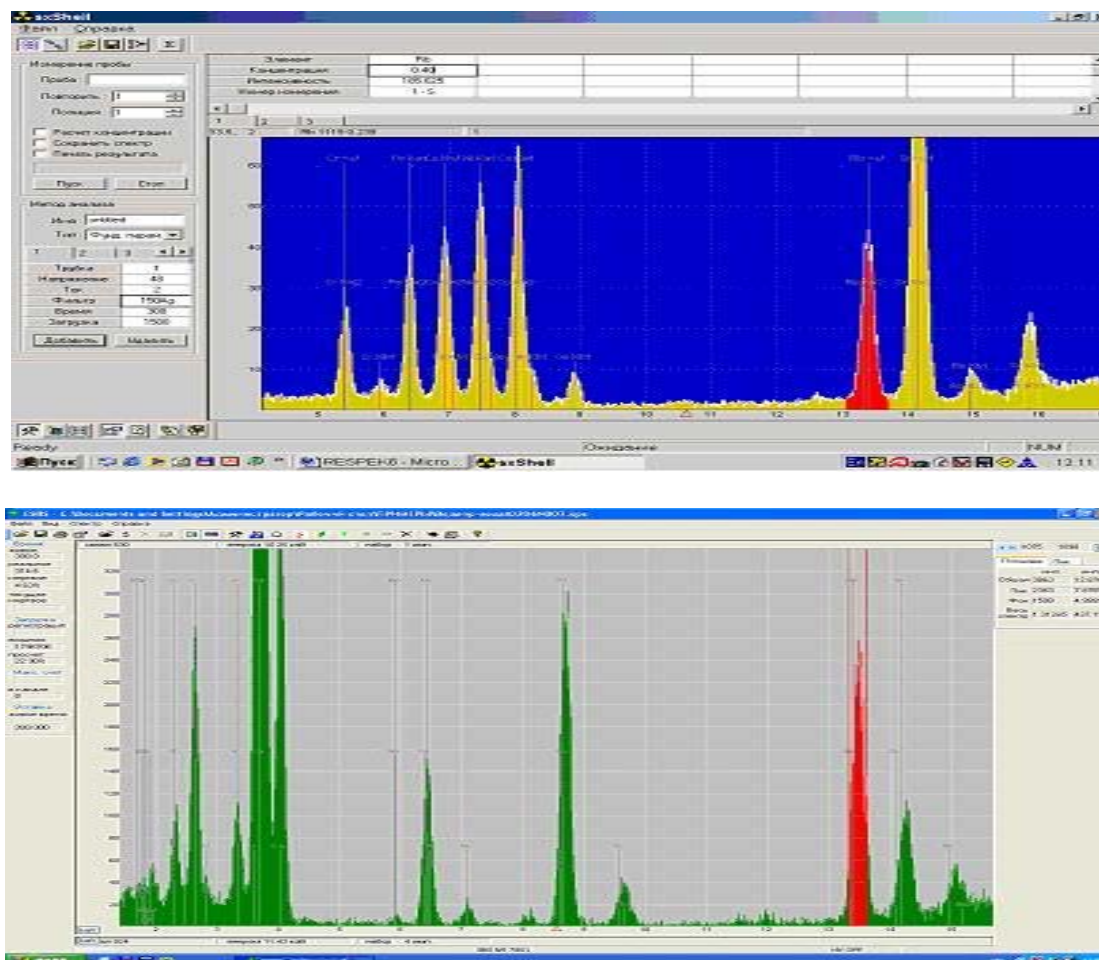


Рис.3.43. Спектры проб вещества Государственного стандартного образца состава растворов ионов металлов (верхний снимок) и водопроводной воды <http://www.edxrf.ru/analysis-water.html>

Для повышения достоверности результатов анализа необходимо использовать вещества сравнения с матрицей, подобной матрице анализируемого вещества. Например, для анализа проб вещества геологических объектов необходимо использовать стандартные образцы состава вещества, приготовленные из вещества природных объектов, а не из химических реактивов.

Модели рентгено-флуоресцентных настольных спектрометров

S4 PIONEER. Рентгенофлуоресцентный последовательный волнодисперсионный спектрометр, рис. 3.44.а, характеризуется низким пределом определения легких элементов, достоверным определением следовых содержаний и высокой точностью за более короткое время измерений. Типичное время измерения 10 – 20 с на элемент. Возможно определение элементов от бериллия до урана в пробах жидкого, твердого и порошкообразного вещества геологических объектов. Диапазон определяемых содержаний от 10^{-5} до 100 %, точность результатов анализа до 0.05 % *отн.* Оснащен мощной 4 кВт рентгеновской трубкой с автоматической системой водяного охлаждения, кристаллами-анализаторами (8 позиций), высокоэффективным пропорциональным и сцинтилляционным счетчиками.

S8 LION – многоканальный волнодисперсионный спектрометр, рис. 3.44.б, для анализа проб вещества геологических объектов обеспечивает минимальное время анализа, высокую точность, воспроизводимость и большой срок службы прибора.

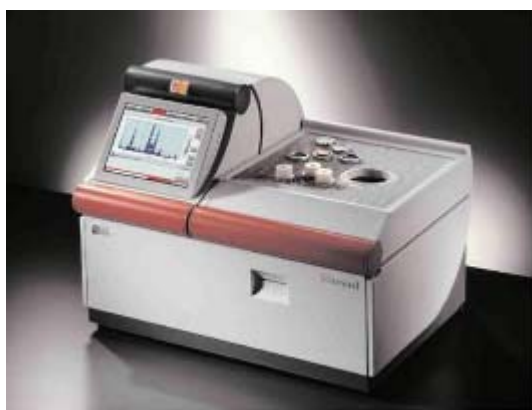


Рис. 3.44. Внешний вид волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 PIONEER (а) и S8 LION (б)

S2 RANGER – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, рис. 3.45.а, для определения элементов от натрия до урана в диапазоне содержаний от 10^{-4} до 100 % в пробах жидкого, твердого и порошкового вещества геологических объектов с минимальной пробоподготовкой, а для ряда случаев – без пробоподготовки. Применение кремниевого дрейфового детектора SDD XFlash® с Пельтье охлаждением в сочетании с геометрией прямого возбуждения атомов определяемых элементов в пробе анализируемого вещества рентгеновским пучком значительно повышают точность результатов анализа.

Quant`X, Thermo Fisher Scientific, рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр высокого разрешения, имеющийся в Научном аналитическом

центре Томского политехнического университета, рис. 3.45.б, позволяет определять все элементы от Na до U в диапазоне содержаний от $n \cdot 10^{-4} \%$ до 100% в пробах жидких, твердых, сыпучих органических и неорганических веществ. Источник возбуждения – рентгеновская трубка. Камера для проб вещества позволяет анализировать вещества и материалы самой различной формы и размеров – от менее, чем 1 мм до десятков см , в автоматическом и ручном режиме. Создание гелиевой атмосферы или вакуума позволяет определять в пробах вещества лёгкие элементы. Интенсивность флуоресценции измеряют твердотельным $Si(Li)$ детектором. Цифровая обработка спектров позволяет получать аналитические сигналы с автоматическим вычитанием фоновой составляющей спектра и спектральных наложений. Погрешность количественного анализа, как правило, не превышает 1% .



а



б

Рис. 3.45. Внешний вид энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 RANGER (а) и Quant X (б)

Модели рентгено-флуоресцентных портативных спектрометров

S2 PICOFOX – это первый в мире серийный портативный спектрометр на основе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода с полным внешним отражением (Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy – TXRF) для быстрого количественного и полуколичественного элементного анализа микроколичеств ($ng - \mu g$) проб жидкого, аэрозольного и твердого вещества, рис.3.46. Пределы определения элементов с детектором SDD находятся в диапазоне $10^{-4} - 10^{-7} \%$. Отсутствие матричных влияний и эффектов памяти. Низкая себестоимость анализа. Прибор можно использовать как в стационарной лаборатории, так и в полевых условиях.



Рис.3.46. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный портативный спектрометр S2 PICOFOX с технологией TXRF

«РеСПЕКТ», энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный малогабаритный спектрометр (анализатор) состава вещества с $Si(Li)$ или с $Si-PIN$ -детектором, рис.

3.47, предназначен для экспрессного определения массовой концентрации атомов элементов. За одно измерение (10 – 600 с) одновременно определяется до 50 элементов (от Na до U). Диапазон определяемых содержаний атомов элементов в пробах вещества породы, руды, почвы, аэрозоля от 10^{-4} % до 100%. В пробах вещества природных вод предел определения атомов элементов составляет 1 мкг/дм^3 (10^{-7} %), не требуется концентрирование элемента на стадии подготовки пробы анализируемого вещества к измерениям рентгеновской флуоресценции. Две установленные в спектрометре рентгеновские трубки с анодами из различных материалов заметно расширяют его аналитические возможности. Высокая светосила прибора позволяет анализировать образцы малой массы (вплоть до наногرامмов) и крошечных геометрических размеров (отдельные кристаллики минералов, крошки, высушенные капли растворов и т.п.). Si(Li) детектор требует расхода жидкого азота 12 дм^3 в неделю.



Рис.3.47. Энергодисперсионный рентгено-флуоресцентный спектрометр (анализатор) элементного состава вещества «РеСПЕКТ»

СПЕКТРОСКАН МАКС-GV, Россия, рис.3.48.а, рентгено-флуоресцентный волнодисперсионный спектрометр позволяет определять содержание атомов элементов в диапазоне от кальция до урана в твердом, жидком или порошкообразном веществе, а также нанесенного на подложку, либо осажденного на фильтр. Диапазон определяемых содержаний от 10^{-4} до 100 % без концентрирования, от 10^{-7} до 0.1 % – с концентрированием. Вакуумирование оптического пути позволяет проводить определение атомов легких элементов. Можно анализировать жидкие и порошкообразные вещества напрямую без пробоподготовки. Четыре, автоматически сменяемые, кристалла-анализатора с высокой разрешающей способностью позволяют регистрировать излучение на различных энергетических участках с оптимальным соотношением сигнал-фон, что исключает наложение близких спектральных линий атомов разных элементов, следовательно, и необходимость их математического разделения, для учёта фона. Время определения одного элемента от 10 до 200 с. Пробозагрузочное устройство на 10 проб анализируемых веществ позволяет в большей степени автоматизировать процесс измерений.

СПЕКТРОСКАН S, Россия, рис.3.48.б, рентгено-флуоресцентный энергодисперсионный анализатор, предназначен для измерения массовой доли серы в нефти. Разработано четыре модификации спектрометра по диапазону определения серы: 0,0005 % – 0,006 %; 0,0007% – 0,1%; 0,006 % – 0,05 %; 0,1% – 5%.



Рис. 3.48. Внешний вид рентгенофлуоресцентного анализатора СРЕКТРОСКАН МАКС-GV (а), и анализаторы серы в нефти СРЕКТРОСКАН S (б)

Рентгено-флуоресцентные спектрометры для полевых условий

X-MET 5100, фирма Bruker, рис.3.49.а, – новейшая разработка от ведущего производителя портативных рентгено-флуоресцентных спектрометров. Позволяет проводить анализ проб вещества любого состава, форм, размеров, применим в геологоразведке, при добыче руд и производстве рудных концентратов, для геоэкологического мониторинга. Сочетание рентгеновской трубки 45кВ и новейшего Кремниевое Дрейфового Детектора, производства компании Oxford Instruments, позволяют проводить экспрессный анализ с высокой точностью по повторяемости и воспроизводимости результатов анализа.

Niton XI3t GOLDD, фирма ThermoNiton (родоначальник в области разработки и производства портативных рентгено-флуоресцентных спектрометров) рис. 3.49.б. Последняя версия спектрометров с геометрически оптимизированным дрейфовым кремниевым детектором большой площади поверхности (2009 г.) обеспечивает сверхбыстрое одновременное определение с лабораторной точностью элементов от Mg до U, и прямое, без применения дополнительных принадлежностей, определение легких элементов (Mg,Al,Si,P,S) в веществе геологических объектов и почвах.



Рис. 3.49. Внешний вид портативного рентгено-флуоресцентного анализатора X-MET 5100 (а), Niton XI3t GOLDD (б) и пистолетный анализатор в разрезе (в)

X-5000 Mobile XRF, Innov-X. (США), мобильный рентгено-флуоресцентный анализатор, рис.3.50,а, предназначенный для работы в полевых условиях; более низкие пределы определения, чем в пистолетных спектрометрах; особенно для

группы тяжелых элементов, редкоземельных и благородных металлов; анализ до 30 элементов из одной навески; диапазон определяемых элементов от кремния до плутония в диапазоне содержаний от 100 до 10^{-4} %. Измеряет *Al, Si, P, S* в воздушной среде.

Delta Standart, Delta Classic, DS-2000 Delta Premium, Innov-X. (США), рентгенофлуоресцентные портативные переносные анализаторы пистолетного типа, рис. 3.50.б. Уникальная интегрированная вакуумная технология и кремниевый дрейфовый детектор SSD большей площади позволяют определять с низким пределом определения легкие элементы. Надёжная работа в жестких полевых условиях эксплуатации.

MiniPal 4, PANalytical, рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный портативный спектрометр, рис. 3.50.в, оснащённый рентгеновской трубкой малой мощности (9 W), не требующей охлаждения азотом, патентованным твердотельным кремниевым полупроводниковым детектором высокого разрешения, охлаждаемый с помощью минихолодильника с применением эффекта Пельтье, набором из 5-ти фильтров первичного рентгеновского излучения и с 12-ти позиционным автоматическим сменщиком анализируемых проб вещества. Позволяет одновременно определять содержание элементов от натрия до урана в пробах твёрдого, порошкообразного, жидкого вещества в диапазоне от 10^{-4} до 100%. Для снижения предела определения легких элементов (*Na, Mg, Al*) применяется продувка измерительной камеры гелием ($0.5 \text{ дм}^3/\text{мин}$). Специально разработанный пакет программного обеспечения, включающего обработку полученных спектров и расчет искомым содержаний определяемых элементов с учетом матричных эффектов, обеспечивает высокую точность анализа.



Рис. 3.50. Внешний вид рентгенофлуоресцентного портативного переносного анализатора *X-5000 Mobile XRF* (а), анализатора пистолетного типа *Delta Standart* (б), и *MiniPal 4* (в)

Возможности метода РФС в анализе проб вещества геологических объектов

Объекты анализа. РФС – один из основных методов элементного анализа проб вещества горных пород, руд, минералов; природных вод, золы растений в поисковой геологии, а почв, донных отложений, снежного покрова, атмосферного воздуха, пыли – в геоэкологии. В нефти этим методом определяют содержание серы, фосфора, хлора, хлоридов и тяжелых металлов. Рентгеноспектральные методы широко применяются при проведении поисково-оценочных работ. Основная масса металлургических проб и проб вещества вмещающих пород подвергается много-

компонентному анализу (до 15 элементов в одной пробе). Анализ вмещающих горных пород на основные породообразующие элементы (силикатный анализ) является одной из самых трудных задач в практике химического анализа. В настоящее время, по крайней мере, в российских лабораториях он выполняется методом РФС.

Определяемые компоненты. Абсолютное большинство РФ-спектрометров определяют 83 химических элемента, от бериллия ($Z = 4$) до америция (95). Определение легких элементов вызывает трудности, поскольку для них выход флуоресценции (отношение вероятностей испускания рентгеновского кванта и оже-электрона) невелик. Кроме того, излучение легких элементов лежит в длинноволновой области. Такое излучение характеризуется малой проникающей способностью (лишь около 1 мкм), поэтому регистрируемая интенсивность излучения мала.

Виды выполняемых анализов – качественный и количественный элементный анализ; анализ твердых, жидких и газообразных неорганических и органических веществ природного и искусственного происхождения; микроанализ, навеска пробы анализируемого вещества порядка нескольких миллиграммов; определение содержания главных, сопутствующих, следовых атомов элементов; неразрушающий анализ; контактный анализ;

Методом РФС анализируют главным образом твердые вещества – порошкообразные, стеклообразные, металлические. Порошки должны иметь размер зерен менее 30 мкм для того, чтобы эффекты, связанные с рассеянием излучения, были воспроизводимы. Пробу твердого вещества предварительно прессуют в таблетку толщиной 1 – 2 мм без наполнителя или в смеси с целлюлозой, полистиролом, крахмалом, графитом, водой и др. Для гомогенизации пробы можно используют также способ плавления – пробу твердого вещества сплавляют с боратом натрия или лития в однородную стеклообразную массу. Этот способ пробоподготовки первоначально применяли при анализе методом РФС вещества продуктов стекольного производства, теперь его широко используют для определения *Al, Si, Ca, K, Fe* в пробах вещества руд и минералов. Анализируемое вещество может быть помещено в держатель из плексигласа и запрессовано под полимерной плёнкой или нанесено на клейкую плёнку. Пробу металлического вещества анализируют без подготовки. Главное условие для проб твёрдого вещества, чтобы поверхность его была ровная и гладкая с шероховатостью меньшей, чем 10 мкм.

Современные РФ-спектрометры имеют возможность определять содержание главных, сопутствующих, следовых элементов в пробах вещества геологических объектов из одной навески. Диапазон определяемых содержаний от 100 до $n \cdot 10^{-5}$ %. Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные элементы. Для определения содержания атомов следовых элементов лучше использовать не традиционный, а один из современных вариантов РФС с энергетической дисперсией, называемый РФС с *полным отражением*. В традиционном варианте РФС углы между поверхностью анализируемого твердого вещества и падающим (а также испускаемым) излучением составляют порядка 45° . В варианте с полным отражением эти углы должны быть настолько малы (порядка $0,1^\circ$), чтобы обеспечить полное отражение луча на границе раздела сред.

Рентгено-флуоресцентный метод анализа характеризуется высокой селективностью. В этом случае построение градуировочной зависимости не вызывает проблем, а одна и та же зависимость может быть использована для анализа образцов с разными матрицами.

Предел определения находится на уровне $10^{-3} - 10^{-5} \%$ при относительном стандартном отклонении в интервале $1 - 10 \%$ для элементов со средними Z и $1 - 5 \%$ для B и Be . Повысить воспроизводимость результатов анализа и снизить предел определения можно за счёт увеличения времени счёта или скорости счёта. При использовании полного отражения пределы определения составляют порядка $10^{-4} - 10^{-7} \%$. В данном варианте, в отличие от традиционного, анализируют тончайший слой твердого вещества, нанесенного в виде пленки в несколько *мкм* на подложку из искусственного кварца, поэтому помехи за счет вторичного поглощения и возбуждения пренебрежимо малы. В целом же пределы определения в РФС с волновой дисперсией на порядок ниже, чем в РФС с энергетической дисперсией.

Недостатки метода: Сложная процедура обработки результатов измерения и интерпретации данных.

Преимуществами РФА анализа перед другими методами элементного анализа являются высокая селективность, неразрушаемость пробы анализируемого вещества, простая подготовка пробы к измерению аналитических сигналов атомов элементов, чаще всего она отсутствует, хорошая воспроизводимость результатов анализов, высокая производительность и скорость анализа. Кроме того, это сравнительно дешевый физический метод химического анализа. Благодаря наличию портативных спектрометров с радиоактивными источниками излучения и детекторов с энергетической дисперсией, эти приборы удобно использовать для анализа приповерхностного слоя вещества в полевых условиях. Современный уровень надежности оборудования и устройство автоматической подачи проб анализируемых веществ в спектрометр позволяют выполнять анализ непрерывно круглосуточно без участия оператора.

3.1.6 Ядерно-физические методы элементного анализа

3.1.6.1 Общие представления

Радиоактивное излучение возникает при распаде атомных ядер. Ядра радиоактивных изотопов испускают электромагнитное излучение в γ -диапазоне длин волн, α - и β -частицы. Альфа-частицы представляют собой ядра гелия, бета-частицы – электроны. Распад ядер химических элементов подчиняется статистическим законам. Для каждого элемента характерным параметром является время, в течение которого число данных ядер в образце уменьшается наполовину, следовательно, за это время изменяется на 50% и интенсивность излучения. Этот период времени называется периодом полураспада; у одних элементов он составляет несколько секунд, а у других – миллионы лет.

Существует много способов использования ядерных реакций для химического анализа, реализованных в группе ядерно-физических методов.

По физической сущности, наиболее часто используемые для элементного анализа ядерно-физические методы, можно подразделить на три группы:

1. Методы, основанные на измерении *естественной радиоактивности ядер* элементов – альфа-, бета- или гамма-радиоактивного излучения (α -, β - и γ -спектрометрия, метод изотопного разбавления).

2. Методы, основанные на измерении наведенной искусственной радиоактивности (наведенной активности) ядер определяемых элементов. К ним относят все методы радиоактивационного анализа, а также можно отнести метод нейтронно-активационного анализа. Методы активационного анализа основаны на облучении

анализируемых веществ потоком частиц высокой энергии (потоком быстрых и тепловых нейтронов, потоком заряженных частиц – ядрами водорода, дейтерия или гелия) или ионизирующим γ -излучением от внешнего источника, и последующем определении образующихся искусственных радионуклидов путём измерения интенсивности наведенной радиоактивности.

3. Методы, основанные на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбужденного различными заряженными частицами при их взаимодействии с внутренними электронными оболочками атомов элементов (рентгено-радиометрический метод).

По условиям применения ядерно-физические методы условно разделяют на две группы:

1. Методы, требующие стационарного оборудования и специально оснащенных помещений. К ним относятся **радиоактивационный метод**, **нейтронно-активационный метод** на тепловых нейтронах с применением специализированного стационарного оборудования атомного реактора, **гамма-активационный метод** с использованием ускорителей заряженных частиц – бетатронов и микротронов и некоторые другие методы. Методы этой группы характеризуются низким пределом обнаружения и определения, часто недоступным другим методам анализа, возможностью определения нескольких элементов в одной навеске анализируемого вещества. Применение методов первой группы целесообразно в тех случаях, когда поставленная аналитическая задача не решается или решается слишком сложно другими методами анализа.

2. Методы, реализованные в портативных компактных средствах измерения, рассчитанных на применение в условиях любой, в том числе и полевой лаборатории. К этой группе относятся методы, основанные на измерении естественной радиоактивности, а также на использовании радиоизотопных источников излучений, – **радиометрический метод**, **фотонейтронный метод** определения бериллия, **активационный метод** с применением ампулированных источников нейтронов и α -частиц, методы, основанные на рассеянии или поглощении пробой анализируемого вещества различных видов излучений, **рентгено-радиометрический метод анализа**. Методы второй группы характеризуются относительной простотой проведения анализа, высокой производительностью и экспрессностью определений, но высокими пределами определения. Благодаря компактности средств измерения применение их возможно в непосредственной близости от объекта геологоразведочных работ, что позволяет существенно сократить время между отбором исследуемой пробы и выдачей результатов анализа. Применение методов второй группы, как правило, оправдывается во всех случаях, если данный метод позволяет решить поставленную задачу, и требуется обеспечить высокую производительность и экспрессность анализа.

Приёмники излучения

Измерение активности производится с помощью детекторов частиц. α -, β -частицы, γ -лучи и рентгеновские лучи измеряют, используя энергию частиц, которая производит усиленный импульс электрического тока в датчике. Эти импульсы считаются, давая скорость разложения. Обычно используют три типа датчиков: **газо-ионизационные датчики**, **сцинтилляционные счетчики** и **полупроводниковые датчики**.

Газо-ионизационные датчики. Большинство газо-ионизационных датчиков состоит из заполненной инертным газом, таким как Ar , камеры с таким приложенным напряжением, что центральный провод становится анодом, а стенка камеры – катодом. Когда радиоактивные частицы входят в трубку, они ионизируют инертный газ, производя большое число Ar^+/e^- ионных пар. Движение электронов к аноду, а Ar^+ к катоду производит измеряемый электрический ток. В зависимости от напряжения, приложенного к камере, датчики можно разделить на ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера-Мюллера (ГМ). Из-за универсальности и надежности счетчик ГМ наиболее широко используется как портативный исследовательский прибор. Он особенно чувствителен к β -частицам средней и высокой энергии (например, как от ^{32}P) давая эффективность счета 20 %, и к сравнительно большим (например, по крайней мере, порядка $mKCi$) источникам γ - или рентгеновских лучей средней и высокой энергии. Датчик ГМ мало чувствителен к низкоэнергетическим β -частицам (например, от ^{35}S и ^{14}C), эффективность не более 5 %, и к низкоэнергетическим γ - и рентгеновским лучам (например, от ^{125}I). Кроме того, ни ГМ, ни любой другой портативный дозиметр не способен обнаружить низкоэнергетические β -частицы от 3H .

Сцинтилляционные счетчики. Действие сцинтилляционных счетчиков основано на том, что заряженная частица, пролетающая через вещество, вызывает не только ионизацию, но и возбуждение атомов. Возвращаясь в нормальное состояние, атомы испускают видимый свет. Вещества, в которых заряженные частицы возбуждают заметную световую вспышку (сцинтилляцию), называют *фосфорами*. Сцинтилляционный счетчик состоит из фосфора, от которого свет подается по специальному светопроводу к фотоумножителю. Импульсы, получающиеся на выходе фотоумножителя, подвергаются счету.

Твердые сцинтилляционные датчики используют в качественном и количественном определении радионуклидов, испускающих γ - и рентгеновские лучи. Обычный γ -счетчик использует большой кристалл йодида натрия (NaI) в пределах хорошо защищенного свинца. Пузырек с пробой анализируемого вещества опускается непосредственно в пустую камеру в пределах кристалла для счета. Предел определения у таких датчиков очень низок, но селективность меньше, чем у полупроводниковых датчиков. Портативные твердые сцинтилляционные датчики используются для измерения излучения от ^{125}I . Тонкокристаллический (NaI) датчик способен измерять излучение от ^{125}I с эффективностью, близкой к 20 % (у ГМ датчика эффективность для ^{125}I менее 1 %). β -частицы, испускаемые радионуклидами, и 3H измеряют жидким сцинтилляционным счетчиком. В этих системах проба анализируемого вещества и фосфор объединяются в растворителе в пределах считывающей камеры. Затем камера опускается в отверстие между двумя фотоумножающими трубками для счета.

Полупроводниковые датчики. Полупроводниковый датчик представляет собой полупроводниковый диод, на который подается напряжение такого знака, что основные носители тока оттягиваются от переходного слоя, и в нормальном состоянии диод заперт. Быстрая заряженная частица при прохождении через переходный слой порождает электроны и дырки, которые двигаются к электродам. В результате возникает электрический импульс, пропорциональный количеству порожденных частицей носителей тока.

3.1.6.2 Методы, основанные на измерении естественной радиоактивности определяемых элементов

Радиометрический метод

Радиометрический метод анализа основан на измерении интенсивности β - и α - и γ -излучений, испускаемых ядрами природных радионуклидов.

При использовании радиометрического метода анализа используют химическую подготовку проб, поэтому радиометрический метод называют радиохимическим. Из пробы химическими способами выделяют определяемые радионуклиды, содержание которых затем измеряют детектором радиоактивности.

Радиохимический метод широко применяется для определения радия в пробах вещества геологических объектов. Раствор с выделенным в виде чистой соли радием запаивается в барботер; после накопления в нём радона – продукта ядерного распада, определяют его концентрацию по измерению альфа-активности. На измерении общей гамма-активности проб анализируемого вещества основана методика определения в них радия; при этом последовательно измеряют активность герметизированной пробы по мере накопления в ней радона и продуктов его распада – основных гамма-излучателей в урановом ряду. Раздельные измерения общей гамма- и бета-активности проб анализируемого вещества проводят для совместного определения радия и урана в неравновесных рудах или урана и тория в равновесных рудах.

Если в пробе анализируемого вещества одновременно присутствуют два радиоактивных элемента с различной интенсивностью излучения, то источник сильного излучения создаст мощный фон и регистрация изменения радиоактивности от слабого источника будет очень затруднена. Трудно интерпретировать результаты измерения, если в пробе анализируемого вещества одновременно находятся два источника, близкие как по интенсивности излучения, так и по величине периода полураспада. Вызывает трудность регистрация радиоактивности элементов с очень коротким (< 2 мин) периодом полураспада.

Метод изотопного разбавления

В методе изотопного разбавления к пробе анализируемого вещества добавляют известное количество вещества с изотопно меченым определяемым элементом. Затем определяемый элемент выделяют в виде чистого вещества, например, с помощью экстракции или осаждения, и измеряют активность определенной части выделенного вещества. При использовании метода изотопного разбавления во многих случаях полного отделения чистого вещества, содержащего определяемый элемент, не требуется.

Метод изотопного разбавления это количественный метод химического анализа, применяется главным образом при определении следовых содержаний компонентов в пробе анализируемого вещества. Этим методом можно определять свыше 30 элементов.

Гамма-спектрометрия

Гамма-спектрометрический метод основан на регистрации естественного γ -излучения проб анализируемого вещества в различных участках спектра, в которых преобладает характеристическое излучение определяемых элементов. В γ -спектре легко выделить отдельные пики, различающиеся между собой по энергии

излучения (рис.3.51); каждый пик может указывать на присутствие определенного элемента.

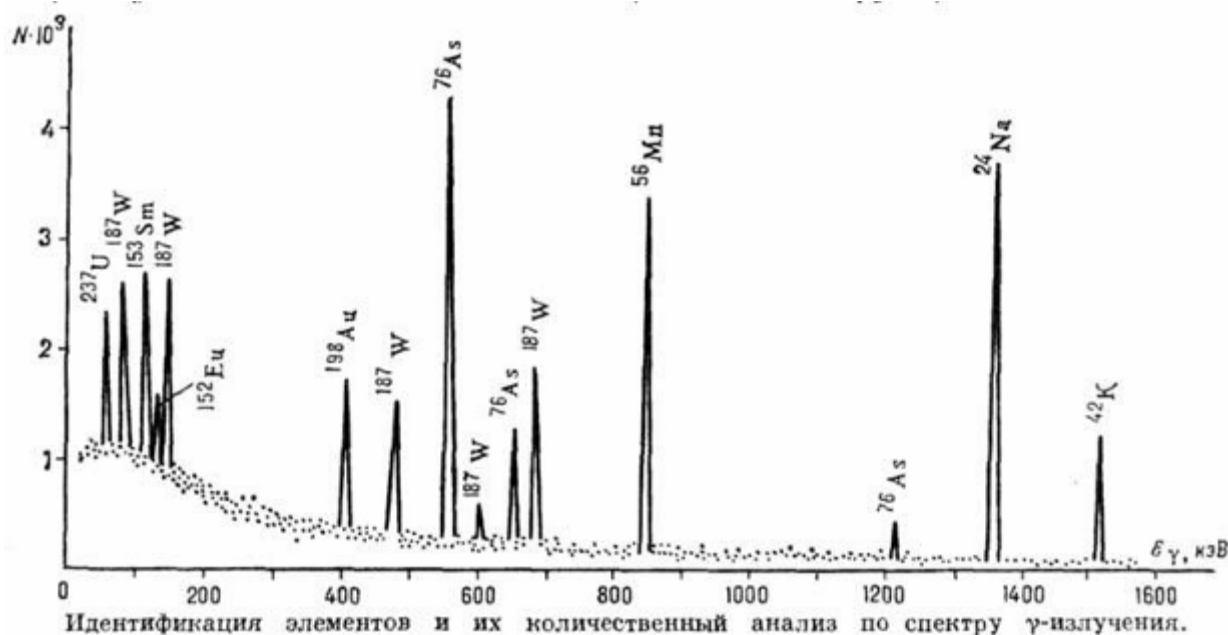


Рис. 3.51. Вид γ -спектра пробы анализируемого вещества

Характерное излучение каждого элемента измеряется с помощью полупроводниковых детекторов. Наилучшие результаты дают гамма-спектрометры высокого разрешения с использованием полупроводниковых детекторов, обладающих энергетическим разрешением до нескольких десятых долей $кэВ$. Для анализа полученных спектров и обработки результатов измерений применяются многоканальные анализаторы, микропроцессоры, ЭВМ, позволяющие в совокупности с автоматической системой перемещения образцов полностью автоматизировать процесс анализа. Измерение интенсивности пиков позволяет получить достоверные сведения о содержании определяемых элементов, если для них имеются вещества сравнения.

Гамма-спектрометрический метод применяется, главным образом, для одновременного определения урана, радия, тория и калия в пробах вещества геологических объектов.

На избирательной регистрации излучений, связанных с последовательным распадом короткоживущих изотопов, основан способ временной селекции воспринимаемых излучений. Один из вариантов способа используется для определения в пробах анализируемого вещества изотопов радия (по измерениям RaC и ThC) путём регистрации запаздывающих бета-альфа совпадений. Селективные определения RaC и ThC , дополненные измерениями общей бета- и альфа-активности проб анализируемого вещества, позволяют определять в них содержание урана, радия, тория и калия.

При радиохимическом определении радионуклидов (или их соотношений) для идентификации изотопов в приготовленных препаратах используются метод альфа-спектрометрии.

На избирательной регистрации излучений, связанных с последовательным распадом короткоживущих изотопов, основан способ временной селекции воспринимаемых излучений. Один из вариантов способа используется для определения в

пробах анализируемого вещества изотопов радия (по измерениям RaC и ThC) путём регистрации запаздывающих бета-альфа совпадений. Селективные определения RaC и ThC , дополненные измерениями общей бета- и альфа-активности проб анализируемого вещества, позволяют определять в них содержание урана, радия, тория и калия.

При радиохимическом определении радионуклидов (или их соотношений) для идентификации изотопов в приготовленных препаратах используются метод альфа-спектрометрии.

3.1.6.3 Методы, основанные на измерении наведенной искусственной радиоактивности (наведенной активности) определяемых элементов

Известно, что многие ядра атомов химических элементов в обычных условиях не являются радиоактивными, но после облучения становятся радиоактивными. Радиоактивационный метод анализа – это метод определения состава вещества, основанный на активации атомных ядер и измерении радиоактивного излучения, возникающего вследствие изменения ядерного состава или энергетического состояния ядер. Проба анализируемого вещества облучается потоком частиц высоких энергий (нейтронами, протонами, α -частицами) или гамма-квантами. В результате ядерных реакций часть ядер превращается в радиоактивные или возбужденные. Эта радиоактивность является результатом захвата ядрами определяемых элементов нейтронов или других частиц с образованием радионуклидов тех же или других элементов. Активационные методы пригодны для определения элементов, лучше всего «поглощающих» первичный поток нейтронов или других частиц. Поскольку обычно образуется несколько дочерних радиоактивных элементов, существенное значение имеет система регистрации – излучение разных элементов надо регистрировать раздельно.

Радиоактивационные методы анализа подразделяется по виду активирующего облучения на **нейтронно-активационный метод анализа, гамма-активационный метод анализа, активационный метод анализа на заряженных частицах** (протонах, дейтронах, альфа-частицах и тяжелых ионах). Наиболее распространены по использованию в поисковой геологии первые два метода.

Различают инструментальные радиоактивационные методы анализа, состоящие в измерении активности облученной исходной пробы анализируемого вещества методами ядерной спектрометрии, и более точный радиоактивационный метод анализа с использованием химических реакций для отделения определяемых ядер радиоактивных изотопов от других ядер, активность которых препятствует измерениям.

В гамма-активационном методе анализа используется тормозное излучение высокой интенсивности ($10^{14} - 10^{15}$ *квант/с*), получаемое на электронных ускорителях. Фотоядерные реакции позволяют активировать практически все элементы периодической системы элементов с пределом определения $10^{-4} - 10^{-7}$ %.

Работы по активационному анализу внесли вклад в развитие направления, которое впоследствии получило название «хемотрика». Это связано с тем, что уже в первых многоканальных анализаторах импульсов для регистрации дочерней радиоактивности использовали цифровую систему регистрации сигнала и хранения спектров. Поэтому после появления в 1960-е гг. первых микрокомпьютеров и полупроводниковых детекторов высокого разрешения началось интенсивное развитие мето-

дов компьютерной обработки достаточно сложных гамма-спектров. Разработанные алгоритмы обработки и полученный опыт впоследствии были использованы для компьютеризации других спектрометрических методов анализа.

В нейтронно-активационном методе анализа для облучения пробы анализируемого вещества используют нейтральные частицы – поток тепловых нейтронов, способных активировать почти все химические элементы, начиная с натрия.

Для получения потока тепловых нейтронов используют ядерный реактор, различные ускорители, мощные радиоизотопные источники нейтронов, генераторы быстрых нейтронов. В Институте физических проблем им. П.Л. Капицы в Москве были разработаны компактные ускорители – микротроны (С.П. Капица). В ускорителях образование нейтронов может происходить в результате многих ядерных реакций, например, между ускоренными ионами дейтерия и ядрами трития, адсорбированными на титане. Проходя через такие материалы, как вода (обычная или тяжелая) или парафин, быстрые нейтроны (с энергией в несколько $MэВ$) вследствие упругого рассеяния замедляются до энергий порядка $0.04 эВ$. Такие нейтроны, называемые тепловыми, главным образом и используют в активационном анализе. Однако для активации легких элементов, таких как N , O , F , Si , необходимы быстрые (с энергиями до $14 MэВ$) нейтроны, получаемые непосредственно в ускорителях. Из радионуклидов применяют обычно трансурановые элементы, например, ^{252}Cf с периодом полураспада 2,6 года. Можно применять и смесь α -излучателя (плутоний, америций) с бериллием. При облучении бериллия α -частицами происходит ядерная реакция с выделением нейтрона.

Период полураспада нейтрона составляет около $12.5 мин$. Продуктами распада нейтрона являются протон и электрон. Отсутствие у нейтрона электрического заряда облегчает его проникновение в положительно заряженное атомное ядро. В результате *захвата нейтрона* масса ядра возрастает на единицу, а заряд остается без изменений. Ввиду того, что нейтрон несет с собой большую энергию, образующееся ядро первоначально находится в возбужденном состоянии. Степень активации образца зависит от плотности потока нейтронов Φ , сечения захвата a , и коэффициента насыщения S . Скорость счета R облученного образца составляет

$$R = N \Phi a b S.$$

Пробу анализируемого вещества облучают до тех пор, пока не наступит насыщение. Одновременно в тех же условиях облучают и пробу вещества сравнения. При одинаковых условиях облучения отношение активностей пробы анализируемого вещества и вещества сравнения определяется только числом активированных ядер N .

Ядра стабильного элемента, взаимодействуя с нейтронами, превращаются в ядра радиоактивного элемента и начинают испускать излучение с характерной энергией. Регистрируя это излучение, можно установить, какому радиоактивному элементу оно принадлежит.

Качественный анализ

Идентификация элементов производится путем измерения энергии излучений, а также по периоду полураспада радиоактивных ядер. Так как в основе активационного анализа лежат ядерные процессы, то результаты активационного анализа не зависят от того, в какое химическое соединение входят атомы определяемых элементов, но чувствительны к изменению изотопного состава элементов.

Количественный анализ

Количественное определение состава вещества при активационном анализе основано на том, что при соблюдении некоторых условий активность образовавшегося радионуклида (аналитического изотопа) пропорциональна количеству ядер исходного нуклида определяемого элемента. Измеряют активность образовавшегося радионуклида A_x , путём сравнения с активностью вещества сравнения (эталоны), $A_э$, содержащего известное количество определяемого элемента и облученного одновременно с пробой анализируемого вещества в идентичных условиях.

3.1.6.4 Методы, основанные на регистрации характеристического рентгеновского излучения

Рентгено-радиометрический метод анализа (РРМ) – метод количественного элементного анализа вещества горных пород и руд. Элементный состав пробы анализируемого вещества должен быть известен.

Метод основан на облучении пробы анализируемого твёрдого вещества потоком γ -квантов ионизирующего излучения, испускаемым радиоизотопным источником, реже портативной рентгеновской трубкой, при этом возбуждаются электроны на K - и L -уровнях электронной оболочки атома, сопровождаемое рентгеновской флуоресценцией. Измеряют наиболее интенсивные линии характеристического флуоресцентного излучения определяемых элементов K -серии – α_1 и α_2 , и L -серии – α_1 и β_1 , рис. 3.52. Интенсивности характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения регистрируют с помощью спектрометрических детекторов ионизирующего излучения (сцинтилляторов, пропорциональных газовых счётчиков или твердотельных полупроводниковых детекторов) и амплитудных анализаторов импульсов, рис. 3.53.

Содержание определяемых химических элементов определяют по градуировочному графику.

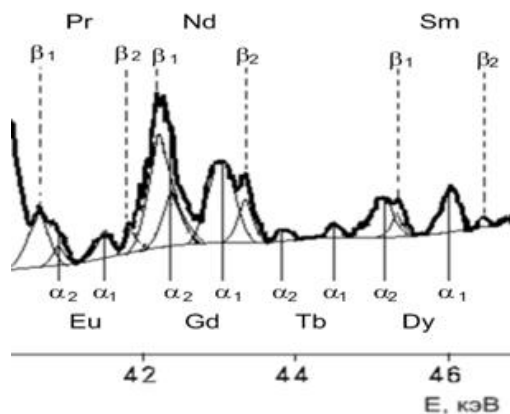


Рис. 3.52. Рентгено-радиометрический спектр пробы вещества почвы в диапазоне аналитических линий от Eu до Dy [http://www.dissers.ru/avtoreferati-doktorskih-dissertatsii/a56.php]



Рис. 3.53. Анализатор рентгенорадиометрический РПП-105 для экспрессного одновременного определения содержания до 5 химических элементов с атомными номерами от 19 (калий) до 82 (свинец)

При поисках, разведке и обработке рудных месторождений применяют различные модификации рентгено-радиометрического метода:

- лабораторный рентгенорадиометрический метод анализа (РРМА) проб порошкового вещества;
- полевая рентгенорадиометрическая съемка (РРС) по рыхлым образованиям верхней части геологического разреза;
- рентгенорадиометрическое опробование (РРО) отбитой горной массы, керна буровых скважин или руд в их естественном залегании;
- рентгенорадиометрический каротаж (РРК) скважин и шпуров.

3.1.6.5 Возможности ядерно-физических методов анализа в анализе проб вещества геологических объектов

Ядерно-физические методы анализа массово применяются в поисковой геологии. Объекты анализа – горные породы, руды, минералы; природные воды, почвы, зола растений, подземный и атмосферный воздух.

Многие ядерно-физические методы анализа экспрессны, высокопроизводительны, характеризуются низким пределом определения, что позволяет определять многие элементы в широком диапазоне их содержаний в пробах анализируемых веществ геологических объектов. Радиоактивационные методы анализа позволяют определять очень малые содержания (до 10^{-7} % и ниже) многих элементов. Они применяются также для определения радиоактивных загрязняющих окружающую среду частиц, в том числе искусственными радионуклидами.

Активационные методы анализа имеют низкий предел определения. Кроме того, в них относительно проста процедура градуировки средств измерения, не нужны поправки на холостой опыт, меньше ограничений для выбора веществ сравнения.

Радиометрический метод позволяет выполнять дистанционный неdestructивный анализ, который легко автоматизировать.

Нейтронно-активационный метод используют в решении многих проблем геологии, геохимии, космохимии, особенно касающихся поведения и распределения редких и рассеянных элементов в геосферах. Нейтронно-активационный метод применяют в поисковой геологии. Этим методом определяют содержание элементов с порядковыми номерами выше 11, всего 70 элементов, в том числе в веществе объектов окружающей среды, включая инертные газы. Это метод многоэлементного

анализа. Пределы определения зависят как от характеристик конкретной ядерной реакции, так и от возможностей детектирования излучения. Предел определения большинства элементов при использовании нейтронных потоков $13 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ составляет $10^{-5} - 10^{-10} \%$. Предел определения $10^{-4} - 10^{-6} \%$, достаточный для решения многих задач, может быть получен при использовании ампульных нейтронных источников (калифорниевого, сурьяно-бериллиевого). Анализ легких элементов, плохо активирующихся тепловыми нейтронами (C, N, O), производится с помощью быстрых нейтронов, получаемых на ускорителях и нейтронных генераторах, а также γ -излучения. Относительная погрешность результата анализа обычно составляет порядка 10% , в отдельных случаях – порядка 1% . Пробоподготовка перед облучением может сводиться лишь к запаиванию пробы анализируемого вещества и вещества сравнения в ампулы из тефлона, полиэтилена или кварца. После облучения может потребоваться разделение компонентов с помощью экстракции, осаждения или хроматографии. При анализе атмосферных аэрозолей, пробу воздуха прокачивают через целлюлозный фильтр, который далее помещают в полиэтиленовую капсулу для облучения. Нейтронно-активационным методом определяют золото, сурьму, кобальт, ряд лантаноидов, при этом пределы обнаружения очень низкие (до $10^{-10} \%$). Метод используют как для анализа очень малых проб (для анализа необходимо $10^{-6} - 10^{-14} \text{ г}$), а для 50-ти элементов – менее нанограмма элемента. Начиная с 1970-х гг. метод стали активно применять и для анализа больших проб вещества (картаж скважин с использованием портативных нейтронных генераторов, добыча и переработка рудного сырья и др.).

Гамма-активационным методом определяют содержание золота и серебра.

Виды выполняемых анализов рентгено-радиометрическим методом – количественный элементный анализ; анализ проб твердого, жидкого, газообразного вещества, определение содержания главных и сопутствующих элементов; не деструктивный анализ. Определяют все элементы с атомным номером выше 13 (алюминий). Диапазон определяемого содержания составляет от $n \cdot 10$ до $10^{-2} \%$; возможно определение 2 – 4 элементов из одной навески. По точности рентгено-радиометрический метод не уступает химическим методам анализа. Метод высокопроизводительный и экспрессный – десятки и сотни проб за смену без пробоподготовки. Рентгено-радиометрический метод характеризуется простотой средств измерения, пригодностью их для работы в полевых условиях. В полевых условиях рентгено-радиометрическим методом определяют сумму содержаний халькофильных элементов с близкими энергиями характеристического рентгеновского излучения. Предел определения суммы халькофильных элементов составляет $0,005-0,01 \%$, мешают определению за счёт вторичного рентгеновского излучения медь, цинк, свинец и мышьяк.

Недостатки активационных методов анализа: необходимость использования весьма дорогостоящего оборудования; работа с радиоактивными веществами, требующая применять специфические средства защиты от излучения и строго соблюдать требования техники безопасности; большая длительность регистрации сигнала из-за малых скоростей счета при работе с долгоживущими радионуклидами.

3.1.7 Масс-спектрометрия неорганических веществ (МС)

Эффект

Масс-спектрометрический метод определения компонентов пробы анализируемого вещества основан на различии в траекториях движения заряженных частиц различной массы в магнитном и электрическом полях и различном времени движения этих частиц в электрическом ускоряющем поле.

В масс-спектрометрии регистрируют частицы, имеющие различную массу – спектр масс ионов, образованных в результате ионизации атомов или молекул пробы анализируемого вещества. Вещество переводят в парообразное состояние. Ионизацию атомов, изотопов или молекул осуществляют электронным ударом, действием пучка фотонов, ионов индуктивно-связанной плазмы, *лазерной абляцией* и другими способами. Создают условия для образования потока однозарядных положительных или отрицательных ионов, который далее разделяют в вакууме на пучки ионов по величине m/z , где m – масса, z – заряд иона, под действием электрических и магнитных полей или по времени пролёта до детектора. Напряженность электрического поля определяет величину скорости движения заряженной частицы массой m , а магнитное поле – траекторию её движения по окружности, радиус которой зависит от величины m/z . Детектор регистрирует число ионов одной величины m/z либо по месту удара коллектора летящими ионами, либо по времени достижения их коллектора. Если заряд иона известен, то однозначно определяется масса иона, а значит масса нейтрального атома (изотопа) и его ядра, молярная масса молекулы.

Метод масс-спектрометрии широко используется для элементного, изотопного и молекулярного анализа многокомпонентного твердого, жидкого и газообразного органического и неорганического вещества. Однако элементный анализ проводится только для неорганических веществ, а молекулярный – только для органических веществ. Масс-спектрометры для анализа неорганических и органических веществ отличаются устройством своих основных блоков. Некоторые типы масс-спектрометров пригодны для выполнения только элементного анализа, другие – только для изотопного, третьи позволяют проводить и элементный и изотопный анализ неорганического вещества. Метод масс-спектрометрии – это метод деструктивного анализа.

Средства измерения

Основные блоки масс-спектрометров, рис.3.54. – устройство для подготовки и введения исследуемого вещества в ионный источник; ионный источник, где компоненты вещества частично ионизуются и происходит формирование ионного пучка; анализатор масс, в котором происходит разделение ионов по величине m/z ; детектор ионов, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал; усилитель; регистрирующее устройство, в которое помимо информации о количестве ионов (ионный ток), из анализатора поступает также информация о массе ионов.

Для того чтобы зарегистрировать масс-спектр, необходимо превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы – ионы. Процесс ионизации по-разному осуществляется в источнике ионов для органических и неорганических веществ. Например, в источнике ионов сначала происходит атомизация пробы анализируемого неорганического вещества и, далее, ионизация атомов.

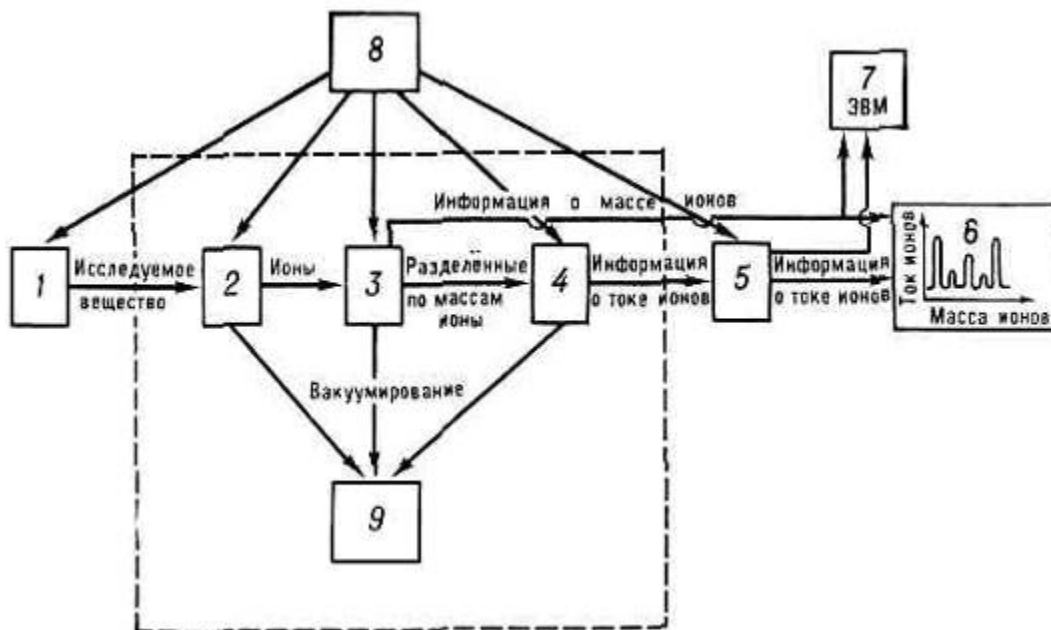


Рис. 3.54. Скелетная схема масс-спектрометра:

1 – система подготовки и введения исследуемого вещества; 2 – ионный источник;
 3 – масс-анализатор; 4 – детектор ионов; 5 – усилитель;
 6 – регистрирующее устройство; 7 – ЭВМ; 8 – система электрического питания;
 9 – откачные устройства. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора.

Разновидности масс-спектрометрии неорганических веществ классифицируют по типу источника ионизации атомов. В масс-спектрометрах, применяемых для элементного анализа, применяются следующие типы источников ионов:

1. *нагреваемая электрическим током до температуры 800 – 2000⁰С тугоплавкая нить из Ta, Re или W*; (термоионизационная масс-спектрометрия (ТИМС); образуются только однозарядные ионы, дающие простой масс-спектр; анализ проб жидкого вещества; на нить наносится капля раствора объёмом 2 мм³, содержащая 2 мкг нитратной или хлоридной соли элемента, выделенного из пробы анализируемого вещества на стадии её подготовки к измерению масс-спектра; чаще используется для изотопного анализа твердых веществ);

2. *индуктивно-связанная плазма*; (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); плазмообразующий газ аргон, находящийся в высокочастотном поле катушки индуктивности, рис. 3.55; анализ проб жидкого вещества; системы ввода пробы в плазму такие же, как и в ИСП-АЭС – пневматическое распыление, ультразвуковое распыление, лазерная абляция (процесс выброса с поверхности твёрдого вещества частиц с размером 0.5 – 2 мкм под действием импульсного (нс) лазерного излучения в поток газа носителя (аргона или гелия) и далее в ИСП), в последнем случае метод называется масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС); в методе ЛА-ИСП-МС проводится анализ твердого кристаллического или аморфного вещества любой природы без предварительной подготовки пробы растворением).

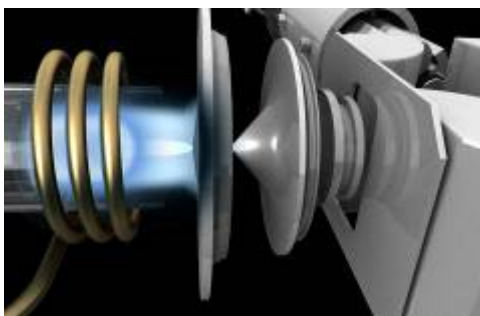


Рис. 3.55. Плазменная горелка ИСП-МС: аргонная плазма находится внутри трехвитковой индукционной катушки

3. *искровой разряд между двумя электродами* (под действием на электроды высокого переменного импульсного напряжения длительностью импульса 20 – 200 мкс и с частотой повторения импульсов 1 Гц – 10 кГц; электроды помещены в вакуумированный кожух; прямой анализ проб твёрдого вещества; детектор – фотопластинка);

4. *тлеющий разряд между двумя электродами*; (масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (ТРМС); тлеющий разряд происходит при пониженном давлении, атомизация происходит за счет распыления поверхности плоского катода при постоянном токе (разряд Гримма), ионизация – за счёт электронного удара и *пеннинговской ионизации* из метастабильных уровней разрядного газа аргона; прямой анализ проб твёрдого вещества);

5. *импульсный тлеющий разряд в полом катоде*; (формируется последовательностью коротких импульсов от нескольких мкс до нескольких мс напряжения; мгновенная мощность импульса достигает нескольких киловатт, поэтому скорость распыления пробы твёрдого вещества в течение импульса примерно на два порядка больше, чем в тлеющем разряде на постоянном токе, это приводит к более низким пределам определения; прямой анализ проводящих и непроводящих ток проб твёрдого вещества);

6. *лазерно-индуцированная плазма*; (лазерно-индуцированная масс-спектрометрия (ЛИМС); луч лазера фокусируют на поверхности твердого вещества, происходит поглощение фотонов лазерного излучения, это приводит к выбросу электронов и тяжелых частиц, которые поглощают фотоны лазерного пучка, в результате образуется микроплазма; одновременно под действием высокой температуры лазерного излучения и микроплазмы происходит абляция поверхности; прямой анализ проб твёрдого вещества);

7. *вторично-ионные источники*; (масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ); анализ поверхности проб твёрдого вещества; локальный микроанализ).

Известно более ста способов разделения ионов в масс-анализаторах. Различают статические и динамические масс-анализаторы. В статических масс-анализаторах (с секторным магнитом, с двойной фокусировкой) осуществляется пространственное разделение ионов по отношению m/z в постоянных магнитных полях (в комбинациях с электрическими полями). В динамических масс-анализаторах используются переменные электрические поля в совокупности с магнитными полями (с ион-циклотронным резонансом), либо без них (времетраплетный, радиочастотный, квадрупольный фильтр масс).

В масс-спектрометрах для химического анализа применяются следующие типы анализаторов масс: с секторным магнитом, времяпролетный, квадрупольный фильтр масс. Масс-спектрометр с секторным магнитом разделяет ионы в пространстве, времяпролетные разделяют ионы во времени, квадрупольный действует как фильтр. В масс-спектрометрах для анализа неорганических веществ в настоящее время используют квадрупольные масс-фильтры.

Магнитный анализатор масс-спектрометра выполняет две основные функции – разделяет пучки ионов по массам и фокусирует расходящиеся пучки ионов, рис. 3.56, 3.57.

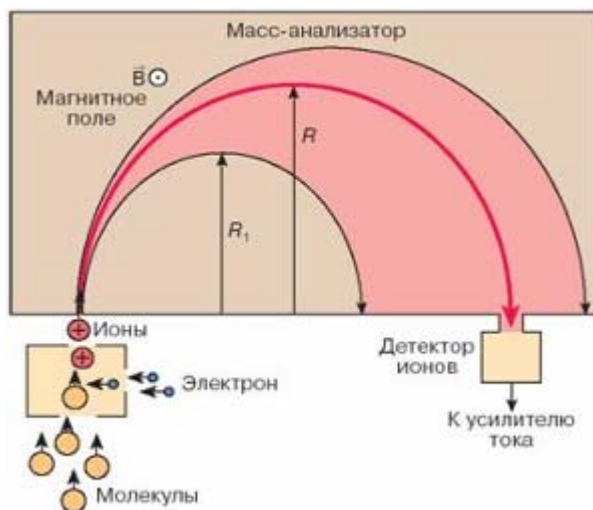


Рис. 3.56. Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором секторного типа

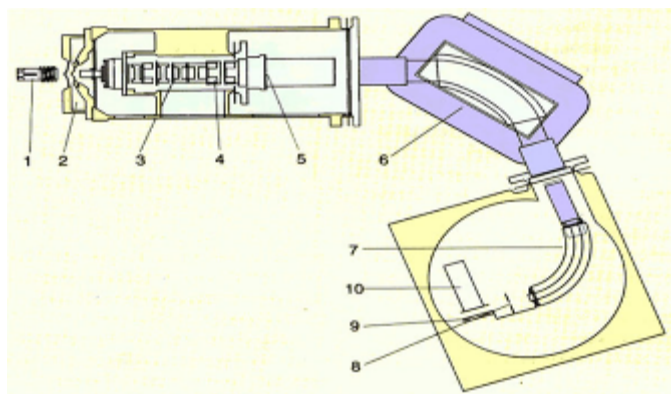


Рис. 3.57. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с секторным магнитом и электростатическим анализатором масс и с источником ионизации атомов – ИСП:

1 – ИСП источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скимерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая ионная оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный диод; 10 – электронный умножитель

Интерфейс с конусом образца и скимерным конусом используется для перехода ионов из высокотемпературного источника ионов с атмосферным давлением в масс-анализатор, в котором создается высокий вакуум при комнатной температуре. Ионная оптическая система выполняет три основные функции: отделяет ионы от других частиц (атомов, молекул, кластеров), присутствующих в ионном пучке; фо-

кусирует ионы на вход ячейки устранения фона или сразу в масс-анализатор; не дает возможность фотонам из плазмы попадать на детектор.

Квадрупольный масс-анализатор — это устройство, в котором ионы можно разделить в соответствии с величиной m/z без применения магнитного поля за счет действия квадрупольного электрического поля, создаваемого четырьмя цилиндрическими металлическими стержнями, расположенными строго параллельно на определенном расстоянии друг от друга, рис. 3.58. Стержни, расположенные по диагонали друг против друга, соединены электрически, и обе пары присоединены к противоположным полюсам источника постоянного напряжения, а также к генератору радиочастоты, напряжение постоянного тока и радиочастоты можно изменять. В области поперечного сечения, близкой к продольной оси квадруполья, создается гиперболическое электрическое поле.

Пучок ионов, пройдя через входное круглое отверстие диаметром около 0,1 мм, движется непосредственно вдоль центральной оси квадруполья. Каждая заряженная частица при таком движении раскачивается высокочастотным полем поперёк движения, причем амплитуда колебаний зависит как от массового числа ионизированной частицы, так и от напряжения на стержнях. Параметры поля подбирают так, что в зависимости от подаваемого напряжения через квадрупольный фильтр беспрепятственно проходили ионы с одним определенным значением m/z , у которых амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями. Такие ионы за счет начальной скорости проходят через анализатор, и на выходе из него регистрируются, попадая на коллектор ионов. Амплитуда колебаний ионов других масс нарастает по мере их движения в анализаторе так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются, не попадая на детектор.

Квадрупольные масс-фильтры используются почти со всеми типами источников ионов. Их можно также быстро переключать с анализа положительных ионов на анализ отрицательных ионов.

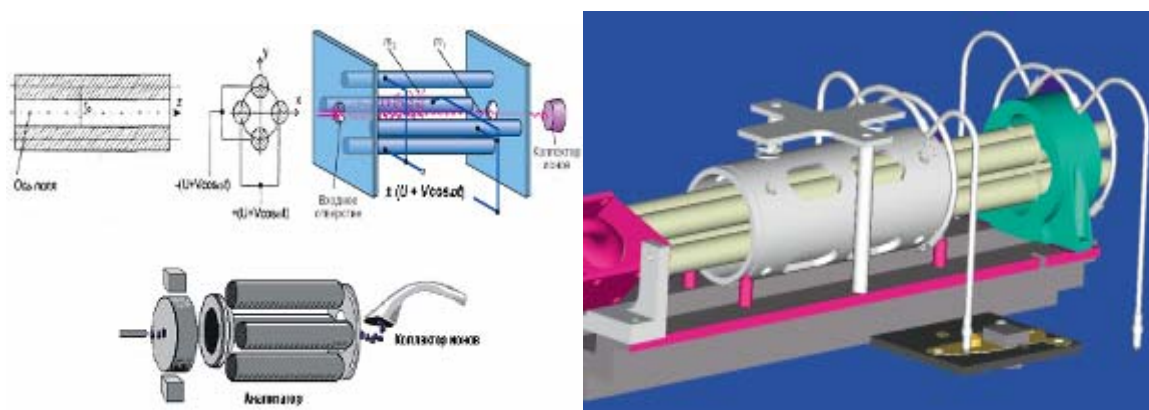


Рис. 3.58. Принципиальная схема и вид квадрупольного масс-фильтра

Во времяпролетном масс-анализаторе пучок электронов ионизирует образец в режиме электронного удара. Пучок ионов попадает под действие прерывистого ускоряющего потенциала, который разбивает его на отрезки или импульсы. Это дает возможность сортировать ионы по их скоростям, что равносильно сортировке по массам (рис. 3.59). К сетке приложен ускоряющий потенциал порядка 2000 В в форме импульсов длительностью 1 мкс или менее и частотой 20 кГц. Эти импульсы по-

ложительного напряжения сообщают ускорение ионам, которые затем движутся в длинной свободной от полей трубе дрейфа со своими собственными скоростями. Поскольку все ионы приобретают одинаковую энергию, то скорость каждого из них и время прохождения пропорциональны $(m/z)^{1/2}$.

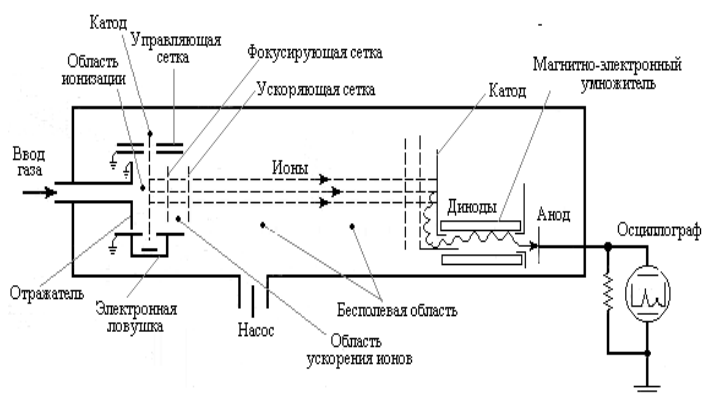


Рис.3.59. Принципиальная схема времяпролетного масс-анализатора и внешний вид настольного времяпролетного масс-спектрометра

ИСП-МС применяется с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения или с магнитным сектором высокого разрешения с единичным или мультиколлекторным детектором. ТИМС применяется с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения или однофокусным магнитным сектором среднего разрешения. ТРМС применяется с магнитным и электростатическим сектором высокого разрешения или с квадрупольным масс-анализатором. ЛИМС, благодаря импульсному режиму работы лазера, применяется обычно с времяпролетным масс-анализатором.

Наиболее широко используемые детекторы для регистрации ионных токов в масс-спектрометрах – электрометрический усилитель (*электрометр или коллектор Фарадея*) и вторичный электронный умножитель с непрерывными (канальные умножители или каналтроны) или дискретными динодами (динод – это электрод в электронном умножителе и некоторых других электровакуумных приборах, служащий для усиления электронного потока за счёт вторичной эмиссии электронов). Используются одноколлекторные и многоколлекторные системы регистрации, как в аналоговом режиме, так и в режиме счёта. Двухстадийные детекторы с дискретным динодом, рис.3.60, преобразует удары ионов в электрические импульсы, которые можно сосчитать. В некоторых ИСП-МС две стадии детектора работают одновременно, давая линейный динамический диапазон более 10 порядков. В масс-спектрометрах с искровым способом ионизации масс-спектр фотографируют на фотопластинку, так же как и в спектрографах в методе АЭС.



Рис.3.60. Внешний вид двухстадийного детектора с дискретными динодами

Масс-спектр является дискретной функцией, выражающей зависимость между числом ионов (т.е. величиной ионного тока) и их массовым числом. Функция дискретна, так как и масса, и заряд ионов меняются только ступенчато. Если заряд иона равен единице (в подавляющем большинстве случаев это так), то величина m/e , где e – единичный заряд, численно равна массе иона в атомных единицах массы (*а.е.м.*).

Масс-спектр в графической форме (рис. 3.61) обычно представляют в координатах: по оси абсцисс – величина отношения m/e ; по оси ординат – относительная интенсивность соответствующего ионного тока, которую получают в результате процедуры нормализации исходного спектра. Нормализация может проводиться тремя способами: интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от интенсивности максимального по высоте пика; интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от интенсивности пика первичного молекулярного иона (молекулярного пика). Этот способ неприменим для тех компонентов, у которых такие пики отсутствуют или малы; интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от величины суммарного ионного тока. В современных приборах обработка и нормализация масс-спектров производятся автоматически с помощью ЭВМ. Помимо графической формы масс-спектры представляют также в виде таблицы, в которой указываются величины m/e и относительные интенсивности (как правило, полученные по первому способу нормализации). Табличную форму используют для составления каталогов и атласов масс-спектров, сводных таблиц, для составления компьютерных библиотек масс-спектров, для количественных расчетов.

На рис. 3.61. представлен для наглядности масс-спектр прямого анализа пробы вещества минерала пирита FeS_2 , полученный на времяпролетном масс-спектрометре «Люмас-30» с атомизацией пробы твёрдого вещества катодным распылением в импульсном тлеющем разряде и импульсной ионизации атомов в плазме тлеющего разряда.

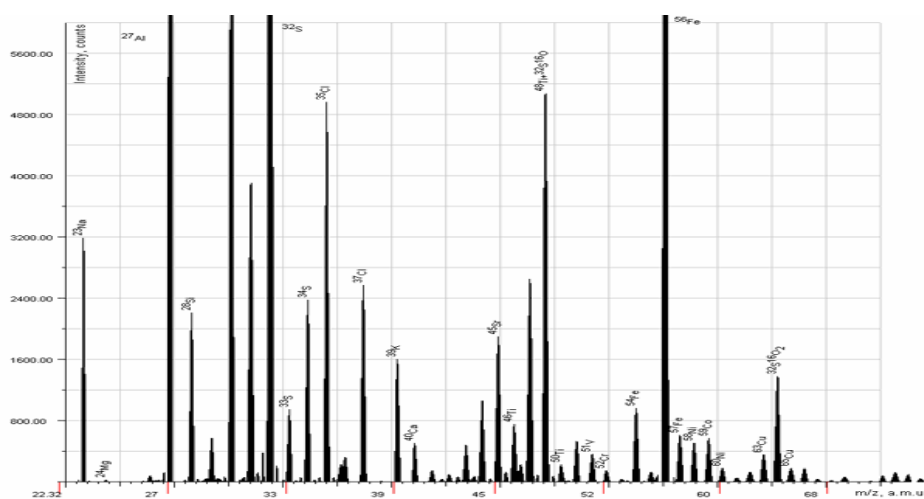


Рис. 3.61. Масс-спектр пробы вещества минерала пирита FeS_2 , полученный на времяпролетном масс-спектрометре «Люмас-30»
<http://www.lumex.ru/equipment.php?id=34>

Масс-спектрометрия относится к наиболее информативным методам химического анализа. Методом МС можно проводить прямой или с предварительной химической подготовкой элементный качественный и количественный анализ твёрдых, жидких и газообразных веществ.

Качественный анализ

Масс-спектры ионов, полученных при ионизации атомов конкретных элементов, строго индивидуальны и могут быть использованы для качественного элементного анализа пробы вещества путём сравнения с масс-спектром вещества сравнения (эталоны).

Количественный анализ

Содержание определяемого элемента находят из градуировочного графика, построенного в координатах «интенсивность ионного тока – содержание определяемого элемента в градуировочных смесях». Градуировочные смеси готовят из вещества сравнения (эталоны), содержащего определяемый элемент, желательнее в той же форме нахождения, что и в пробе анализируемого вещества. В масс-спектрометрах с электрической регистрацией масс-спектра величину ионного тока измеряют непосредственно, с фотографической регистрацией – через величину почернения аналитической линии на фотопластинке.

Модели масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой

Разновидности ИСП-масс-спектрометрии классифицируют по типу анализатора масс:

- *Квадрупольные ИСП-МС* – Самые универсальные и производительные для одновременного многоэлементного анализа (во всем диапазоне концентраций от ~0.1 ppb до %-ов);
- *Квадрупольные ИСП-МС с ССТ* (или, как вариант, с ORC) – распространенный современный вариант для одновременного многоэлементного анализа, устраняет ряд фоновых наложений от плазмы и матрицы в столкновительной ячейке
- *Квадрупольные ИСП-МС с UCT или DRC* – распространенный современный наилучший вариант для одновременного многоэлементного анализа, устраняет практически все фоновые наложения от плазмы и матрицы.

В настоящее время приборы для ИСП-МС анализа производят несколько фирм, рис. 3.62. В России представлены МС X II-series фирмы Thermo Scientific (Германия, ранее производились в Великобритании), Agilent (Япония), NexION 300 фирмы PerkinElmer (США).

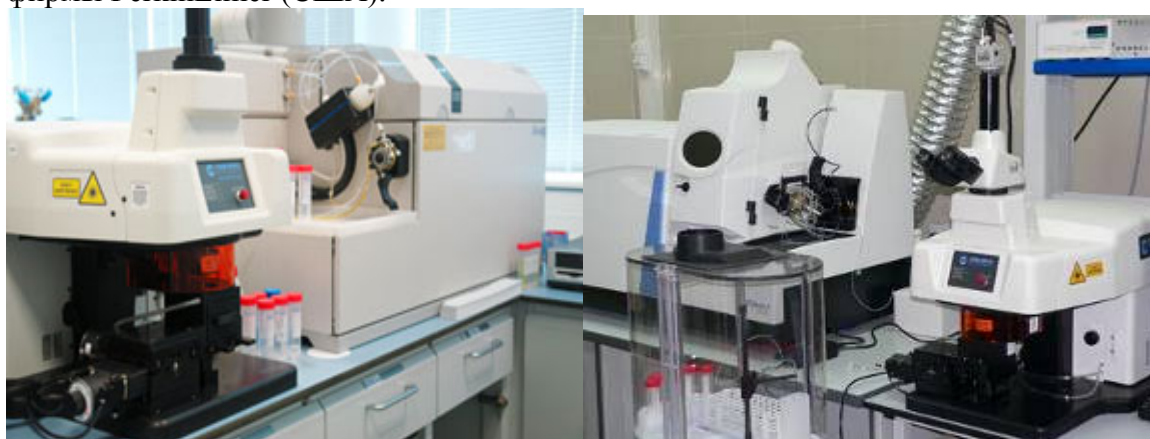


Рис 3.62. ИСП-масс-спектрометры Agilent 7500c, и X Series 2 с приставкой лазерной абляции

Семейство ИСП-масс-спектрометров ЭЛАН, фирма PerkinElmer (2002-2010 гг.), рис.3.63:

ELAN-6000 – высокочувствительный полностью автоматизированный масс-спектрометр для многоэлементного анализа (до 81 элемента) проб вещества геологических объектов и объектов окружающей природной среды. Пределы определения для большинства элементов составляют 1 мг/т , линейный динамический диапазон достигает 8 порядков измеряемой величины и позволяет одновременно определять содержание главных, сопутствующих и следовых элементов пробе анализируемого вещества. Многоэлементный анализ проб вещества горных пород и руд становится возможным после полного кислотного разложения в микроволновой печи.

ELAN 9000. Стандартный (классический) вариант квадрупольного ИСП-масс-спектрометра. Надежный и простой в применении, предназначен для рутинного анализа в лабораториях с большой нагрузкой по количеству проб анализируемого вещества. Позволяет решать большинство аналитических задач гео-анализа, особенно определение РЗЭ, элементов платиновой группы, редких элементов. Основная масса проб вещества геологических объектов в геологии и геохимии анализируется именно на таких приборах. Пределы определения лучше, чем у ИСП-АЭС и ААС по всем элементам, включая трудные для ИСП-МС элементы, такие как Са, К, Fe, As, Se. Наиболее трудные элементы – Si и S, пределы определения по ним на уровне $1\text{-}500 \text{ ppb}$ сильно зависят от матрицы и условий в лаборатории.

Elan DCR-e предназначен для следового анализа в лабораториях с большой нагрузкой по количеству проб анализируемого вещества. Он использует Динамическую Реакционную Систему (Dynamic Reaction Cell) – технологию для улучшения пределов обнаружения и устранения масс-спектральных помех, известных в традиционной ИСП-масс-спектрометрии, путём устранения изобарных и молекулярных мешающих ионов при помощи ион-молекулярных реакций в ячейке с ультранизким давлением газа.

ELAN DRC II предназначен для ультраследового анализа в исследовательских целях. Использует Динамическую Реакционную Систему (Dynamic Reaction Cell) с применением 100%-го NH_3 в качестве ДРС-газа. За счёт этого достигнуты непревзойденные пределы обнаружения.



Рис. 3.63. Внешний вид ИСП-масс-спектрометра серии ELAN

Семейство ИСП-масс-спектрометров NexION, фирма PerkinElmer (2010).

Наиболее продвинутым технически и наиболее универсальным по применениям является прибор последнего 7-го поколения NexION 300, рис. 3.64., с уникаль-

ными аналитическими и улучшенными эксплуатационными характеристиками, выпускаемый с 2010 года фирмой PerkinElmer (США).



Рис 3.64. Внешний вид ИСП-МС NexION 300

NexION 300Q заменил ELAN 9000 (приборы без ячейки устранения фона); NexION 300X заменил ELAN DRC-e (приборы с ячейкой устранения фона); NexION 300D заменил ELAN DRC-e и DRC II (приборы с ячейкой устранения фона и с рядом предустановленных опций)

Возможности ИСП-МС в анализе проб вещества геологических объектов

В настоящее время наиболее универсальным, производительным и экономичным методом определения элементного состава вещества для решения традиционно трудных задач геохимического анализа является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). ИСП-масс-спектрометры последних поколений достаточно надежны, очень просты в работе и в обслуживании. Производительность массового рутинного элементного анализа составляет до 250 образцов за смену.

В ИСП-МС возникают дополнительные сигналы в масс-спектрах элементов, так называемые молекулярные и изобарные наложения, за счет образования новых молекулярных ионов при взаимодействии основных компонентов растворителя и пробы между собой и с аргоновой плазмой при температуре плазмы 6000 – 8000 °С. В современных масс-спектрометрах используется блок DRC (Динамическая Реакционная Система), который позволяет устранить все молекулярные и ряд изобарных наложений *способом контролируемых ион-молекулярных реакций* с введенными в ячейку химическими реагентами, например NH₃, получившим название «химическое разрешение». Использование масс-спектрометра с блоком ДРС, например, ELAN DRC, позволяет при использовании стандартного ИСП-МС режима определять *Zn, In, Ag, Sb, Tm, Ir, Pt, Pb, Bi, U*; при использовании DRC режима определять *As, Se, Rh, Cd, Au* и главные компоненты *Cu, Fe, Mo* в пробах вещества породы, руды, минералов, включений (можно с лазерной системой ввода), природной воды, стандартных образцов состава рудного вещества.

На масс-спектрометрах и ИСП можно провести полный элементный обзорный анализ и количественный следовый анализ пробы анализируемого вещества. Воз-

можно определение большинства (70-80) элементов таблицы Менделеева (кроме *H*, *C*, *N*, *O*, *F*, благородных газов) без их концентрирования, разделения и выделения.

Пределы определения элементов составляют $0.01 - 0.1 \text{ нг/дм}^3$ при анализе растворов и $10^{-7} - 10^{-9} \%$ при прямом анализе твёрдого вещества с точностью до 1%. Пределы определения многих элементов в методе ИСП-МС в тысячи и десятки тысяч ниже, чем в методе ИСП-АЭС.

Это один из самых точных методов количественного анализа малых концентраций элементов и изотопов. Реально достигаемая точность анализа $0.5 - 3 \%$, с низкой точностью определяют *S*, *Cl*. При содержаниях элементов ниже $10^{-2} \%$ метод ИСП-МС дает более надёжные результаты, чем метод ИСП-АЭС, ААС, РФС. Точность при определении главных и сопутствующих элементов сравнима с этими методами. Из многоэлементных задач ИСП-МС мало информативен лишь для особо-точного силикатного анализа, для проведения которого рекомендуют использовать метод плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП-АЭС).

Простота и точность градуировки масс-спектрометров по доступным стандартным растворам (линейный динамический диапазон определяемых концентраций составляет 8 – 9 десятичных порядков), сведение к минимуму влияния внутренних физических и химических факторов на результат анализа, обеспечивает проведение анализа больших партий разнородных проб вещества геологических объектов на одновременное определение более 80 элементов таблицы Менделеева на любых уровнях (от макросостава до кларковых содержаний в веществе природных объектов). Число одновременно определяемых элементов в сложных по составу пробах вещества почв и горных пород составляет 25 – 35 элементов из одной навески (без концентрирования).

Считается, что метод ИСП-МС является наиболее подходящим для определения редкоземельных и других редких и рассеянных элементов (платины и элементов платиновой группы, *Au*, *Ta*, *Nb*, *U*, *Th* и т.д.) в частности; определения в породах всех элементов, сопутствующих нефти (*V*, *Mn*, *Ni*, *Cr*). Благодаря высокой производительности его широко применяют в анализе проб вещества геоэкологических объектов на содержание всех биологически полезных и токсических элементов (*As*, *Se*, *Tl*, *Hg*, *I*, *Br* и т.д.).

Преимущество метода ИСП-МС перед другими методами элементного анализа заключается ещё и в простоте и единообразии конкретных методик анализа.

В ИСП-МС и ТИМС измеряют масс-спектры растворов, в них подготовка пробы анализируемого вещества к измерению масс-спектра довольно простая – растворение пробы вещества и дальнейшее разбавление раствора. Однако растворение проб вещества горных пород, руд и минералов – это сложная аналитическая задача. Для растворения любых проб твёрдого вещества в настоящее время чаще всего применяются специальные микроволновые печи с герметичными автоклавами. Разложение (вскрытие) вещества происходит при высоких давлениях и температурах под действием смеси кислот *HNO₃*, *HClO₃*, *HCl*, *HF* и перекиси водорода *H₂O₂*. В этих условиях происходит полное растворение вещества большинства осадочных и многих коренных пород. В качестве микроволновой системы пробоподготовки (растворения) рекомендуются системы MultiWave 3000 (*Anton Paar*) и SpeedWave MWS-3, MWS-4 (*ФРГ*). Общее время разложения, включая охлаждение, составляет 60 мин.

В настоящее время метод ИСП-МС широко применяется в геологической отрасли России как в крупных государственных институтах и лабораториях, так и частными фирмами. Для гео-анализа работает более 40 % ИСП-МС ELAN, выпущенных фирмой *PerkinElmer*. Все головные геологические институты оснащены масс-спектрометрами этой фирмы – ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, ИМГРЭ, ГЕОХИ, ВИМС, ЦНИИГРИ, Москва, НИИ ГЕОНЕРУД, Казань, ЦКП ИТиГ ДВО РАН, Хабаровск, КНИИГиМС, Красноярск, Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Аналитический центр «ПЛАЗМА» при ЗАО «ГЕОСФЕРА», Томск.

Химико-аналитическим центром «ПЛАЗМА», г. Томск, разработаны и аттестованы методики химического анализа с использованием метода ИСП-МС для определения массовых долей 62 элементов в веществе горных пород, почв, донных отложений, в том числе массовых долей мышьяка, ртути и селена в веществе горных пород, почв, донных отложений, золота и его спутников в веществе горных пород. В ХАЦ используются масс-спектрометр ELAN DRC-е фирмы *PerkinElmer* (*Scheltec AG*). Геологоразведочная компания «ГЕОСФЕРА», г. Томск, использует данные, полученные методом ИСП-МС в ХАЦ «Плазма», для проведения разведочных работ и интерпретации геохимических данных, что позволяет быстро и дешево производить оценку рудоносности закрытых площадей разного ранга – от районов до рудных полей и перспективных участков. Результаты анализа проб вещества природных вод методом ИСП-МС, полученные в ХАЦ «Плазма», используются для поиска и оконтуривания месторождений золота по сопутствующим элементам в поверхностных водах и почвах, для направления поиска нефти по показательным элементам, для анализа качества природных вод. В пробах вещества природных вод определяют 71 элемент, в том числе, золото и элементы платиновой группы, в диапазоне содержаний от 100 до 50 нг/дм³ в 20 см³ пробы без предварительного концентрирования элементов выпариванием или осаждением. Результаты анализа методом ИСП-МС помогают выявлять ореолы золота и элементов-спутников в воде.

Таким образом, реализация количественного элементного анализа другими методами (помимо ИСП-МС) менее эффективна и, зачастую, невозможна в условиях современной жесткой конкуренции, т.к. требует значительного штата сотрудников, во много раз больших лабораторных площадей, большого числа и количества реактивов и отходов анализа, методических разработок почти под каждый объект и метод анализа, а часто и под отдельные элементы в веществе этих объектов. Метрологические, экономические и организационные преимущества метода ИСП-МС для проведения элементного анализа на сегодняшний день неоспоримы.

3.2 Изотопный анализ

Эффект

Изотопный анализ – определение изотопного состава химического элемента. В большинстве своём химические элементы являются смесями нескольких изотопов, различающихся атомными массами. Изотопный анализ выполняют в геохронологии, для установления прогнозной оценки и генетических особенностей рудных месторождений, генетических особенностей природных вод, для диагностики нефтеносных пород, в геоэкологии. Например, изотопный состав серы служит поисковым критерием на некоторые типы сульфидных рудных месторождений. Изотопия водорода используется в гидрогеологии при изучении гидротермальных рудных месторождений, а также месторождений нефти и природного газа.

Изотопный анализ проб вещества геологических объектов может быть выполнен рядом методов, реализованных на различных физических принципах: либо непосредственно на различии атомных масс изотопов (масс-спектрометрический метод), либо на различии их физических свойств, таких как радиоактивные свойства изотопов (ядерно-физические методы – α -спектрометрический, радиометрический метод изотопного разбавления и активационный), оптические свойства (атомная и молекулярная спектроскопия).

Наиболее распространенным является масс-спектрометрический метод, с помощью которого можно проводить изотопный анализ всех, без исключения, элементов периодической системы. С помощью этого метода были получены основные данные по изотопному составу естественных элементов.

3.2.1 Масс-спектрометрический метод изотопного анализа

Масс-спектрометрия – единственный универсальный метод изотопного анализа, пригодный для определения всех изотопов, как радиоактивных, так и стабиль-

ных. Масс-спектрометрический метод определения изотопов, также как и атомов элементов, основан на различии в траекториях движения заряженных частиц различной массы в магнитном поле и различном времени движения этих частиц в электрическом ускоряющем поле. В масс-спектрометрии изотопов регистрируют спектр масс ионов, образованных в результате ионизации изотопов атомов пробы анализируемого вещества. Вещество переводят в парообразное состояние. Ионизацию изотопов осуществляют электронным ударом, действием индуктивно-связанной плазмы, лазерной абляцией, термонагревом и другими способами. Для анализа изотопного состава легких элементов (углерод, водород, кислород, сера, азот и т. д.) используется ионизация электронным ударом. Для анализа изотопов более тяжелых элементов используется термоионизация или ионизация в индуктивно-связанной плазме.

Основные блоки изотопных масс-спектрометров такие же, как и в атомной масс-спектрометрии. Создают условия для образования потока однозарядных положительных ионов изотопов, который далее разделяют в вакууме на пучки ионов по величине m/z , где m – масса, z – заряд иона, под действием электрических и магнитных полей или по времени пролёта до детектора.

В изотопной масс-спектрометрии необходимо предварительное выделение исследуемого элемента в форме наиболее удобной для измерения его изотопного состава. Более достоверные результаты получают, если используют способы выделения определяемого элемента в виде газообразных соединений, например, для кислорода в виде CO_2 и O_2 , углерода – CO_2 и CF_4 , серы – SO_2 и SF_6 , водорода – H_2 .

По спектру масс (совокупность значений m/e и относительных содержаний соответствующих ионов) определяют относительное содержание изотопов определяемого элемента. Изотопный состав выражают в виде отношения $(R_x - R_{cm})/R_{cm}$ (в 10^{-3} или 10^{-4} долях единицы), где R_x и R_{cm} относительные распространенности данного элемента соответственно в анализируемом веществе и в веществе сравнения, или в виде отношений количества определяемых изотопов данного элемента (например, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) к количеству какого-либо реперного изотопа этого элемента (например, ^{204}Pb) в пробе анализируемого вещества.

Методом масс-спектрометрии можно проводить изотопный анализ проб твердого, жидкого и газообразного вещества (прямой или с предварительной химической обработкой) и определять концентрацию стабильных и долгоживущих радиоактивных изотопов. Число одновременно определяемых изотопов в сложных по составу природных веществах до 40; одновременно с изотопным составом (с точностью до $10^{-1} - 10^{-2}$ %) определяется элементный состав вещества (с точностью до 1 %). Предел определения составляет $\sim 10^{-5}$ %, при определении изотопов гелия он достигает 10^{-7} %. Необходимая для изотопного анализа масса пробы твердых веществ составляет $10^{-6} - 10^{-7}$ г (до 10^{-13} г), газов от 10^{-3} до 10^{-15} г.

Модели масс-спектрометров для изотопного анализа

Масс-спектрометры для определения изотопного состава должны быть более точными, чем для элементного анализа неорганических веществ или молекулярного анализа органических веществ. Поэтому масс-спектрометры для изотопного анализа отличаются от масс-спектрометров для элементного и молекулярного анализа. В России для изотопной масс-спектрометрии используется масс-спектрометры серии МИ-1201, рис.3.65., разработанные в СССР, который длительное время был мировым лидером в разработках масс-спектрометров для изотопного анализа.



а

б

Рис.3.65. Масс-спектрометры серии МИ-1201

(а) Термоионизационный масс-спектрометр МИ 1201АТМ для изотопного анализа проб вещества горных пород и руд в диапазоне от лития до элементов трансуранового ряда

(б) Масс-спектрометр МИ1201АТ для изотопного анализа проб вещества горных пород и руд на содержание изотопов стронция, урана, неодима, плутония и других долгоживущих радиоактивных изотопов

Термоионизационная масс-спектрометрия (TIMS) является одним из наиболее прецизионных способов определения изотопного состава элементов. С помощью PTIMS (positive thermal ionization mass-spectrometry) и NTIMS (negative thermal ionization mass-spectrometry) можно анализировать относительную распространенность изотопов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, металлов платиновой группы, урана, тория, трансурановых, свинца и др.

Многоколлекторный термоионизационный масс-спектрометр TRITON TI фирмы Finnigan MAT, рис.3.66, способен работать как в режиме PTIMS, так и NTIMS. В состав прибора входит источник ионов, снабженный устройством позволяющим анализировать 21 пробу, регистрирующая система ионных токов, состоящая из 9 цилиндров Фарадея и вторичного электронного умножителя, а также соответствующие этим элементам электрометрические усилители. Прибор позволяет производить изотопные анализы в автоматическом режиме. На TRITON TI можно анализировать пробы, масса которых составляет всего несколько наногрмм вещества, с очень высокой точностью (воспроизводимость 0,0005%).



Рис.3.66. Термоионизационный масс-спектрометр TRITON TI

Газовый масс-спектрометр Финниган MAT 253, рис. 3.67., используется для измерений изотопных отношений H/D , $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, $^{18}O/^{16}O$, $^{34}S/^{32}S$ (из SO_2 и SF_6), а также Ar , Kr и Xe . Этот тип масс-спектрометра характеризуется высочайшей точностью при определении изотопных отношений. Прибор может работать с приставкой для локального изотопного анализа – методом лазерной абляции. Установка лазерной абляции (MIR 10-30 CO_2 лазер) с экстракцией кислорода обеспечивает анализ $^{18}O/^{16}O$ в пробах вещества горных пород. Установка состоит из вакуумной линии с криоловушками системы очистки, нагревателями, откачными насосами, баллона с BrF_5 , лазера MIR 10-30, рис.3.67.



Рис.3.67. Газовый масс-спектрометр Финниган MAT 253 и установка лазерной абляции

Масс-спектрометрия с источником ионов в виде индуктивно связанной аргонной плазмы (ИСП-МС) считается наиболее универсальным методом качественного и количественного анализа изотопного состава вещества во всём возможном диапазоне их содержаний в веществе всех геологических объектов. Причем методом ИСП-МС возможно провести следовый анализ проб вещества на содержание изотопов с высокой точностью.

Для проведения изотопного анализа проб вещества геологических объектов используются надежные и простые в применении для лабораторий с большой нагрузкой по количеству проб анализируемого вещества масс-спектрометры фирмы Perkin Elmer ELAN 9000, Elan DCR-e, NexION 300. Масс-спектрометры ELAN 9000 позволяют проводить быстрый технологический и оценочный анализ с точностью до 0.2% отн., особоточный анализ малых изотопов ($10^{-4} - 10^{-8}$ %), причём малые содержания определяют с большей точностью, чем на специальных изотопных масс-спектрометрах. Масс-спектрометры ELAN DCR-e позволяют проводить изотопный анализ с точностью до 0.03 – 0.05 % отн. На рис. 3.68. представлен масс-спектрометр NexION 300 с источником ионов в виде индуктивно связанной аргонной плазмы.



Рис.3.68. Внешний вид ИСП-МС седьмого поколения NexION 300 и схема, показывающая принцип его работы

ИСП-МС системы сравнимы по точности анализа с классическими ТИМС системами, но ИСП-МС более универсальны. Современные квадрупольные ИСП-МС позволяют решать большинство задач изотопного анализа (ограничение по элементам – H, C, N, O, инертные газы). Мультиколлекторные ИСП-МС высокого разрешения – один самых точных методов определения изотопного состава (для главных изотопов), сравним по точности с квадрупольными ИСП-МС при анализе малых изотопов. Времяпролетные ИСП-МС для изотопного анализа не используются, так как, несмотря на достигаемую хорошую воспроизводимость в изотопном анализе, эти масс-спектрометры пока не дают приемлемой точности из-за матричных эффектов, которые трудно учесть. Достижимые пределы определения ИСП-МС анализа отдельных изотопов составляют 10^{-10} %. ИСП-МС анализ часто имеет преимущества в скорости, точности и простоте анализа по сравнению с α - и γ -спектрометрией.

Масс-спектральный метод изотопного анализа является единственным методом для определения абсолютного возраста горных пород, знание которого очень важно в геологии при поиске различных полезных ископаемых. Измеренный изотопный состав свинца, конечного продукта радиоактивного распада урана, позволяет рассчитать время, прошедшее с момента прекращения миграции урана в гранитной породе (с момента ее отвердения), с помощью известных периодов полураспада. Аналогичный по принципу метод определения возраста других пород используется в калий-аргоновом, рубидий-стронциевом и подобных способах. Палеотемпературы, которыми обладали воды древних океанов Земли, можно определять по соотношению изотопов $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ в осадочных карбонатных породах. Изотопный анализ природного гелия, имеющего два стабильных изотопа ^3He и ^4He с соотношением

распространенностей в мантии Земли примерно $3 \cdot 10^{-5}$, а в земной коре, в среднем, около $3 \cdot 10^{-8}$, позволяет разработать методы прогнозирования землетрясений, извержений вулканов.

3.2.2 Ядерно-физические методы изотопного анализа

Изотопный анализ проводят также ядерно-физическими методами – α -спектрометрическим, активационным, радиометрическим методом изотопного разбавления.

α -Спектрометрический метод основан на измерении естественной радиоактивности элементов. Большинство изотопов урана, радия, тория испускают альфа-частицы различных, строго определённых энергий. Регистрируют спектр энергий, который позволяет идентифицировать соответствующие изотопы и по интенсивности линий альфа-излучений определить относительное содержание этих изотопов.

Активационный метод изотопного анализа основан на измерении искусственной радиоактивности элементов. Этот метод применяют для изотопного анализа нерадиоактивных элементов. В пробе анализируемого вещества генерируют долгоживущие или стабильные изотопы путем облучения его нейтронами в ядерном реакторе; концентрацию исходного элемента-мишени вычисляют по результатам изотопного анализа облученного образца (относительное стандартное отклонение 0,2 – 0,5 %; пределы определения 10^{-11} – 10^{-15} з).

Радиометрический метод изотопного разбавления основан на использовании индикатора – элемента, имеющего отличный от природного изотопный состав (применяются стабильные и радиоактивные изотопы, так называемые меченые атомы). Изменение изотопного состава природного элемента, обусловленное добавлением известного количества индикатора, позволяет вычислить содержание определяемого элемента. Метод характеризуется низким пределом определения и высокой точностью, которая зависит от выбора оптимального соотношения элемента и индикатора-разбавителя. Применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или более стабильных изотопов.

3.2.3 Изотопная эмиссионная спектрометрия

Изотопный анализ может быть выполнен оптическими спектральными методами анализа по эмиссионным и абсорбционным спектрам атомов и двухатомных молекул, инфракрасным спектрам и также спектрам комбинационного рассеяния двухатомных молекул.

В массовых изотопных анализах применяется метод атомно-эмиссионной спектрометрии. Он основан на эффекте изотопного смещения спектральных линий ряда элементов (*H, Li, Sr, Pb, U* и др.) в оптических атомных спектрах испускания и спектрах двухатомных молекул, расположенных в диапазоне от ближней инфракрасной до рентгеновской области, при наличии в пробе анализируемого вещества элемента с разными изотопами. Этот метод, также как и масс-спектрометрический, использовался для исследования изотопного состава естественных элементов.

В основе изотопного анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии лежат те же явления, что и в основе элементного анализа этим методом. Примерно к 1930 году было установлено, что каждому изотопу, входящему в состав данного элемента, отвечают свои характерные компоненты, на которые расщепляются обычные спектральные линии в атомно-эмиссионном спектре (так называемая изотопическая структура атомных спектральных линий).

Для регистрации изотопической структуры атомных спектральных линий необходима спектральная аппаратура значительно большей дисперсии и разрешающей силы, чем используется для элементного анализа. Тем не менее, для случая легких элементов (изотопы водорода, гелия, лития), а также для тяжелых элементов (например, изотопы урана) изотопный спектральный анализ по атомным спектрам испускания может проводиться с помощью призмных и дифракционных приборов, применяемых в элементном спектральном анализе и интерферометра Фабри-Перо с переменной разностью хода с фотоэлектрической регистрацией спектра путём накопления заряда на конденсаторах (ПЗС).

В принципе изотопный анализ не отличается от обычного элементного анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии и по процедуре проведения качественного и количественного анализов.

Качественный анализ производится по наличию характерной структуры расщепления спектральной линии элемента в зависимости от наличия тех или иных его изотопов. При её обнаружении однозначно решается вопрос о присутствии того или иного изотопа. Отсутствие изотопической структуры атомных спектральных линий говорит не об отсутствии изотопа в пробе анализируемого вещества, а возможно о том, что данный изотоп может содержаться в концентрациях, меньших, чем предел обнаружения данного изотопа методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Если анализируемое вещество представляет собой смесь молекул, в составе которых имеются разные изотопы одного и того же элемента, то регистрируется суммарный спектр смеси за счет наложения спектров, испускаемых каждым видом изотопа. В этом случае применяется стандартное программное обеспечение для математической процедуры обработки спектров, разработанное для анализа многокомпонентных смесей.

Интенсивность спектральных линий, принадлежащих данному изотопу, возрастает с ростом его концентрации в пробе анализируемого вещества. Поэтому количественный анализ изотопного состава производится по существу такими же приёмами, которые приняты для определения содержания элементов в пробе анализируемого вещества методом атомно-эмиссионной спектрометрии.

Разработаны установки для проведения изотопного спектрального анализа в условиях полевой лаборатории для определения изотопов *Pb*. Для анализа требуется около 50 мкг свинца; относительная погрешность определения концентрации изотопов свинца ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{204}Pb в пробе анализируемого вещества составляет при единичном измерении от 1 до 7 %.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии характеризуется меньшей точностью, но значительно большей производительностью при проведении изотопного анализа, чем масс-спектрометрический. Он используется как экспрессный метод выявления зон с аномальным изотопным составом свинца и ряда других элементов (*Mg*, *Sr*) при поисках месторождений полезных ископаемых.

3.3 Функциональный анализ

3.3.1 Общие представления

Функциональный анализ пробы органического вещества заключается, в сущности, в определении, органические соединения каких классов (предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты

и т.д.) содержатся в пробе вещества объекта анализа. Для этого определяют наличие аналитического сигнала от функциональных групп $-CH_3$, $-CH_2-$, $-COH$, $-COOH$, $=CO$ и т.д.

Функциональный анализ органического вещества проводят методом ИК-спектроскопии, методом ядерного магнитного резонанса, в основном, в том случае, когда анализируемое вещество относится к чистым, то есть к таким, содержание примесей в котором меньше 5 %. Функциональный анализ органического вещества в поисковой геологии не проводят, он необходим, в основном, в детальном изучении состава нефтей после разделения её на фракции при её добыче на действующем месторождении.

Функциональный анализ пробы неорганического вещества заключается в определении её ионного состава. Наличие в неорганических молекулах различных катионов и анионов определяют химические свойства (функцию) неорганических соединений.

Качественный функциональный анализ вещества природных вод на обнаружение в нём различных ионов может быть выполнен методом ионной хроматографии (см. тему 3.5). Методом ИК-спектроскопии может быть обнаружено наличие только кислородсодержащих анионов, таких как CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO_3^- и др., в пробе вещества породы, руды, минерала.

Количественный функциональный анализ пробы вещества горных пород, руд, минералов, природной воды, почвы, снежного покрова и др. на содержание катионов и анионов может быть осуществлён с помощью электрохимических методов анализа, таких как потенциометрия и вольтамперометрия.

3.3.2 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасное излучение, длина волны которого определяется диапазоном от 0,75 до 1000 мкм, (от 13300 до 10 см⁻¹) при прохождении через вещество рассеивается им, отражается и поглощается. В массовых химических анализах обычно используют поглощение инфракрасного излучения в области 0,75 – 50 мкм (13300 – 200 см⁻¹). Каждое вещество в любом агрегатном состоянии – твёрдом, жидком, газообразном – даёт свой спектр поглощения инфракрасного излучения.

ИК-спектр измеряют с помощью ИК-спектрометра. Для анализа требуется навеска вещества порядка 5 – 15 мг. Проба вещества может быть приготовлена в виде раствора в органическом растворителе, плёнки, суспензии высокодисперсного порошка с вазелиновым маслом или высокодисперсного порошка, запрессованного в таблетку с наполнителем из бромистого калия.

ИК-спектр поглощения представляет собой непрерывную кривую зависимости интенсивности поглощения ИК-излучения от длины волны λ (мкм) или волнового числа ν (см⁻¹) в виде набора полос поглощения разной формы и высоты. Интенсивность поглощения ИК-излучения измеряется в коэффициентах пропускания T , %. Полосы поглощения характеризуются длиной волны в максимуме полосы поглощения λ_{\max} (волновым числом ν_{\max} , см⁻¹), шириной и относительной интенсивностью. Полосы поглощения в таком спектре направлены вниз, в сторону координаты длин волн (волновых чисел).

Чтобы зарегистрировать спектр вещества в наиболее информативной средней ИК-области, вещество облучают, поочередно направляя на него монохроматический пучок ИК-излучения в диапазоне длин волн 2,5...50 мкм. Каждое вещество поглощает какую-то часть энергии электромагнитного излучения i -ой длины волны.

В ИК-спектре в зависимости от химического состава вещества и его агрегатного состояния может быть зафиксировано от единиц до нескольких тысяч полос поглощения. Десятки тысяч полос наблюдаются в спектрах газов, измеренных ИК-спектрометрами высокого разрешения. У органических соединений полос поглощения в ИК-спектре намного больше, чем у неорганических.

ИК-спектры поглощения молекул называют колебательными спектрами. При поглощении ИК-излучения происходит изменение в двух видах колебательного движения в молекуле: а) относительно центра тяжести по линии химической связи с изменением расстояния между соседними атомами в молекуле; б) с изменением угла между химическими связями. Колебания, сопровождающиеся изменением длин химических связей между двумя связанными в молекуле атомами, называются *валентными*. Колебания, сопровождающиеся изменением угла между химическими связями, называются *деформационными*. Валентные и деформационные колебания относятся к основным типам колебаний атомов в молекуле.

Каждая полоса поглощения обусловлена каким-либо основным колебательным движением атомов в молекуле, либо дополнительной сложной совокупностью колебаний: обертонами, резонансом Ферми, колебанием кристаллической решетки. Поэтому любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Колебательный спектр химического соединения во всей ИК-области является его индивидуальной характеристикой, что используется для идентификации этого соединения (молекулярный анализ чистых органических и неорганических веществ, фазовый анализ вещества руд и горных пород).

Однако анализ многочисленных спектров, их систематизация, сопоставление наличия и расположения полос поглощения с химической структурой молекул, позволили установить, что некоторые из наблюдаемых полос поглощения всегда присутствуют в ИК-спектре, если в данной молекуле имеется определенная структурная химическая группировка (функциональная группа). Кроме того, положение этих полос поглощения в спектре мало зависит от остальной части молекулы. Области частот, где расположены такие полосы поглощения, называются *характеристическими*. Области характеристического поглощения находятся в диапазоне длин волн от 0.75 до 7 мкм (от 13300 до 1600 см⁻¹). Измеряемой величиной полосы поглощения для отнесения ее к характеристическим областям является ν_{max} или λ_{max} . Характеристические частоты используются для проведения функционального анализа органических и неорганических веществ. Характеристические частоты (области) важнейших химических связей сведены в специальные таблицы, которые называют *корреляционными**, например, табл.3.2.

*Характеристические области поглощения неорганических ионов приведены в [Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.]

На рис. 3.69. представлен ИК-спектр пробы вещества слоистых силикатов – Са-формы монтмориллонитовой глины в области 4000 – 500 см⁻¹ (2.5 – 20 мкм).

Пользуясь данными табл. 3.2., можно предположить наличие молекул с ОН-группами (3416 см⁻¹), силикатов или фосфатов (1043 см⁻¹).

В практике обычных лабораторий по ИК-спектрам путем расшифровки спектра с помощью корреляционных таблиц можно установить однозначно только отсутствие определенных функциональных групп в молекуле, выводы об их наличии менее достоверны.

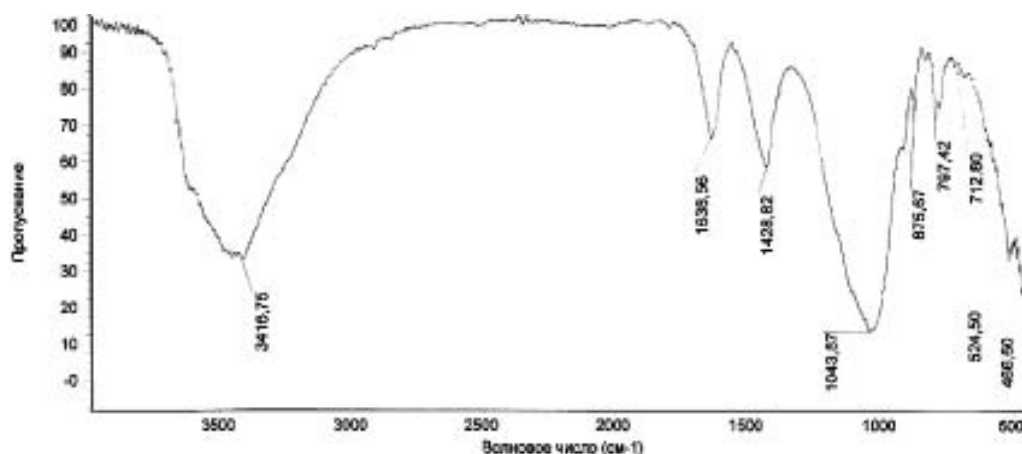


Рис. 3.69. ИК-спектр пробы вещества слоистых силикатов – Ca-формы монтмориллонитовой глины

Таблица 3.2

Характеристические области поглощения ИК-излучения некоторых неорганических анионов и катионов

Анион	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность
CO_3^{2-} ,	1450 – 1410	6.90 – 7.09	Оч. сильная
	880 – 800	11.36 – 12.50	Средняя
HCO_3^- ,	1420 – 1400	7.04 – 7.14	Сильная
	1000 – 990	10.00 – 10.10	Сильная
	840 – 830	11.90 – 12.05	Сильная
	705 – 695	14.18 – 14.39	Сильная
Все силикаты	1100 – 900	9.09 – 11.11	Сильная
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	1100 – 950	9.09 – 10.53	Сильная
SO_4^{2-}	1130 – 1080	8.85 – 9.26	Оч. сильная
	680 – 610	14.71 – 16.40	Средняя
HSO_4^{2-}	1180 – 1160	8.84 – 8.62	Сильная
	1080 – 1000	9.26 – 10.00	Сильная
NO_3^-	1410 – 1340	7.09 – 7.46	Оч. сильная
	860 – 800	11.63 – 12.50	Средняя
ОН ⁻ , свободна группа	3670 – 3580	2.73 – 1.79	Узкая полоса
Межмолекулярная водородная связь:			
• Димеры	3550 – 3450	2.82 – 2.90	Узкая полоса, интенсивность уменьшается при разбавлении пробы
• Полиассоциаты	3590 – 3420	2.79 – 2.92	Сильная широкая полоса, интенсивность уменьшается при разбавлении пробы
Внутрилекулярная водородная связь	3590 – 3420	2.79 – 2.92	Узкая полоса, интенсивность не меняется при разбавлении пробы
UO_2^{2+}	940 – 900	10.64 – 11.11	Сильная
NH_4^+	3335 – 3030	3.00 – 3.30	Оч. сильная
	1485 – 1390	6.73 – 7.19	Сильная

Кроме характеристических частот в спектре есть полосы поглощения не характерные, присущие конкретному химическому соединению, что используется в фазовом анализе вещества горных пород и руд (см. тему 3.5).

3.3.3 Электрохимические методы анализа

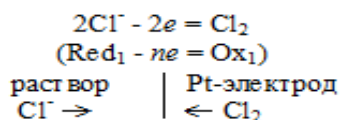
3.3.3.1 Общая характеристика

В электрохимических методах для измерения концентрации используют электрохимическую ячейку. Простейшая ячейка состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита. Раствор электролита помещен в один сосуд или в два, соединенных между собой мостиком, заполненным электролитом (ячейка с переносом). Электроды могут быть соединены непосредственно между собой проводником (внутренний электролиз) или проводниками через источник питания (внешний электролиз).

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен. По проводникам электрический заряд переносится электронами, в растворе – ионами. На границе раздела фаз происходит изменение механизма проводимости в результате протекания гетерогенной окислительно-восстановительной реакции. Её называют электрохимической или электродной реакцией, то есть реакцией, связанной с обменом зарядами между химическими соединениями, находящимися в разных по химическому составу фазах – твердой (поверхность материала электрода) и жидкой (раствор электролита).

Одни химические частицы, находящиеся в растворе, легко отдают электроны электроду, изготовленному из определенного материала, например платины или графита, то есть окисляются на нём. Такой электрод называют анодом. На поверхности анода образуются частицы-окислители, которые могут на нём остаться (адсорбироваться), раствориться в материале анода (если он изготовлен из ртути) или диффундировать в раствор электролита под действием сил диффузии (градиента концентрации).

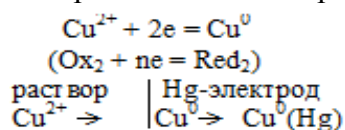
Например, в растворе $CuCl_2$, за счёт диссоциации молекул образуются ионы Cu^{2+} и Cl^- . В таком растворе на аноде будет протекать реакция электроокисления Cl^- -ионов с образованием газообразных молекул Cl_2 :



Образующийся на поверхности платинового электрода газообразный Cl_2 будет диффундировать в раствор электролита.

Другие химические частицы, находящиеся в растворе, легко принимают электроны от электрода, т.е. восстанавливаются на нем. Такой электрод называют катодом. На поверхности катода образуются частицы-восстановители, которые могут на нём остаться (адсорбироваться), раствориться в материале анода (если он изготовлен из ртути) или диффундировать в раствор электролита под действием сил диффузии.

Например, в том же растворе $CuCl_2$ на катоде будет протекать реакция электровосстановления Cu^{2+} -ионов с образованием атомарной меди Cu^0 :



Образующиеся на поверхности ртутного электрода атомы меди будут диффундировать в глубь ртути, растворяясь в ней с образованием амальгамы.

И на аноде и на катоде образуются новые химические соединения, которых раньше в растворе не было. Если происходит перенос заряда из одной фазы в другую, то на межфазной границе устанавливается электрический потенциал (энергия), зависящий от химической природы материала электрода, природы и числа химических частиц в растворе и природы растворителя.

Если электроды соединить проводником, то при достаточной разности потенциалов между электродами сопротивление раствора движению зарядов будет преодолено и через раствор потечет электрический ток (движение зарядов). Этот электрический ток может быть измерен.

Электрохимические методы химического анализа основаны на использовании явлений и процессов, протекающих на поверхности электрода, в приэлектродном слое или в растворе электролита, связанных с химической природой и содержанием компонентов в растворе.

Измеряют электрические свойства системы электрод – электролит (потенциал электрода, силу электрического тока, количество электричества, электрическую проводимость и др.). Все рассмотренные электрические величины зависят от концентрации каких-либо компонентов раствора электролита. Следовательно, любая из них – электрическая проводимость электролита, потенциал электрода, сила электрического тока, ёмкость двойного электрического слоя, заряд электрода и другие, может служить аналитическим сигналом, если она функционально связана с концентрацией определяемого компонента в анализируемом растворе и поддается измерению. Измеренные значения электрических свойств используют для количественного и иногда для качественного химического анализа состава вещества.

Существуют различные классификации электрохимических методов химического анализа. Например, методы могут быть классифицированы следующим образом.

1. Методы, основанные на протекании электродной реакции.

1.1. Методы, основанные на прохождении электрического тока через электрохимическую ячейку:

- *вольтамперометрия* – метод, основанный на измерении силы диффузионного тока электроокисления или электровосстановления определяемого компонента при определённом значении потенциала индикаторного электрода; область диффузионного тока находят на вольтамперограмме, представляющей собой зависимость силы тока электроокисления или электровосстановления определяемого компонента от меняющегося по какому-либо закону потенциала индикаторного электрода.

- *кулонометрия* – метод, основанный на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию определяемого компонента (закон Фарадея);

- *электрогравиметрия* – метод, основанный на измерении массы определяемого компонента, выделенного на электроде при прохождении электрического тока через раствор электролита (закон Фарадея);

1.2. Методы, основанные на измерении разности потенциалов между парой электродов при протекании ничтожно малых электрических токов в растворе:

- *потенциометрия* – метод, основанный на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения;

2. Методы, не связанные с протеканием электродной реакции:

- *кондуктометрия* – метод, основанный на измерении удельной электрической проводимости раствора, зависящей от природы и концентрации растворённых в нём ионов.

Концентрацию определяемого компонента в пробе анализируемого вещества находят, как и в любом другом физическом методе химического анализа, из градуировочного графика.

Примечание. Средства измерения электрических свойств веществ используют также в химических методах количественного химического анализа, таких как титриметрия, с целью измерения эквивалентного объёма титранта при проведении химической реакции. Это так называемый инструментальный (безиндикаторный) способ фиксирования точки эквивалентности. С помощью средства измерения электрических свойств веществ измеряют соответствующее электрическое свойство определяемого компонента, меняющееся при добавлении каждой порции титранта. В точке эквивалентности интенсивность измеряемого свойства резко изменяется и этот момент можно зафиксировать путем графической обработки кривой титрования, построенной в координатах “Измеренное значение электрического свойства – добавленный объём титранта”. Концентрацию определяемого компонента находят из закона эквивалентов. Это расширяет возможности титриметрических методов в анализе окрашенных, мутных растворов, агрессивных сред и т.д., где применение цветных индикаторов для фиксирования точки эквивалентности невозможно. Методы титриметрии в этом случае называются так: метод потенциометрического титрования, метод кондуктометрического титрования, метод амперометрического титрования и т.д. По способу сравнения с эталоном эти методы относятся к химическим методам количественного химического анализа.

Характерными достоинствами электрохимических методов химического анализа являются низкий предел определения, экспрессность анализа, легкость проведения измерений средствами измерения, возможность автоматизации и непрерывности химического анализа. Однако процессы, происходящие в электрохимических ячейках, достаточно сложны для понимания и интерпретации полученных результатов из-за их неоднозначности, поэтому электрохимическими методами трудно, иногда практически невозможно провести качественный анализ пробы вещества, что ограничивает возможности электрохимических методов химического анализа веществ, в том числе и вещества геологических объектов.

Недостатком электрохимических методов анализа по сравнению с химическими методами количественного анализа является их сравнительно невысокая точность (погрешность анализа $\sim 10\%$), однако, некоторые методы (кулонометрия, электрогравиметрия) относятся к высокоточным (погрешность анализа $\sim 0,01\%$).

В поисковой геологии из электрохимических методов анализа в основном применяются для проведения количественного анализа метод потенциометрии с ион-селективными электродами (ионометрия) и вольтамперометрия.

3.3.3.2 Потенциометрия

Во всех электрохимических методах анализа используют электрохимическую ячейку, состоящую, как минимум, из двух электродов, погруженных в раствор электролита. В потенциометрии один из электродов носит название индикаторного электрода, второй – электрода сравнения.

Потенциометрический метод химического анализа основан на измерении разности равновесных потенциалов двух электродов – *индикаторного электрода и электрода сравнения*, погруженных в анализируемый раствор, практически в отсутствии тока в цепи, рис.3.70.

Индикаторный электрод – это легко поляризуемый электрод, то есть быстро реагирующий на изменение концентрации определяемого компонента в растворе, на котором на границе раздела индикаторный электрод – раствор электролита протекает собственно электрохимическая реакция электроокисления или электровосстанов-

ления определяемого компонента, вызывающая возникновение электродного потенциала:

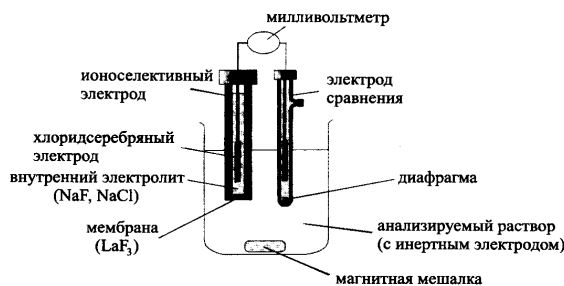


Рис.3.70. Схема потенциометрической ячейки с ионоселективным индикаторным электродом для определения фторидов [из «Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник.-Т.1, - М. : Техносфера, 2006.- 544 с.»]

В условиях установления динамического равновесия реакции окисления и восстановления потенциал индикаторного электрода называют равновесным. Реакции, протекающие на границе раздела электрод/раствор электролита, называются потенциалопределяющими, а ионы окисленной (Ок) и восстановленной (Вос) форм окислителя или восстановителя – потенциалопределяющими ионами. Согласно уравнению Нернста, потенциал обратимого индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}},$$

где E° – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары окислителя или восстановителя, B , (табличное значение); R – универсальная газовая постоянная, равная $8,312 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$; T – абсолютная температура, K ; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, равная $96500 \text{ Кл}/\text{моль}$; $a_{\text{ок}}$ – активность окисленной формы окислителя (восстановителя); $a_{\text{вос}}$ – активность восстановленной формы окислителя (восстановителя)

В зависимости от природы определяемого компонента используются те или иные типы индикаторных электродов, изготовленные из различных материалов.

Потенциал индикаторного электрода измеряют относительно *электрода сравнения*.

Электрод сравнения – это электрод, потенциал которого устойчив во времени и не меняется при прохождении небольшого тока в момент протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе. Его также называют неполяризуемым электродом, то есть не реагирующим на изменение концентрации определяемого компонента в растворе.

В качестве электродов сравнения чаще всего используют:

- хлоридсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем соли AgCl и помещенную в насыщенный раствор KCl , рис.3.71;

- насыщенный каломельный электрод, состоящий из металлической ртути, каломели Hg_2Cl_2 и насыщенного раствора KCl .

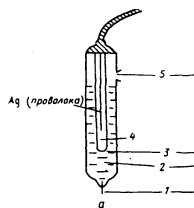


Рис. 3.71. Хлорид-серебряный электрод

- 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором;
- 2 – внешний насыщенный раствор KCl;
- 3 – крошечное отверстие для контакта;
- 4 – внутренний насыщенный раствор KCl; проволока серебра покрыта солью AgCl;
- 5 – отверстие для налива раствора KCl

Методы потенциометрии подразделяют на

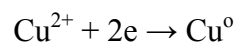
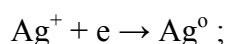
- рН-метрию, если измеряют концентрацию ионов водорода (величину *pH*) в растворе;
- редоксометрию, если измеряют концентрацию окислителей или восстановителей с помощью химически инертных платиновых или графитовых электродов;
- ионометрию, если измеряют концентрацию ионов с помощью ион-селективных электродов.

Индикаторные электроды в потенциометрии

Для потенциометрических измерений используются металлические и мембранные индикаторные электроды.

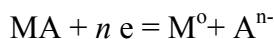
Металлические индикаторные электроды подразделяют на электроды первого и второго рода. Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла, например, серебряную проволоку, опущенную в раствор нитрата серебра; медную пластинку, погруженную в раствор сульфата меди.

Потенциал электрода первого рода зависит от концентрации компонента, непосредственно участвующего в электродной реакции переноса электронов:



Металлические индикаторные электроды можно изготовить из различных металлов, способных к обратимому гетерогенному окислению, например, из серебра, меди, ртути, свинца и кадмия. Потенциалы этих металлов воспроизводимы и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе. Такие металлы как железо, никель, вольфрам, кобальт и др. не пригодны для изготовления индикаторных электродов, поскольку для них характерно невоспроизводимость значений потенциала, связанная с образованием оксидных слоев на поверхности электрода, с кристаллической деформацией в их структурах и т.д.

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и в труднорастворимом соединении: $\text{A}^{n-} | \text{MA}, \text{M}^0$ Электродную реакцию и равновесный потенциал в такой системе можно записать следующим образом:



$$E = E_{MA/A^{n-}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MA}}{a_{A^{n-}} \cdot a_{M^{\circ}}}$$

С помощью электродов второго рода измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона. Например, потенциал серебряного электрода будет правильно отражать концентрацию хлорид-ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. Эти электроды широко используются и как электроды сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов.

В мембранных (ионоселективных) электродах происходит обмен не электронов, а заряженных частиц (ионов) между раствором и мембраной электрода. Мембрана разделяет два раствора – внутренний и внешний, находящиеся в контакте с поверхностями мембраны. Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

После погружения мембранного электрода в раствор, содержащий определяемые ионы анализируемого вещества, начинается их движение через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то в мембране возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов. Чтобы измерить мембранный потенциал, необходимо обеспечить контакт с внутренним раствором (используют вспомогательный электрод) и с внешним раствором (применяют электрод сравнения).

В настоящее время созданы электроды с жидкими и с твердыми мембранами, позволяющими определять активности многих катионов: K^+ ; Ca^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; Ag^+ и др.; анионов: Cl^- ; Br^- ; J^- ; S^{2-} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} и т. д.; газов: SO_2 ; H_2S ; CO_2 и т. д.

Селективность мембраны определяется или избирательным поглощением определяемого иона ионообменной мембраной, или избирательным перемещением иона внутри мембраны.

Широко известным примером мембранного электрода является стеклянный электрод для измерения pH растворов. Он состоит из стеклянного полого шарика (стеклянная мембрана) диаметром 15 – 20 мм с толщиной стенок 0,06 – 0,1 мм, изготовленного из стекла особого состава, например, стекла марки «корнинг» состава 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Внутри шарика заливается раствор с определенным значением pH (0,01 моль/дм³ HCl) и в раствор погружается электрод сравнения (хлоридсеребряный). Мембрана отделяет внутренний раствор от анализируемого раствора, куда помещается еще один электрод сравнения:

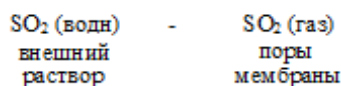
Электрод сравнения 1	Внешний анализируемый раствор $[H^+] = a_1$	I I	Стеклянная I мембрана	Внутренний раствор $[H^+] = a_2$	Электрод сравнения 2
-------------------------	---	--------	--------------------------	--	-------------------------

На внешней поверхности стекла потенциал зависит от активности ионов водорода во внешнем анализируемом растворе (a_1). На внутренней поверхности стекла возникает потенциал, который остается постоянным во внутреннем растворе с постоянной активностью ионов водорода (a_2) и, таким образом, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, а, следовательно, зависит от величины pH внешнего раствора.

Электроды с твердыми (осадочными) мембранами применяют для определения анионов. Для этого изготавливают мембраны из солей, содержащих или определяемый ион, или катион, селективно осаждающий этот ион из водных растворов. Например, сульфат бария предложен для определения сульфат – иона, а галогениды серебра – для определения галогенид – ионов. Мембрана из соли должна обладать

необходимой прочностью и проводимостью. Электроды с твердыми мембранами используют для определения Cl^- ; Br^- ; F^- ; J^- ; CN^- ; SCN^- и других ионов.

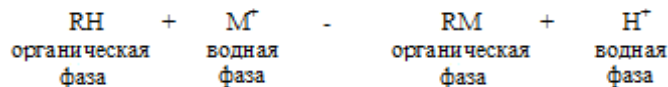
Электроды с газочувствительными мембранами. В этих электродах используется газопроницаемая мембрана. Она изготавливается чаще всего из гидрофобного водоотталкивающего пластика, и должна быть тонкой и микропористой, не пропускающей воду и электролиты. Поры мембраны заполнены воздухом или другими газами. Если раствор, содержащий газообразный определяемый компонент, например, SO_2 , контактирует с мембраной, то SO_2 переходит в поры мембраны:



Потенциал ячейки определяется в конечном итоге только концентрацией SO_2 во внешнем растворе. С помощью таких электродов определяют соединения NH_3 ; SO_2 (H_2SO_3); NO_2 ; H_2S ; CO_2 (H_2CO_3) и др.

Электроды с жидкими мембранами, их потенциал, устанавливается на поверхности между раствором анализируемого вещества и несмешивающейся с ним органической жидкостью мембраны и селективно реагирует на определяемый ион. Органическая жидкость представляет собой нелетучий органический ионит, содержащий кислотные, щелочные или хелатообразующие функциональные группы, способные обмениваться ионами.

Процесс обмена можно представить следующим образом:



Электрод с жидкой мембраной отличается от стеклянного только тем, что раствор с известной и постоянной активностью иона отделен от раствора анализируемого вещества тонким слоем органической жидкости, не смешивающейся с водой, а не тонкой стеклянной мембраной. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение катионов (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т. д.), а также анионов (Cl^- ; NO_3^- и т. д.).

На рис. 3.72 показана схема ионселективного электрода с жидкой мембраной.

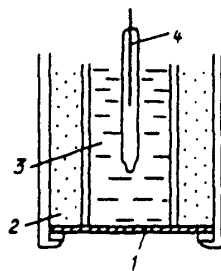


Рис. 3.72 Ионселективный электрод с жидкой мембраной

1-мембрана; 2 - ионит; 3-внутренний стандартный раствор; 4-внутренний электрод сравнения
[рис. из «Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия: уч. пособие – СПб.: Анатолия, 2002.– 464 с.»]

На рис. 3.73. изображены потенциометрический анализатор с подключённым к нему электродом, селективным к H^+ -ионам и электродом сравнения.



Рис. 3.73. pH-метр / иономер Итан

Методы потенциометрии, все три его разновидности, используются в поисковой геологии для оценки качества месторождений подземных вод по величине pH (рН-метрия), окислительно-восстановительному потенциалу (редоксометрия) и по содержанию катионов и анионов (ионометрия).

3.3.3.3. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия относится к группе электрохимических методов анализа, основанных на измерении зависимости силы тока, проходящего через электрохимическую ячейку с электролитом и электродами, при наложении на электроды меняющегося во времени напряжения от внешнего источника питания. Один из электродов является индикаторным (поляризуемым), на котором протекают электродные реакции электрохимически активных компонентов, другой – электродом сравнения (не поляризуемым). Форма меняющегося во времени поляризующего напряжения может быть линейная, импульсная, прямоугольная и др. Использование различных форм поляризующего напряжения направлены на снижение предела определения и разрешающей способности метода вольтамперометрии.

Зависимость силы тока электроокисления или электровосстановления определяемого компонента от меняющегося во времени напряжения на электродах называется вольтамперной кривой, или вольтамперограммой, или поляризационной кривой. Её регистрируют на бланке самописца. Если используют анализатор, то сигнал регистрируется компьютером и изображается на его экране.

Аналитический сигнал каждого компонента на вольтамперограмме регистрируется в форме пика, рис 3.74. При этом потенциал и высота каждого пика в его максимуме характеризуют соответственно химическую природу и концентрацию определяемого компонента.

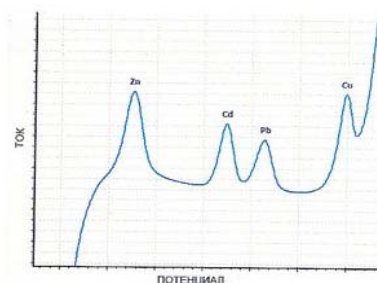


Рис. 3.74. Вольтамперограмма раствора, содержащего ионы цинка, кадмия, свинца и меди

Приборы для измерения вольтамперограмм называются вольтамперометрическими анализаторами или полярографами. Разработаны различные типы портативных приборов, как для лабораторных, так и для полевых условий. Есть типы приборов, в которых источник поляризуемого напряжения индикаторного электрода является отдельным блоком прибора, есть и такие, где этот блок помещён в одно измерительное устройство (рис.3.75.).



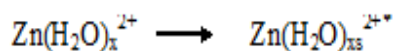
Рис. 3.75 Вольтамперометрический анализатор тяжелых металлов (полярограф)

Поляризация электродов

Площадь поверхности индикаторного электрода намного меньше, чем площадь поверхности электрода сравнения. Поэтому потенциал индикаторного электрода реагирует на состояние системы «электрод – определяемый компонент – анализируемое вещество – фоновый электролит». При протекании тока от внешнего источника питания через электрохимическую ячейку потенциал индикаторного электрода E отклоняется от своего равновесного значения E_p . Это явление называется *поляризацией*. Электрод, находящийся в таком состоянии, называется *поляризованным*. Величина отклонения потенциала от равновесного значения называется *перенапряжением* (η ; $\eta = E - E_p$). На индикаторном электроде регистрируют ток электроокисления или электровосстановления компонента.

В простейшем случае электродный процесс в вольтамперометрии можно представить на примере электровосстановления ионов цинка до атомарного цинка в виде следующих стадий:

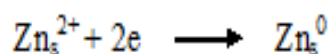
Доставка электроактивного компонента – аква-ионов цинка, к границе раздела электрод/электролит под действием сил диффузии:



Дегидратация аква-ионов цинка у поверхности электрода:



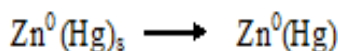
Электровосстановление иона цинка до атомарного состояния на поверхности электрода:



Растворение Zn^0 с поверхностным слое ртутного электрода (Hg)_s:



5. Диффузия атомов цинка Zn^0 с поверхности электрода в глубину ртутного электрода (Hg)



*Индекс s обозначает, что процесс относится к границе раздела электрод/электролит.

Выделяют следующие виды поляризации: *концентрационная*; *кинетическая* (*электрохимическая*); *фазовая*.

Концентрационная поляризация возникает в том случае, когда лимитирующей стадией в общей скорости электродного процесса является доставка или отвод электроактивного компонента к границе раздела электрод/электролит за счёт сил диффузии. При концентрационной поляризации сила тока будет зависеть от скорости доставки и (или) отвода электроактивного компонента от (κ) границы раздела электрод/электролит. Скорость доставки и (или) отвода, в свою очередь, зависит от концентрации этого компонента. Постоянство скорости доставки или отвода электроактивного компонента от (κ) границы раздела электрод/электролит обеспечивается перемешиванием раствора анализируемого вещества с постоянной скоростью.

Явление концентрационной поляризации индикаторного электрода используется в методах вольтамперометрии: именно в этих условиях вольтамперометрический сигнал может быть использован как аналитический, т.е. сила тока будет зависеть от концентрации потенциалопределяющих (электроактивных) компонентов.

Кинетическая поляризация возникает при малой скорости электрохимической реакции (реакция обмена электронами). В этом случае сила тока, как мера скорости электродного процесса контролируется скоростью переноса электрона от компонента к электроду или от электрода к компоненту. Величина перенапряжения в условиях кинетической поляризации в каждом конкретном случае определяется рядом неконтролируемых факторов, следовательно, измеряемый сигнал не может быть использован в качестве аналитического.

Фазовая поляризация связана с замедленной стадией образования новой твёрдой фазы на поверхности электрода.

Индикаторные электроды

К полярографу подключают легко поляризуемый индикаторный электрод и электрод сравнения. Используют индикаторные электроды – неподвижные или колеблющиеся со звуковой частотой стержневые или вращающиеся дисковые. Повторяемость результатов измерений надвигающихся электродах значительно выше, чем на неподвижных.

В зависимости от определяемого компонента индикаторные электроды изготавливают из различных материалов – графитовые, стеклоуглеродные, углеситалловые, ртутные, ртутно-графитовые, золото-графитовые, платиновые микроэлектроды из благородных металлов, химически модифицированные электроды. Ртутные электроды используются или в виде висящей на электрическом контакте ртутной капли или в виде ртутной пленки, покрывающей токопроводящую подложку (например, серебряную проволоку).

В последнее десятилетие изобретено и внедрено в практику химического анализа большое количество химически модифицированных электродов. Было обнару-

жено, что основную роль в электрохимическом процессе играет состояние поверхности электрода. Именно это состояние определяет воспроизводимость результатов вольтамперометрических измерений. Поверхность электрода можно существенно изменить, нанеся на нее тонкий слой вещества – модификатора. Для нанесения модификатора используют явление хемосорбции, либо сшивку модификатора с поверхностью электрода ковалентной химической связью. Удобным материалом для получения модифицированных электродов является графит, состоящий из гигантских слоев конденсированных ароматических колец, на поверхности которых (последний слой) есть свободные функциональные группы. По сравнению с обычным электродом химически модифицированный электрод обеспечивает более высокую скорость электродного процесса и более высокую его селективность.

Так как продукт электрохимической реакции может осаждаться на электроде, то для повторного его использования площадь электрода необходимо восстановить, т.е. очистить каким-либо способом поверхность электрода от продукта реакции. Способы очистки твердых электродов – механическая очистка полировкой; химическая очистка концентрированной азотной кислотой при нагревании; электрохимическая очистка путем выдерживания электрода при высоком положительном или отрицательном потенциале, либо циклической поляризацией в широком интервале потенциалов.

Электрохимическая ячейка

Электрохимическая ячейка представляет собой стаканчик объемом 10-15 см³ из кварцевого стекла. В стакан заливается фоновый электролит и определенный объем раствора пробы анализируемого вещества. Фоновый электролит добавляют для снижения электромиграционной составляющей регистрируемого тока. Если анализируемое вещество твердое, то оно на стадии подготовки пробы к измерениям должно быть переведено в растворенное состояние (см. тему 4.1.). Стакан помещается в емкость с крышкой. Через крышку вводится в стакан индикаторный электрод, электрод сравнения и стеклянная трубка, подводящая инертный газ – гелий, азот, аргон, для перемешивания раствора на стадии накопления и удаления растворенного кислорода, мешающего определению всех компонентов.

Материал электрода, фоновый электролит, *pH* раствора, температуру раствора, конструкцию электрохимической ячейки, оптимальный способ восстановления поверхности электрода и т.д. подбирают эмпирически.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)

Сущность метода ИВА заключается в выделении и накоплении электролизом определяемого компонента на стационарном индикаторном электроде при постоянном потенциале электрода E_n , из очень разбавленного по этому компоненту раствора. Накопление определяемого компонента на поверхности электрода или в его объеме проводят при перемешивании раствора анализируемого вещества магнитной мешалкой или инертным газом. Далее накопленный продукт электрохимической реакции растворяют с поверхности или объема электрода в не перемешиваемом растворе при изменяющемся по какому-либо закону потенциале индикаторного электрода.

Различают следующие варианты ИВА:

1. *анодная ИВА*. В этом варианте используется реакция восстановления на катоде, например, на ртутном: $Pb^{2+} + 2e = Pb^0(Hg)$ при $E_n = -1,4 В$. Далее растворяют

(окисляют) накопившийся продукт восстановления – свинец ($\text{Pb}^0(\text{Hg}) - 2e = \text{Pb}^{2+}$) при линейно меняющемся потенциале от потенциала $-1,4 \text{ В}$ до 0 В ; пик на вольтамперограмме будет расположен вверх;

2. *катодная ИВА*. В этом варианте компонент концентрируют при положительном значении потенциала E_n на аноде в виде продукта окисления, например, $\text{Mn}^{2+} - 2e = \text{Mn}^{4+} \rightarrow + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$. Далее включают развертку потенциала и регистрируют кривую восстановления; пик на вольтамперограмме будет расположен вниз;

3. *адсорбционная ИВА*. В этом варианте при потенциале максимальной адсорбции определяемого компонента на поверхности электрода его концентрируют электролизом при перемешивании раствора и далее регистрируют вольтамперограмму полученного продукта. Таким способом можно сконцентрировать на поверхности электрода многие органические соединения или ионы металлов в виде комплексных соединений с органическими лигандами (особенно азот- и серусодержащими). При времени предварительного накопления 60 с и использовании дифференциального импульсного режима регистрации вольтамперограммы удается достичь пределов определения на уровне $1 - 10 \text{ нг/дм}^3$.

В ИВА аналитический сигнал регистрируется в форме пика, рис.3.76. Каждый компонент имеет свой пик, и величина E_n – это его качественная характеристика. Измеряют высоту пика h в миллиметрах, далее если это необходимо, переводят миллиметры в амперы (I_p) путем умножения на коэффициент чувствительности ($A/\text{мм}$), который приводится в паспортных данных прибора, либо определяется экспериментально.

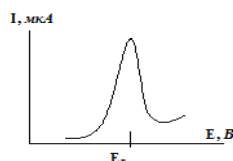


Рис. 3.76. Вольтамперограмма одного компонента

Потенциал накопления E_n соответствует предельному диффузионному току восстановления или окисления компонента на построенной кривой зависимости тока пика I_p от потенциала накопления E_n , имеющей вид волны рис.3.77.

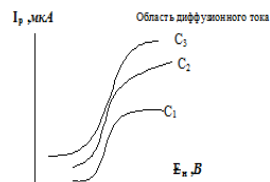


Рис. 3.77. Зависимость тока пика компонента от потенциала накопления при разных концентрациях определяемого компонента: $C_1 < C_2 < C_3$

Область потенциалов, при которых величина не зависит от потенциала, соответствует области диффузионного тока. В этих условиях реализуется концентрационная поляризация электрода. Для ее снижения, накопление вещества или элемента проводят в перемешиваемом растворе. Величина диффузионного тока является ме-

рой количества определяемого компонента в растворе анализируемого вещества и используется при проведении количественного анализа.

Величина аналитического сигнала зависит от времени накопления t_n , которое определяют экспериментально из прямолинейного участка зависимости I_p от t_n (рис.3.78)

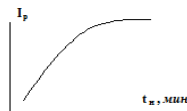


Рис.3.78. Зависимость аналитического сигнала от времени накопления

Количественный анализ

Концентрацию определяемого компонента определяют по градуировочному графику. Готовят из вещества сравнения серию градуировочных растворов с известной концентрацией определяемых компонентов, регистрируют вольтамперограмму при выбранном в области диффузионного тока потенциале накопления E_n , измеряют высоту пика, рассчитывают силу диффузионного тока I_{pd} и строят зависимость I_{pd} от концентрации определяемого компонента в градуировочных растворах вещества сравнения.

Если заранее доказано, что градуировочная зависимость линейная, то для снижения влияния матричных компонентов пробы анализируемого вещества в массовых анализах используют способ добавки определённого объёма ($V_{доб}$) стандартного раствора ($C(A)_{ст}$) определяемого компонента в анализируемый раствор объёмом V_o . Регистрируют вольтамперограмму пробы анализируемого вещества при выбранном E_n в области диффузионного тока, измеряют высоту пика, рассчитывают силу диффузионного тока $I_{pd,x}$. Далее в ячейку с анализируемым раствором добавляют $V_{доб}$ стандартного раствора, регистрируют вольтамперограмму пробы анализируемого вещества с добавкой стандартного раствора в тех же условиях, измеряют высоту пика, рассчитывают силу диффузионного тока I_{Σ} . Концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе находят из пропорции:

$$C(A)_x = C(A)_{доб} I_{pd,x} / I_{pd,доб} = [(C(A)_{ст} \cdot V_{доб} / (V_o + V_{доб})) I_{pd,x} / (I_{\Sigma} - I_{pd,x})].$$

Методом ИВА можно определять меньшее количество компонента, чем в прямой вольтамперометрии. Часть компонента из перемешиваемого раствора при электролизе переходит на электрод и там остается, следовательно, происходит его концентрирование из большего объема в меньший. Доказано, что выделяемая на электроде часть компонента пропорциональна его содержанию в растворе. Поэтому накопление компонента на электроде электролизом ведут в течение строго контролируемого времени и не более 15 мин.

Вольтамперометрический сигнал и его параметры хорошо воспроизводятся при соблюдении постоянства условий эксперимента.

В развитие теории метода инверсионной и абсорбционной вольтамперометрии, физико-химического и аналитического обоснования вольтамперометрических методов анализа различных веществ, в том числе геологических объектов, развитие вольтамперометрического приборостроения и создания фирм по производству вольтамперометрических анализаторов внесли сотрудники кафедры физической и аналитической химии под руководством профессора А.Г Стромберга, его учеников 1-го поколения – А.А Каплина, Н.А Колпаковой., Б.Ф. Назарова, Ю.А Иванова. Под руководством учеников А.Г Стромберга более 100 аспирантов и сотрудников этих кафедр проводили исследования по методу инверсионной и абсорбционной вольтамперометрии. Результатом этих работ являются ряд разработанных и утвержденных на уровне Российской Федерации (ГОСТ Р) и

уровне министерств и ведомств методик анализа и вольтамперометрических анализаторов. Методика анализа вещества руд на содержание благородных элементов, разработанные под руководством профессора Н.А.Колпаковой, применяются в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» и лаборатории «Геология золота» на кафедре «Геология и разведка полезных ископаемых». НПП «Техноаналит» и «Томь-аналит», созданные как малые предприятия на базе ТПУ, выпускают вольтамперометрические анализаторы серии ТА, позволяющие определять ионы металлов, некоторые анионы и целый ряд органических соединений, рис. 3.79.



Рис. 3.79 Вольтамперометрический анализатор (полярограф)
а – ТА-Универсал; б – компьютеризованный, на содержание мышьяка ПАН-As

Применение

Используя вольтамперометрический метод анализа, можно определять неорганические ионы металлов (*Cu, Zn, Pb, Cd, In, Bi, Tl, Sb, As, Hg, Sn, Se, Mn, Co, Ni, Cr, Au, Pt, Ir* и др.), анионы CN^- , Cl^- , S^{2-} и органические соединения, обладающие окислительно-восстановительными свойствами, т.е. способные либо восстанавливаться на катоде, либо окисляться на аноде. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств компонентов в пробах вещества природных геобъектов.

Вольтамперометрические анализаторы делают возможным одновременное определение нескольких компонентов (до 4-5) из 30 возможных в одной навеске пробы анализируемого вещества с низким пределом определения $мг/дм^3 - нг/дм^3$.

3.4 Молекулярный анализ органических веществ

3.4.1 Общие представления

Молекулярный анализ пробы органического вещества заключается в определении органических соединений, характеризующихся одинаковыми физико-химическими или физическими свойствами, часто это соединения одного класса (предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты и т.д.).

На сегодняшний день идентифицировано несколько миллионов органических соединений природного и искусственного происхождения. Не существует методов анализа, которые позволили бы определить в одной навеске пробы органического вещества все присутствующие в нём химические соединения. Поэтому, либо на стадии подготовки пробы к измерениям (см. тему 4.1) выделяют по определённым свойствам узкие фракции органических соединений и далее их анализируют; либо в пробе анализируемого вещества определяют химические соединения, входящие в узкую фракцию по каким-либо свойствам.

Молекулярный анализ пробы органического вещества может быть выполнен хроматографическими методами, методом масс-спектрометрии органических веществ, методом ядерного магнитного резонанса, методом ИК-спектрометрии,

методом спектрофотометрии, методом флюориметрии, методом вольтамперометрии.

Для выполнения молекулярного анализа проб органического вещества геологических объектов в поисковой геологии используются хроматографические методы и метод флюориметрии. Хроматографические методы пригодны для выполнения как качественного, так и количественного молекулярного анализа вещества природного газа, природных вод на обнаружение в нём органических и металлоорганических соединений. Флюориметрия применяется для проведения количественного анализа пробы вещества горных пород, руд, минералов, природной воды, почвы, снежного покрова и др. на содержание в нём органических, органо-минеральных и металлоорганических соединений сложного строения.

Остальные вышеперечисленные методы применяют в поисковой геологии при детальном исследовании выделенных по физико-химическим, физическим или химическим свойствам узких фракций органического вещества, например, в детальном изучении состава добытой на действующем месторождении нефти после разделения её на фракции.

3.4.2 Хроматографические методы химического анализа

Принцип метода

Аналитическая колоночная хроматография – это метод, позволяющий идентифицировать и определить компонентный состав пробы сложного вещества из одной навески. Это возможно из-за того, что в приборах – *хроматографах* совмещены два блока – блок подготовки пробы вещества к измерению физического свойства, в котором происходит разделение компонентов многокомпонентного вещества, и измерительный блок, в котором измеряется физическое свойство отдельно для каждого компонента и его аналитический сигнал регистрируется также отдельно. Одна из особенностей аналитической хроматографии – совместимость блока подготовки пробы вещества к измерению физического свойства едва ли не со всеми известными средствами измерения этих свойств вещества, в которых используются все достижения аналитического приборостроения.

Хроматография, как метод разделения многокомпонентных веществ на отдельные компоненты была открыта русским ботаником М.С. Цветом в 1903 г. Им же были детально разработаны методические основы хроматографии. В течение первых 50 лет хроматографию использовали для разделения и выделения веществ в чистом виде и как исследовательский метод. Как метод химического анализа хроматография стала широко применяться только во второй половине XX столетия. С 1937 по 1972 г. четырнадцать работ по химии, биохимии, физиологии и медицине, в которых хроматографические методы сыграли решающую роль, были удостоены Нобелевских премий. Хроматография способствовала прогрессу во многих направлениях науки, техники и промышленности, поэтому она была отнесена к 20-и выдающимся открытиям двадцатого столетия, которые в наибольшей степени преобразовали жизнь человечества. Используя комбинацию методов хроматографии, можно решать большинство аналитических задач.

Независимо от сложности устройства основными блоками хроматографа являются устройство для подачи подвижной фазы – газа (газовый хроматограф) или растворителя (жидкостной хроматограф); система ввода пробы с дозатором пробы;

хроматографическая колонка; детектор; регистрирующее устройство. Типичная схема газового хроматографа выглядит следующим образом, рис. 3.80.

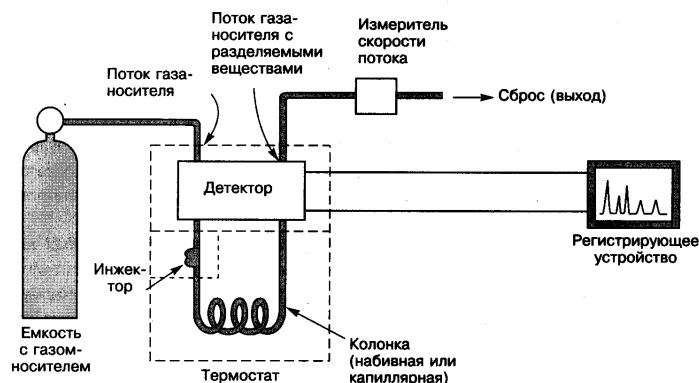


Рис. 3.80. Схема газового хроматографа
[рис из «Кристиан Г. Аналитическая химия: учебник, Т.2 – М.: БИНОМ. Лаб-рия знаний, 2009. – 504 с.»]

Пробу в объеме $2 - 5 \text{ см}^3$ (газовая), $1 - 10 \text{ мм}^3$ (жидкая) с помощью шприца-дозатора, петли-дозатора или инжектора вводят в подвижную фазу, которой может быть газ, жидкость или сверхкритический флюид – сжиженный газ. Подвижная фаза движется под давлением через неподвижную фазу – сорбент, который находится в трубке, называемой в хроматографии хроматографической колонкой. Сорбент представляет собой твердое пористое вещество или пленку жидкости, нанесенную на твердую подложку. Твердый сорбент и твердая подложка представляют собой частицы различной формы, чаще шарообразной, и размера, вплоть до 0.07 мкм .

В зависимости от агрегатного состояния применяемой подвижной фазы основные виды хроматографии подразделяют на газовую и жидкостную. В газовой хроматографии поток инертного газа, а в жидкостной хроматографии поток инертного жидкого растворителя или раствора, с постоянной скоростью пропускается через хроматографическую колонку. Хроматографы, в которых подвижная фаза – газ, называются газовыми, в которых подвижная фаза – жидкость, называются жидкостными хроматографами.

В зависимости от агрегатного состояния применяемой неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на газо-твердофазную (неподвижная – твердый сорбент), газожидкостную (неподвижная фаза – тонкий слой жидкости, нанесенный на твердый носитель), а жидкостную хроматографию подразделяют на жидкостно-твердофазную (неподвижная фаза – твердый сорбент) и жидкостно-жидкостную (неподвижная фаза – тонкий слой жидкости, нанесенный на твердый носитель). Если в жидкостном хроматографе подвижная фаза – жидкость подается под давлением в несколько десятков *атм.*, то такая хроматография называется высоко эффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

Разделение компонентов в многокомпонентном веществе основано на их распределении между двумя несмешивающимися фазами – неподвижной и подвижной, за счет различий физико-химических свойств, таких как адсорбция, растворимость, ионный обмен и др. Адсорбция происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющих электрическую природу, возможно также образование водородных связей. Ионный обмен заключается в замещении ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами, поступающими в колонку с жидкой подвижной фазой, в качестве которой используется вода или вод-

ные растворы кислот и щелочей. За счёт ионного обмена разделяются органические или неорганические ионы с зарядом одного и того же знака.

Компоненты анализируемого многокомпонентного вещества вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль неподвижной фазы. Разделение пробы многокомпонентного вещества на составляющие его компоненты *A*, *B* и *B* и т.д. происходит вследствие различий в скорости перемещения этих компонентов вместе с подвижной фазой через слой сорбента вдоль хроматографической колонки. Это различие связано с различием в силе физического взаимодействия химических компонентов пробы анализируемого вещества с поверхностью сорбента (сильная или слабая адсорбция), либо с различием в их растворимости в жидкой пленке сорбента (хорошая или плохая растворимость).

На поверхности твердого сорбента (адсорбция) или в объёме жидкой плёнки (абсорбция) в каждый момент времени совершается элементарный акт сорбции и следом десорбции за счет движения подвижной фазы. Длительность этого момента времени зависит от химической природы компонента и сорбента. Многократное повторение элементарных актов сорбции и десорбции приводят к тому, что при достаточно большом времени движения вдоль хроматографической колонки с сорбентом (большая длина колонки) компоненты пробы анализируемого вещества разделяются. При передвижении подвижной фазы вдоль колонки с сорбентом через какое-то одно и то же время одни компоненты будут находиться в верхнем слое сорбента, другие, из-за меньшей степени взаимодействия с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, некоторые из них покинут колонку вместе с фиксированной дозой подвижной фазы, не задерживаясь на слое сорбента. Иначе, через колонку движется быстрее тот компонент, взаимодействие которого с сорбентом слабее. Скорость перемещения растёт с возрастанием летучести или с уменьшением температуры кипения компонента. Аналогично через колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной жидкой фазе меньше, а летучесть при данной температуре больше. В результате компоненты будут «выходить» из хроматографической колонки по очереди, т.е. произойдет их разделение. Сильно адсорбирующиеся молекулы определять либо не удастся, либо анализ длится несколько часов.

Хроматографические колонки различаются по форме, размерам и конструкционным материалам. В ГХ применяют прямые, U – образные и спиральные колонки длиной от 1 м до нескольких десятков метров, например, кварцевые капиллярные колонки могут иметь длину до 100 м. Внутренний диаметр колонок может быть от 8 до 0.1 мм. Колонки чаще всего изготавливают из нержавеющей стали, латуни, меди, различных сортов стекла, полиэтилена, тефлона.

Все колонки, кроме капиллярных, заполняют сорбентом – твердым адсорбентом, либо жидким абсорбентом, нанесенным на твердый носитель. В капиллярной колонке, изготавливаемой из кварцевого стекла, внутренняя шероховатая поверхность колонки является адсорбентом. Сорбент, заполняющий колонку, должен обладать селективностью, достаточной механической прочностью, химической инертностью к компонентам анализируемого вещества и быть доступным. Используют сорбенты их оксида алюминия, силикагеля, активированных углей, пористых полимеов на основе стирола, дивинилбензола, синтетических цеолитов. Применяют также модифицированные адсорбенты, получаемые из исходных обработкой их растворами кислот, щелочей, неорганических солей.

Колонки для ВЭЖХ имеют длину 10 – 25 см, внутренний диаметр 4 – 6 мм и менее, они заполняются сорбентом, например, сферическими частицами силикагеля размером 5 – 10 мкм с привитыми октадецильными группами.

Выбор сорбента зависит от агрегатного состояния пробы анализируемого вещества, сорбционных свойств определяемых компонентов, режимных параметров хроматографирования и других факторов.

Подбирая экспериментально химическую природу сорбента, размер его гранул, размеры и материал колонки, химическую природу подвижного носителя и скорость его движения через колонку можно разделить довольно сложные вещества, например, вещество нефти или вещество руды, содержащее редкоземельные элементы, на отдельные компоненты, далее их идентифицировать и определить их содержание.

Измерение аналитического сигнала определяемого компонента детектором

Хроматографические колонки присоединяют к детектору. Детектор предназначен для обнаружения изменения в химическом составе подвижного носителя, прошедшего через колонку. В детекторе происходит преобразование входной величины – количества определяемого компонента, в другую физическую величину – физическое или физико-химическое свойство этого компонента или системы компонент – подвижная фаза, генерирование и регистрация измерительным устройством аналитического сигнала определяемого компонента. Если условия разделения компонентов анализируемого вещества были оптимальными, то каждый компонент поступит в детектор в потоке подвижного носителя отдельно от других компонентов и в определенной последовательности, в той же последовательности будут зарегистрированы их аналитические сигналы.

Разработано более 50 типов детекторов. Детекторы различаются ***по физическому принципу измерения физического свойства***, заложенному в их конструкцию. В каждом типе детектора использован какой-либо известный физический принцип измерения, который был ранее реализован в электрохимических, оптических, масс-спектрометрических и других видах средств измерения.

В *газовых хроматографах* используются детектор по теплопроводности (катаметр), пламенно-ионизационный детектор, детектор электронного захвата, фотоионизационный, термохимический, термоионный, пламенно-фотометрический, пульсирующий пламенно-фотометрический, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический и др. детекторы.

В *жидкостных хроматографах* используются спектрофотометрический детектор на диодной матрице, флуоресцентный, кондуктометрический, амперометрический, масс-спектрометрический, ИК-спектрометрический и др. детекторы.

По количеству определяемых компонентов детекторы подразделяют на универсальные (многокомпонентные), селективные и специфические (малокомпонентные). В универсальном детекторе получают аналитический сигнал от каждого компонента, поступающего в детектор с подвижной фазой, независимо от его химической природы, а в селективном – только от компонентов со сходными химическими свойствами, в специфическом от одного – двух компонентов.

К универсальным относятся детектор по теплопроводности (позволяет определить все летучие соединения, отличающиеся по теплопроводности от газаносителя), пламенно-ионизационный (позволяет определить органические соединения, ионизируемые в пламени водорода), атомно-эмиссионный (позволяет опреде-

лить все соединения, имеющие в своем составе 12 основных элементов (*H, C, O, S, N, P* и др.)), масс-спектрометрический и ИК-спектрометрический детекторы (позволяют определить все соединения).

Селективными детекторами являются термоионный (селективен к гетероциклическим азот- и фосфорсодержащим соединениям), фотоионизационный (селективен к ароматическим углеводородам), детектор по электролитической проводимости (селективен к соединениям, легко диссоциируемым на ионы), амперометрический детектор (селективен к электроактивным соединениям), флуоресцентный детектор (селективен к флуоресцирующим соединениям), спектрофотометрический на диодной матрице (селективен к соединениям с хромофорными группами и к комплексным соединениям, поглощающим свет в области 190 – 650 нм).

К специфическим детекторам относятся электронно-захватный детектор (селективен к *Cl-, P-, O-* и *N-* содержащим соединениям в органических веществах), пламенно-фотометрический детектор (селективен к *S-* и *P-* содержащим соединениям), пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (селективен к соединениям серы (*H₂S, COS, C₁-C₄SH*) в веществе природного газа).

Некоторые детекторы позволяют определять примеси без концентрирования на уровне $10^{-5} - 10^{-7} \%$. Электрохимические и флуоресцентные детекторы в высокоэффективных жидкостных хроматографах в благоприятных случаях позволяют определять примеси на уровне пико- или фемтограммов ($10^{-12} - 10^{-15} \text{ г}$) без концентрирования.

Детектор по теплопроводности (катарометр, ДТП). Принцип действия ДТП основан на изменении температуры нагретых нитей (чувствительных элементов) в зависимости от теплопроводности газа-носителя, охлаждающего нагретую нить. Теплопроводность у химических веществ разная. Используется различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с компонентом, выходящим из хроматографической колонки. Нагретая нить представляет собой часть электрической цепи. Сопротивление нити меняется в зависимости от её температуры, следовательно, меняется сила электрического тока в цепи, которая измеряется. На рис. 3.81 представлено достижение последнего десятилетия в разработке детекторов для газовой хроматографии – миниатюрный детектор по теплопроводности, размер которого уменьшен с 15 до 1 см, а метрологические характеристики улучшены: линейность градуировочного графика составляет 6 порядков; низкий предел определения; одновременное определение макро- и микрокомпонентов (от 99 % до $10^{-4}\%$).

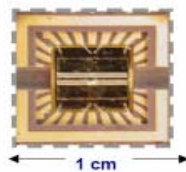


Рис. 3.81 Чип-детектор по теплопроводности (микрокатарометр, μ -TCD)

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД). В камере ПИД смешивается поступающий с определяемым компонентом газ-носитель, топливный газ (водород) и газ-окислитель (кислород воздуха). Органические соединения сгорают в пламени водорода под действием кислорода до органических ионов. Пламя является частью электрической цепи. Чистое водородное пламя обладает очень низкой электрической проводимостью. Но когда в него попадают образующиеся ионы, проводимость пламени резко возрастает. Величина ионного тока ПИД, пропорциональная числу

образующихся органических ионов, которое, в свою очередь, пропорционально числу атомов углерода в молекуле, далее измеряется. ПИД дает слабый отклик на органические соединения с малым содержанием углерода, поэтому природный газ анализировать на хроматографе с этим детектором нецелесообразно. Сравнительно слабая реакция ПИД на отклонения режимных параметров хроматографирования от требуемых, строгая пропорциональность сигнала детектора количеству ионов в широких пределах характеризует пламенно-ионизационный детектор как лучший универсальный детектор для определения органических соединений в веществе различных объектов.

Фотоионизационный детектор (ФИД). Принцип действия ФИД заключается в ионизации молекул определяемых соединений под действием УФ-излучения УФ-лампы и измерения возникающего ионного тока. Селективность детектора зависит от типа используемой УФ-лампы.

Атомно-эмиссионный детектор (АЭД). В АЭД выходящее из колонки соединения атомизируются в атомизаторе, образовавшиеся возбужденные атомы излучают свет. Излучаемый свет с различными длинами волн разлагается призмой или дифракционной решеткой в спектр по длинам волн. Эмиссионный спектр, который для каждого химического элемента строго индивидуален, измеряется далее посредством фотодиодной матрицы.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД). В ПФД неорганические и органические фосфор- и серосодержащие соединения сжигаются в водородном пламени до частиц, излучающих свет (явление хемилюминесценции). Оптическое излучение возбужденных частиц в пламени при переходе в основное состояние, приходится на диапазон 320 – 460 нм. Оно генерирует фототок в фотоумножителе, им же усиливается и передается для обработки в компьютер. Выходной сигнал получается в виде обычной хроматографической кривой, и по нему можно определить количество элемента серы или фосфора в пробе анализируемого вещества. Наличие в пламени углеводородов, выходящих из колонки неразделённо, (одновременно) с серо- и фосфорсодержащими веществами, может понизить или полностью подавить пики этих соединений, несмотря на то, что излучение от углеводородов не детектируется.

Кондуктометрический детектор применяют в жидкостной хроматографии, если компоненты анализируемого вещества разделяют на ионообменной смоле (ионная хроматография). Кондуктометрический детектор измеряет электрическую проводимость подвижной фазы выходящей из колонки, которая пропорциональна числу ионов в растворе и их подвижности.

Выбор детектора зависит от агрегатного состояния анализируемого вещества, его свойств, природы, числа и концентрации определяемых компонентов и желаемого времени анализа. Для определения большого числа соединений в пробе анализируемого вещества из одной навески используют универсальный детектор. Если нужно определять несколько компонентов, близких по своим свойствам, используют селективный детектор. Для повышения селективности и уменьшения времени анализа используют комбинации универсальных и селективных детекторов. Например, горючие компоненты природного газа определяют по теплоте сгорания или ионизационному эффекту в пламенно-ионизационном детекторе, негорючие – по теплопроводности в детекторе по теплопроводности. Оба детектора монтируют в один хроматограф.

В оптимальных условиях разделения компонентов многокомпонентного вещества каждый компонент поступит в потоке подвижного носителя в детектор в опре-

деленной последовательности. Регистрирующее устройство запишет аналитические сигналы компонентов на диаграммной бумаге самописца или на экране компьютера в координатах «интенсивность выходного сигнала – время». Отсчет времени ведется от времени вводы пробы анализируемого вещества в хроматограф. Аналитический сигнал каждого компонента имеет форму пика. Совокупность пиков всех компонентов пробы анализируемого вещества, представляющих собой непрерывную кривую, называют хроматограммой, рис. 3.82.

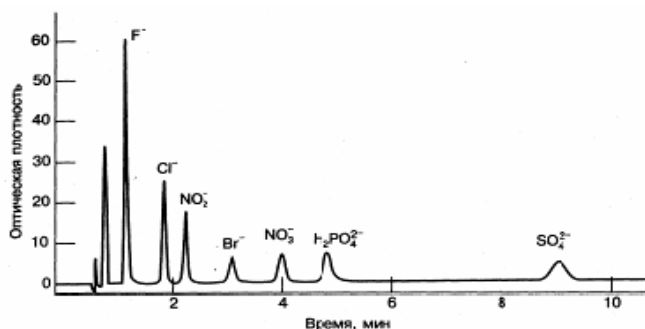


Рис. 3.82. Аналитические сигналы (хроматограмма) анионов, разделённых в ионном хроматографе [рис. из «Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. – Т. 2 – М.: БИНОМ. Лаб-рия знаний, 2009. – 504 с.»]

На рис 3.83. представлена типичная хроматограмма пробы вещества природного газа, измеренная на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности, компоненты природного газа разделены на хроматографической колонке с сорбентом Porapak Q. Идентифицированы азот (кислород), диоксид углерода, углеводороды от C₁ до C₈ нормального строения и изомеры, бензол и толуол.

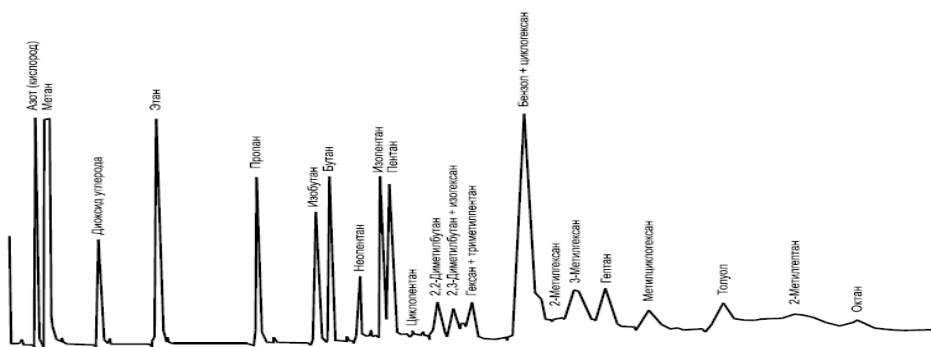


Рис. 3.83 Типичная хроматограмма вещества природного газа [скопировано из ГОСТ 31371.3-2008 (ИСО 6974-3:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение H₂, He, O₂, CO₂ и углеводородов до C⁸ с использованием двух насадочных колонок]

На рис. 3.84 представлена хроматограмма многокомпонентного вещества бензиновой фракции, выделенной из нефти, в котором идентифицировано 33 соединения.

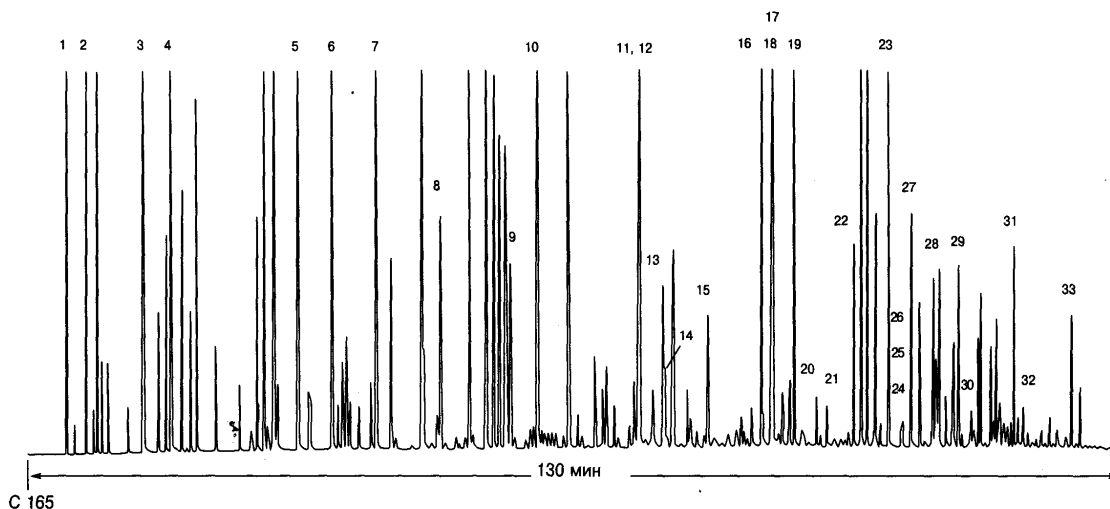


Рис. 3.84. Пример хроматограммы бензиновой фракции нефти
[Кристиан Г. Аналитическая химия: Т. 2, М.: БИНОМ. Лаб-рия знаний, 2009, 504 с.]

Образец — бензин, не содержащий свинца

Колонка: DB-Petro 100
100 м x 0,25 мм
размер частиц — 0,5 мкм
газ-носитель: гелий при скорости 25,6 см/с
Температурный градиент:
0 °С в течение 15 мин
от 0 до 50 °С при скорости 1 °С/мин
от 50 до 130 °С при скорости 2 °С/мин
от 130 до 180 °С при скорости 4 °С/мин
180 °С в течение 20 мин
дозатор 1: 300 (200 °С)
Инжектор: 1 мкл нагретого образца
Детектор: пламенно-ионизационный
(250 °С) в атмосфере азота,
подаваемого со скоростью 30 мл/мин

1 — метан
2 — *n*-бутан
3 — изопентан
4 — *n*-пентан
5 — *n*-гексан
6 — метилциклопентан
7 — бензол
8 — циклогексан
9 — изооктан
10 — *n*-гептан

11 — толуол*
12 — 2,3,3-триметилпентан
13 — 2-метилгептан
14 — 4-метилгептан
15 — *n*-октан
16 — этилбензол
17 — *m*-ксилол**
18 — *p*-ксилол
19 — *o*-ксилол
20 — *n*-нонан

21 — изопропилбензол
22 — пропилбензол
23 — 1,2,4-триметилбензол
24 — изобутилбензол
25 — втор-бутилбензол
26 — *n*-декан
27 — 1,2,3-триметилбензол
28 — бутилбензол
29 — *n*-ундекан
30 — 1,2,4,5-тетраметилбензол
31 — нафталин
32 — додекан
33 — тридекан

* перекрывание 11 и 12 пиков на 22%

** перекрывание 17 и 18 пиков на 13%

Средства измерений

На рис. 3.85 представлена фотография хроматографической измерительной установки — хроматографа с пламенно-ионизационным детектором (1, 2), блока управления работой хроматографа (3), блоков, обеспечивающих работу пламенно-ионизационного детектора (4 – 8).



Рис. 3.85 представлен автоматизированный газовый хроматограф
1 — хроматограф; 2 — автоматический дозатор жидких проб;
3 — ПК для управления работой хроматографа через серийный интерфейс;
4 — компрессор воздуха; 5 — генератор водорода;
7 — фильтр каталитической очистки; 8 — генератор азота;

На рис. 3.86 изображено достижение последнего десятилетия в разработке устройства ввода пробы анализируемого вещества в колонку хроматографа – чип-инжектор, позволяющего свести к минимуму методическую погрешность результата анализа за счёт ввода пробы. Регулируемый объем инъекции составляет от 1 до 10 мкл, время инъекции – от 10 до 1000 мс.



Рис. 3.86. Чип-инжектор: микропластинка кремния

На рис. 3.87 представлена схема хроматографа с масс-спектрометрическим детектором, на рис. 3.88 – схема устройства масс-анализатора.

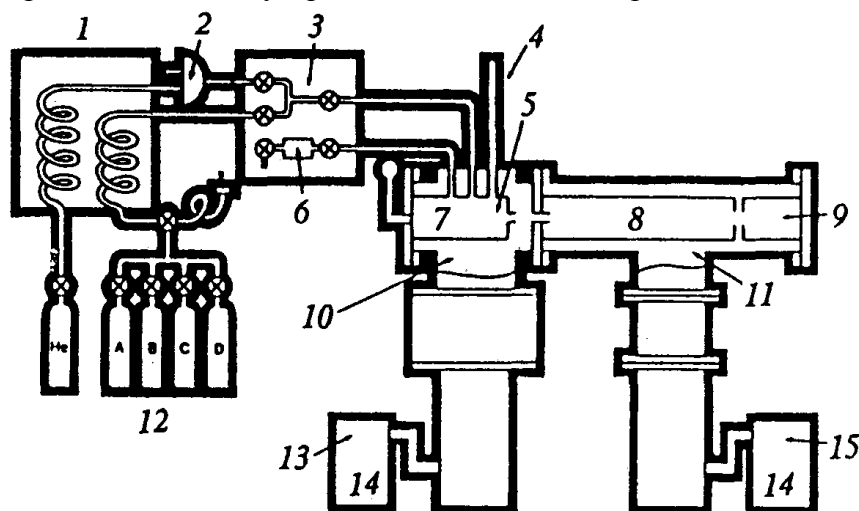


Рис. 3.87. Блок-схема и принципиальное устройство газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (хромато-масс-спектрометра):

1 – газовый хроматограф; 2 – сепаратор; 3 – система ввода: обеспечивает работу с газовым хроматографом или баллоном напуска с сепаратором или без него; 4 – прямой ввод пробы в источник ионов с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией; 5 – давление в области ионизации, измеряется отдельным, диафрагменным манометром химической ионизации; 6 – обогреваемый баллон напуска; 7 – источник ионов; 8 – масс-анализатор; 9 – детектор; 10 – давление в области источника ионов, измеряется отдельным ионизационным манометром; 11 – давление в области анализатора: измеряется отдельным ионизационным манометром; 12 – газы-реагенты; 13 – вакуумная система источника ионов; 14 – насос; 15 – вакуумная система масс-анализатора

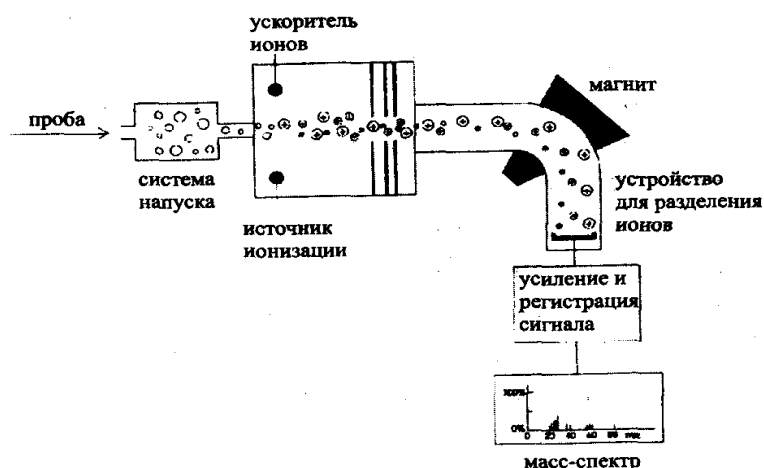


Рис. 3.88 Схема магнитного масс-спектрометрического детектора
 [рис. из «Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник., Т.1. М.: Техносфера, 2006. – 544 с.»]

Аналитический сигнал компонента в хроматографе с масс-спектрометрическим детектором регистрируется не в виде пика, а в виде масс-спектрограммы – зависимости «Интенсивность линий – m/z », где m – масса осколка молекулы, z – его заряд (рис.3.89).

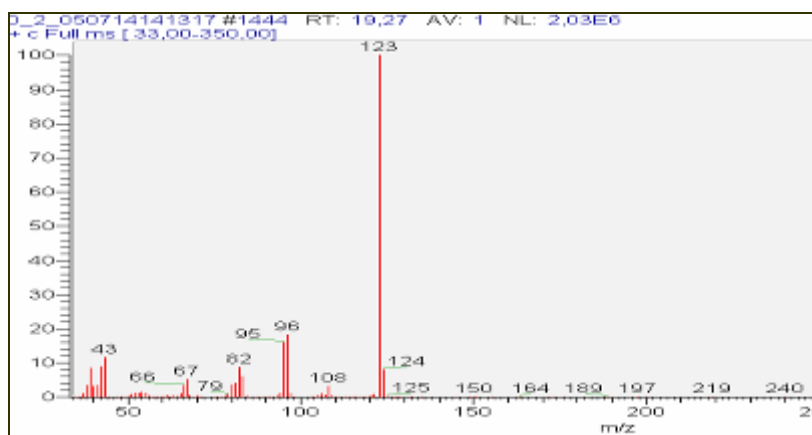


Рис 3.89. Масс-спектрограмма компонента с временем удерживания 19.28 мин и молярной массой 123

Таким образом, хроматография в ее аналитическом применении – это динамический способ разделения определяемых компонентов многокомпонентного вещества с их последующим их индивидуальным или групповым детектированием.

Качественный анализ

Время, соответствующее максимальному значению интенсивности аналитического сигнала компонента в виде пика, называют *временем удерживания компонента* (t_R), рис.3.90. Параметр «*время удерживания*» используют для идентификации химической природы определяемого компонента. Оказывается, если проводить измерения в одних и тех же условиях, то всегда можно зафиксировать аналитический сигнал одного и того же компонента в пробе одного и того же анализируемого ве-

щества через одно и тоже время после ввода пробы в хроматограф. Поэтому параметр «время удерживания» используют для идентификации химической природы компонента. Для этого хроматографируют вещество сравнения, содержащее идентифицируемый компонент, и пробу анализируемого вещества в одних и тех же условиях. Сравнивают хроматограммы по параметрам удерживания и форме пика. При их совпадении принимают решение о присутствии искомого компонента в пробе анализируемого вещества. Для целей идентификации могут быть использованы данные хроматографирования веществ сравнения, полученные ранее и помещенные в справочные хроматографические таблицы.

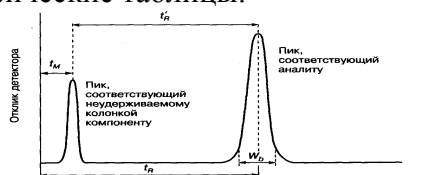


Рис. 3.90 Время удерживания – параметр удерживания, используемый для проведения качественного анализа в колоночной хроматографии

[рис. из «Кристиан Г. Аналитическая химия: учебник, Т. 2, М.: БИНОМ. Лаб-рия знаний, 2009. – 504 с.»]

Количественный анализ

В хроматографии значения высоты h или площади S_A хроматографического пика пропорциональны концентрации компонента в пробе вещества. Поэтому в количественном анализе используют значения высоты или площади хроматографического пика. Градуировочный график строят в координатах «Площадь пика, S_A , мм² (высота пика, h , мм) – содержание компонента $C(A)$ в градуировочных смесях вещества сравнения», рис.3.91.

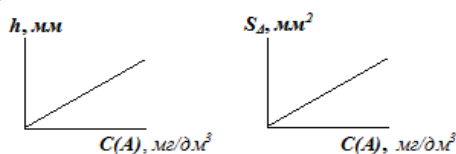


Рис.3.91 Типичные градуировочные графики в аналитической хроматографии

В хроматографии используют способы нахождения концентрации определяемого компонента в пробе анализируемого вещества по градуировочному графику (внешнему стандарту) или по внутреннему стандарту. Для построения градуировочного графика готовят стандартные газовые или жидкие градуировочные смеси, содержащие различное количество вещества определяемого компонента.

Количественный анализ с использованием внутреннего стандарта заключается в следующем. В пробу анализируемого вещества вводят известное количество вещества сравнения, не содержащего определяемый компонент. Хроматографируют полученную смесь и рассчитывают содержание i -го компонента по формуле:

$$C_i = K_i \cdot r \cdot C_{вн.ст} \cdot (S_i / S_{вн.ст}) \cdot 100, (\%)$$

где C_i – концентрация определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, %; K_i – поправочный коэффициент, который рассчитывают по стандартной бинарной смеси вещества сравнения внутреннего стандарта и вещества сравнения определяемого компонента; r – отношение массы вещества сравнения внутреннего стандарта к массе пробы анализируемого вещества; $C_{вн.ст}$ – концентрация вещества

сравнения, введенного в пробу анализируемого вещества; S – площади хроматографических пиков определяемого компонента и вещества сравнения внутреннего стандарта.

В качестве внутреннего стандарта вводят химически инертное, отсутствующее в пробе вещество, компонент которого, пригятый за внутренний стандарт, полностью отделяется от других определяемых компонентов пробы анализируемого вещества, однако время удерживания его соизмеримо с временами удерживания определяемых компонентов. Желательно, чтобы хроматографический пик компонента внутреннего стандарта был симметричным, а его концентрация $C_{вн.ст}$ была соизмерима с концентрацией определяемых компонентов. По физической сущности K_i , отражает количество компонента, соответствующее единице площади пика.

Достоверность результатов измерений определяется погрешностью отбора и ввода пробы анализируемого вещества в хроматограф, нелинейностью детектора, различной его чувствительностью к определяемым компонентам и способами обработки хроматографических сигналов. Хроматографы, настроенные на работу в оптимальных условиях, дают незначительный вклад в общую погрешность результатов анализа. Основным источником погрешности – это отбор и ввод пробы анализируемого вещества и измерение площади пика.

Таким образом, хроматограф позволяет с помощью одного устройства разделить многокомпонентное вещество на компоненты, идентифицировать их химическую природу и определить их содержание.

Метрологические характеристики

Диапазон определяемых содержаний. Хроматографические методы применяют для определения главных (99 – 10 %), сопутствующих ($10 - 10^{-2}$ %), следовых ($10^{-2} - 10^{-5}$ %) и микроследовых ($10^{-5} - 10^{-10}$ %) содержаний компонентов. При определении примесей в пределах $10^{-2} - 10^{-5}$ % СКО на серийных хроматографах вполне сопоставимы с таковыми для других методов.

Пределы обнаружения и определения. Хроматографические методы характеризуются низкими пределами обнаружения и определения. Если необходимо, то проводят концентрирование определяемых компонентов, используя жидкостно-жидкостную экстракцию в динамических условиях органическим растворителем при повышенных давлениях и температурах, либо экстракцию одной каплей органического растворителя в воде, либо экстракцию сверхгорячей водой под давлением (при высоких температурах увеличивается растворимость неполярных соединений в воде), либо твердофазную экстракцию (полнота извлечения микрокомпонентов близка к 100%, далее сорбционная трубка может использоваться как хроматографическая колонка). Для концентрирования легких примесей из растворов чаще всего применяют газовую экстракцию – выдувания и улавливания, и мембранную экстракцию в потоке.

Воспроизводимость анализа. На лучших типах хроматографов случайная составляющая погрешности (по величине СКО) параметров удерживания на капиллярных колонках достигает рекордных значений – 0.1 и даже 0.01 %. На рядовых хроматографах СКО параметров удерживания, высот и площадей пиков обычно нормируется в пределах 1 – 7 %. При определении микропримесей эти величины возрастают.

Возможности хроматографических методов в химическом анализе вещества геологических объектов

Различные варианты аналитической хроматографии позволяют проводить не только качественный и количественный молекулярный и структурно-групповой анализы органического вещества, но и качественный и количественный функциональный анализ неорганического вещества, качественный и количественный элементный анализ органического, металлоорганического и летучего неорганического многокомпонентного вещества из одной навески. Можно анализировать пробы вещества природного и искусственного происхождения в газообразном (ГХ) или жидком (ГХ, ВЭЖХ, ИХ) агрегатном состоянии. Такими возможностями не обладают никакие другие методы химического анализа.

Проводят определение сопутствующих, следовых и микроследовых компонентов. В молекулярном анализе многокомпонентных органических веществ с низким содержанием определяемых компонентов на уровне *ppm* (10^{-4} %) и *ppb* (10^{-6} %) у хроматографических методов нет альтернативы.

Время разделения, обнаружения, идентификации и определения десятков и иногда сотни соединений чаще всего составляет 5 – 30 *мин*. В пересчете на один компонент анализ проводится за нескольких минут. Кроме того, так как одновременно определяется 20 – 100 компонентов за один ввод пробы вещества в хроматограф, то цена химического анализа в расчете на один компонент получится довольно низкой.

Хроматографический анализ легко автоматизируется, начиная от ввода пробы до получения и хранения аналитической информации. При этом можно одновременно проводить как идентификацию компонентов сложного вещества, так и их количественное определение.

Газы, летучие соединения и соединения с температурой кипения ниже 500 °С, хорошо определяются с помощью ГХ; высокомолекулярные соединения – методом ВЭЖХ.

Хроматографические методы широко применяются в газовой и нефтяной геологии. Их используют для определения химического состава вещества природных и попутных нефтяных газов, газовых конденсатов, тяжелых фракций нефтей, асфальтенов и даже сырых нефтей. В нефтях и нефтепродуктах оценивают экологические характеристики, в частности, определяют содержание в них бензола, полиядерных ароматических соединений, общей серы и общего азота, тяжелых металлов. Высокоэффективный жидкостный хроматограф позволяет легко разделять за 30 *мин* сырую нефть на четыре основные фракции – асфальтены, насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и полярные соединения. После группового разделения возможно последовательное разделение насыщенных, ароматических и полярных фракций на индивидуальные компоненты. Групповое разделение (на парафины, нафтены и ароматические соединения) проводят на колонках с цеолитами 13X, а последовательное разделение – на капиллярных колонках. В настоящее время на высокоэффективных капиллярных колонках можно полностью покомпонентно разделять бензиновые фракции (200 – 1000 компонентов из одной пробы вещества). Подобные анализы невозможно выполнить никаким другим методом.

С ростом цены на газ возросли требования, предъявляемые к надежности результатов анализа природного газа, что необходимо для осуществления взаиморасчетов между добывающими, транспортирующими и потребляющими предприятиями. Для более точного определения углеводородного состава природного и попут-

ного газов, газовых конденсатов и сжиженного газа разработан приём многомерной газовой хроматографии. Он заключается в том, что смесь компонентов с близкими сорбционными свойствами, неразделённая на первой хроматографической колонке, выделяется из потока газа-носителя после первого детектора и отправляется для разделения на другую колонку с другим сорбентом. Далее эта смесь детектируется либо тем же, либо другим детектором. Методы анализа вещества природных газов и разных фракций нефтепродуктов регламентируются Российскими стандартами (ГОСТ). Анализы проводятся на всех этапах: в процессах геологоразведки газоносных и нефтеносных районов, добычи газа и нефти, транспортировки; на разных стадиях технологической переработки и при контроле готовой продукции.

Хроматографические методы химического анализа широко используются также для контроля загрязнений окружающей природной среды (донных отложений, почвы, поверхностной воды, атмосферного воздуха), в том числе углеводородами.

Например, используя газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором можно в принципе определять до 50000 летучих термически устойчивых органических соединений (молекулярный анализ) – загрязнителей атмосферного воздуха, почвы, водоемов или полициклических ароматических углеводородов в природных водах. Идентификация компонентов анализируемого вещества по масс-спектрам осуществляется сравнением полного масс-спектра анализируемого вещества или отдельных линий с масс-спектрами, имеющимися в электронной библиотеке NIST (176460 спектров). В случае маловероятных совпадений можно получить хоть какую-нибудь информацию о веществе – о предположительной молекулярной массе компонентов, о структурных фрагментах или функциональных группах.

Летучие нефтепродукты (структурно-групповой анализ и молекулярный анализ) – распространенные загрязнители воды и почвы, определяют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Ароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, определяют в атмосферном воздухе с помощью газового хроматографа с фотоионизационным детектором.

Термически неустойчивые нелетучие органические соединения (молекулярный анализ), которые не могут быть проанализированы с помощью газового хроматографа, могут быть определены методом ВЭЖХ с помощью жидкостного хроматографа с различными детекторами. Например, самые опасные загрязнители окружающей среды – полициклические ароматические углеводороды, полихлорбифенилы, диоксины, фталаты, полиамины (молекулярный анализ) и др., обнаруживают и определяют в воде, воздухе и почве, главным образом, на жидкостных хроматографах с УФ-детектором на диодной матрице или с флуоресцентным детектором.

Жидкостный хроматограф с атомно-эмиссионным детектором позволяет определять на уровне ПДК токсичные тяжелые металлы, такие как олово, свинец, ртуть (элементный анализ) в природных водах, почвах, донных отложениях.

Метод ионной жидкостной хроматографии используется для определения основных анионов (функциональный анализ) на уровне 10^{-4} – 10^{-5} % и токсичных тяжелых металлов (элементный анализ) в воде и почве. Вредные газы в атмосфере – NO_2 , SO_2 , SO_3 , HCl , HF , Cl_2 , NH_3 (молекулярный анализ) и др. – определяют с использованием ионной хроматографии. Для этих целей используют жидкостный хроматограф с кондуктометрическим детектором, компоненты разделяют на хроматографической колонке, заполненной ионообменной смолой.

3.5 Фазовый (молекулярный) анализ вещества горных пород и руд

3.5.1 Понятие о химическом фазовом анализе

Руда представляет собой сложное многокомпонентное природное неорганическое вещество, в которое входит одно или несколько соединений металла, определяющее её название (медная, свинцовая, железная и т. д.) и химические соединения, из которых состоит многокомпонентное природное неорганическое вещество горной породы. Например, вещество медных руд содержит различные сернистые и кислородные соединения меди, карбонат кальция, гидроксиды алюминия и другие химические соединения. Вещество более сложных полиметаллических руд состоит из сульфатов цинка, меди, свинца и сульфатов других металлов и химических соединений горной породы. Содержание соединений меди в веществе медной руды может составлять %-ты, содержание соединений меди в веществе полиметаллической руды – сотые доли %.

Элементный анализ позволяет установить, какие элементы присутствуют и сколько их в пробе анализируемого вещества, но не даёт информации, из каких химических соединений (молекул) оно состоит. Согласно классификации видов анализа по структурным образованиям такой вид анализа называется молекулярным.

Молекулярный анализ пробы твёрдого органического вещества природного происхождения можно выполнить, используя метод жидкостной хроматографии и ИК-спектromетрии. Методы, позволяющие выполнить молекулярный анализ пробы твёрдого неорганического многокомпонентного вещества природного происхождения, отсутствуют.

Молекулярный анализ проб неорганического вещества может быть выполнен методом ИК-спектromетрии в области «отпечатков пальцев» для длин волн ИК-диапазона более 10 мкм, только в том случае, если это вещество однородно по химическому составу и чистое, то есть содержание в нём примесей не превышает 5 %.

Исторически сложилось так, что молекулярный анализ проб твёрдого неорганического вещества геологических объектов геологи относят к фазовому анализу.

Одна часть геологов под фазовым анализом понимает определение форм нахождения элементов в минералах, рудах и горных породах [Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химии, 1975. 280 с.]. В таком случае фазовый анализ представляет собой совокупность элементного (например, вкрапления частичек самородной серы), функционального (определение только степени окисления элементов или разновидности ионов – S^{2-} , SO_4^{2-}) и молекулярного анализа (определение химического соединения – FeS , $CaSO_4$).

Другая часть геологов к фазовому анализу относит определение распределения фаз (макрочастиц твёрдого тела, состоящих из однородных химических природных соединений) по объёму твёрдого вещества, характеризующее так называемую химическую гетерогенность, т. е. неоднородность по химическому составу, твёрдых тел. Эта задача относится к структурному уровню организации твёрдого природного неорганического вещества.

В геологической литературе можно встретить такие термины, как вещественный, рациональный, композиционный, локально-распределительный анализ. Лишь из дальнейшего текста можно понять, что речь идёт о фазовом анализе пробы вещества. Такую терминологию можно отнести к узко-профессиональной, мало понятной другим специалистам. Обилие названий – следствие исторического процесса

становления фазового анализа в горно-обогащительном и металлургическом производстве.

К фазовому анализу могут относиться задачи изучения пространственной структуры, дислокаций, напряжений в твёрдом теле и др. Но это уже предмет физического анализа твёрдого тела. Такие задачи решают с помощью различных микронзондовых методов, оже-спектрометрии и т. д.

Согласно геологическому толковому словарю, фазовый анализ – это определение химической природы и количества компонентов (индивидуальных химических соединений), входящих в исследуемую *механическую смесь*. Вероятно, авторы определения имеют в виду, что горная порода, руда или минерал представляет собой механическую смесь индивидуальных химических соединений, что неверно, так как внутри фазы химические соединения соединены между собой химическими связями, характерными для твердого тела, а фазы между собой соединены межмолекулярными химическими связями.

Авторы данного учебного пособия придерживаются следующего определения понятия «фаза» и «фазовый анализ» в химическом анализе проб вещества геологических объектов.

Понятие фаза применительно к твёрдому веществу породы или руды означает часть вещества, однородную по химическому составу и по пространственной структуре, следовательно, одинаковую по агрегатному состоянию, физическим и химическим свойствам, отграниченную от других частей поверхностью раздела. Поверхности раздела фаз соединены между собой межмолекулярными химическими или физическими связями.

Согласно определению понятия «минерал», фазовый состав твёрдого вещества руды, породы – это его минеральный состав. Однородность по химическому составу и по пространственной структуре выражается в том, что каждый кусочек минерала обладает теми же свойствами, что и весь минерал. Минерал – не просто химическое вещество, но и физическое тело определенной формы, размеров и т. д. Минералы характеризуются многообразием несовершенных форм. Мир минералов построен из индивидов и их «коллективов» – минеральных агрегатов.

Незначительная часть минералов представляет собой неорганическое вещество, состоящее из одних и тех же элементов. Их называют самородными. Таковы самородные металлы – золото, платина, серебро, ртуть, медь и самородные металлоиды – сера, углерод. Вещество других минералов в химическом отношении представляет оксиды одного или нескольких элементов. Вещество абсолютного большинства минералов представляют собой простые и сложные соли различных кислот – кремневых, серной, угольной, фосфорной, хромовой и др. и изоморфные смеси.

Фазовый анализ – это определение химического состава отдельной фазы в твердом гетерогенном неорганическом веществе природного происхождения и определение количества этих фаз. Объектом фазового анализа всегда является твердое вещество, в том числе вещество горной породы или руды, представляющее собой механическую и/или физико-химическую смесь минералов. Последнее означает, что минералы между собой связаны межмолекулярными силами.

Смысл фазового анализа показан на примере анализа пробы вещества ильменит-магнетитовой руды. Железные руды не являются мономинеральными образованиями, а представляют собой смесь разнородных минералов – рудообразующих (магнетит, титаномагнетит и др.) и пустой породы (минералов, не содержащих железа). На рис. 3.92. представлены фотографии ильменит-магнетитовой руды кон-

кретного месторождения и составляющих её минералов. Минералы представлены в виде различных минеральных агрегатов, как с одинаковым, так и с разным химическим составом. Представители одного минерального вида могут выглядеть по-разному. Видно, что кусок любого минерального агрегата состоит из разного размера, разной конфигурации и цвета макрозерен. В одних минералах зерна сильно различаются по цвету, форме и размеру, в других, в основном, только по цвету, в третьих – только по размеру, в четвертых – только по форме.

Результат фазового анализа данной пробы вещества ильменит-магнетитовой руды заключается в том, что в пробе вещества идентифицированы такие минералы, как магнетит, лабродор, гиперстен, ильменит, халькопирит, пирротин, плеонаст и определено их массовое содержание в %. Используя значения содержания минералов и зная их основной химический состав, принимают, что такие химические соединения, как $FeFe_2O_4$ составляют в пробе анализируемого вещества ильменит-магнетитовой руды 34 %, $(SiAl)O_4$ – 31 %, $(Fe,Mn)_2[Si_2O_6]$ – 23 %, $FeTiO_3$ – 11 %, $CuFeS_2$, $Fe_{1-x}Sn$ и $MgAl_2O_4$ в сумме составляют 1%. Таким образом, будет проведен, в сущности, молекулярный анализ твёрдого вещества руды.



Ильменит-титано-магнетитовая руда
(месторождение Ельцеозеро)

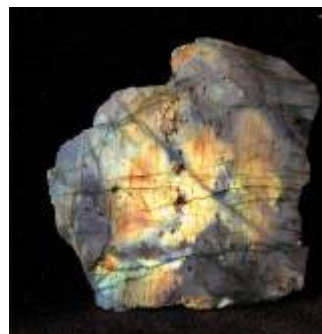


Магнетитовая руда

Магнетит, окислы железа (II) и (III), $FeFe_2O_4$, $(FeO Fe_2O_3)$; 34 %



Лабрадор, $(SiAl)O_4$, 31 %



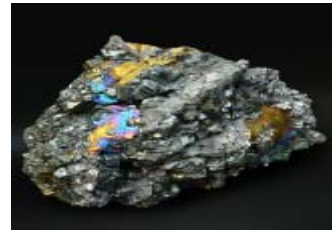
Гиперстен, $(Fe, Mn)_2[Si_2O_6]$, 23 %



Ильменит, $FeTiO_3$, титановая руда, 11 %



Халькопирит, (медный колчедан), сульфид железа и меди $CuFeS_2$, < 1%



Пирротин, $Fe_{1-x}Sn$, < 1%



Плеонаст, алюминат магния $MgAl_2O_4$, < 1%



Рис. 3.92. Ильменит-магнетитовая руда и составляющие её минералы

Различают частичный и полный фазовый анализ пробы вещества руды или породы. При частичном фазовом анализе определяют макроминеральные формы нахождения одного элемента (фазы) и количество одной или нескольких его макроминеральных форм (фаз) в пробе анализируемого вещества. Например, в оловянных рудах элемент *Sn* может находиться в виде минералов касситерита (SnO_2), станина (Cu_2FeSnS_4), гидростаната, варламовита ($FeSn(O,OH)_2$). В этом случае селективно выделяют эти минералы (4 фазы) и оценивают их содержание, не анализируя сопутствующие, не содержащие олово минералы. Задачи частичного фазового анализа могут быть еще более узкими: определяют содержания одного конкретного минерала, например, кварца (1 фаза) по содержанию SiO_2 , в веществе породы, рудничной пыли и других объектов анализа. Полный фазовый анализ – это определение фазового состава вещества горных пород и руд, т. е. определение всех макро- и микроминеральных форм нахождения элементов с количественной оценкой их содержания.

подавляющее большинство минералов, составляющих земную кору, находится в кристаллическом состоянии. Кристаллические структуры характеризуются гораздо большей определенностью химического состава, чем аморфные. Следовательно, результаты фазового анализа по содержанию химических соединений в пробе анализируемого вещества горной породы или руды с кристаллической структурой будут более достоверными. Это связано с тем, что в фазовом анализе определяют, в первую очередь, видообразующие минерал элементы.

Фазовый анализ проб твёрдого вещества горных пород и руд может быть выполнен химическими и физическими методами. Фазы, если необходимо, могут быть предварительно выделены или разделены химическим или физическим способом.

3.5.2 Химические методы разделения и выделения фаз в фазовом анализе

Некоторые методы, применяемые в фазовом анализе проб вещества горных пород и руд, требуют перевода твёрдого вещества в растворенное состояние и разделения фаз. Такие операции выполняют на стадии фазового анализа – подготовке пробы анализируемого вещества к измерениям (см. тему 4.1).

Химические методы разделения и выделения фаз на стадии подготовки пробы к измерениям аналитического сигнала в фазовом анализе основаны на применении селективных растворителей, которые обладают избирательной способностью растворять одни компоненты вещества природных объектов, другие же компоненты остаются в твёрдофазном состоянии, либо растворяются с намного меньшей скоростью. Этим достигается отделение одной фазы (или нескольких фаз) твёрдого природного вещества от других. При взаимодействии реагента растворителя с анализируемым веществом протекает гетерогенная реакция между компонентами, находящимися в минерале в твердом агрегатном состоянии и компонентом, находящимся в жидком состоянии в растворе. При этом взаимодействии все компоненты минерала могут перейти в раствор (растворение) или может образоваться новая твердая фаза (выщелачивание). Использование растворителя будет правильным только в том случае, если в новой твердой фазе остается не определяемая в данном случае часть минерала.

Избирательное химическое растворение проводят с помощью растворов кислот, щелочей, солей, окислительно-восстановительных или комплексообразующих реагентов. Выбор селективных растворителей для растворения вещества различных

минералов основан на учении об ионных равновесиях в растворах при протекании реакций осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления и физико-химическими характеристиками соединений, такими как произведение растворимости, константа нестойкости, окислительно-восстановительный потенциал.

Время и полнота растворения и выщелачивания вещества минералов с помощью селективных растворителей зависит от структуры и химического состава растворяемого вещества минерала, характера химических связей в его кристаллической решетке (*Приложение 2*). Скорость растворения зависит от дисперсности химических фаз, наличием изоморфных примесей, которые понижают или повышают растворимость, различной степенью гидратации растворяемых компонентов, а также от целого комплекса физико-химических свойств растворителя. Влияют также степень измельчения горной породы, руды или минерала, температура, скорость перемешивания смеси, длительность обработки пробы твёрдого вещества растворителем, соотношение между массой твёрдого вещества и массой растворителя, присутствие сопутствующих компонентов.

Очень часто свойства минералов, имеющих одинаковый химический состав, но взятых из различных месторождений, отличаются. Поэтому в анализе проб конкретного вещества растворимость химических фаз определяется условиями опыта.

Растворимые в данном растворителе соединения затем могут быть далее идентифицированы и определено их содержание химическими или физическими методами или их совокупностью. Химические методы позволяют определять содержание минеральной фазы от тысячных долей до целых процентов, физические – от долей до целых процентов.

3.5.3 Физические методы фазового анализа

В фазовом анализе проб вещества геологических объектов используют оптические, термические, спектрометрические и рентгено-дифракционные методы анализа.

3.5.3.1 Оптические методы

Метод оптической микроскопии позволяет проводить фазовый анализ с помощью оптического микроскопа. Оценка содержания каждой макроминеральной фазы в пробе анализируемого вещества осуществляется сканированием светового луча по площади специально подготовленного для анализа вещества руды или минерала. Необходимым условием является стабильность оптических свойств (цвет, поглощение, отражение) каждой определяемой фазы, достаточная контрастность их относительно друг друга, размеры фаз должны быть больше $1 - 0,5 \text{ мкм}$.

Для оценки содержания в пробе вещества руды или горной породы минералов, обладающих нелинейными оптическими свойствами, т. е. минералов, кристаллическая структура которых не имеет центра симметрии, используют *лазерный метод*. В основе этого метода лежит способность минералов с нелинейными оптическими свойствами генерировать 2-ю гармонику лазерного излучения, т. е. излучения с удвоенной частотой. Интенсивность генерированной 2-й гармоники определяется содержанием нецентросимметричного минерала в пробе вещества руды или породы, что и используется при количественном фазовом анализе. К минералам, обладающим нелинейными оптическими свойствами, относят кварц, нефелин, турмалин, сфалерит, вюртцит, киноварь, и другие более редкие минеральные виды – всего

около 260. Если в пробе содержится несколько нецентросимметричных минералов, то интенсивность второй гармоники дает информацию об их суммарном содержании. Однако в веществе породы чаще преобладает один нецентросимметричный минерал, например кварц или нефелин, которые могут быть определены с высокой достоверностью при массовом опробовании вещества различных горных пород.

3.5.3.2 Термические методы

Фазовый анализ тонкодисперсного многокомпонентного вещества горных пород, прежде всего осадочных, содержащих органические вещества, поверхностно измененных, содержащих различные силикаты и гидроокислы, без разделения их на минеральные фазы, можно выполнить *термическим методом*.

В основе термического метода лежит эффект термоактивности большей части минералов (более 900 минеральных видов). Термоактивные минералы при нагревании сопровождаются перестройкой и разрушением кристаллической структуры минерального вещества, плавлением, кипением, испарением, сублимацией, реакциями химического взаимодействия (диссоциации, дегидратации, разложения, окисления, восстановления и др.) с потерей массы. Все эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла при определенной температуре нагрева пробы анализируемого вещества.

Разность температур между параллельно нагреваемым термопассивным веществом – эталоном и анализируемым веществом регистрируются с помощью приборов дериватографов в форме кривых ДТА – кривой дифференциального термического анализа, на которой отражаются как эффекты поглощения тепла (эндо-эффект), так и эффекты выделения тепла (экзо-эффект) в зависимости от времени нагрева пробы. Кривые ДТА индивидуальны для каждого термоактивного минерала, что позволяет использовать их для идентификации фазы при проведении качественного фазового анализа пробы вещества руды или породы в координатах «температура – время» или «температура – потеря массы». Если превращения в образце отсутствуют, то разность температур между анализируемым веществом и термически инертным эталонным веществом равна нулю, а термограмма имеет вид прямой, совпадающей с нулевой линией, параллельной оси абсцисс.

Количественное определение содержания термоактивных фаз в пробе вещества горной породы или руды осуществляют термогравиметрическим методом с помощью дериватографа, который измеряет потерю массы пробы вещества при ее нагревании, рис.3.93.



Рис. 3.93. Дериватограф Diamond TG\DTA («Perkin Elmer», США, 2006г.)

Потери массы регистрируют в форме кривых ТГ или ДТГ (термогравиметрия или дифференциальная термогравиметрия), последняя дает потерю массы в сравнении с термопассивным эталоном, рис. 3.94.

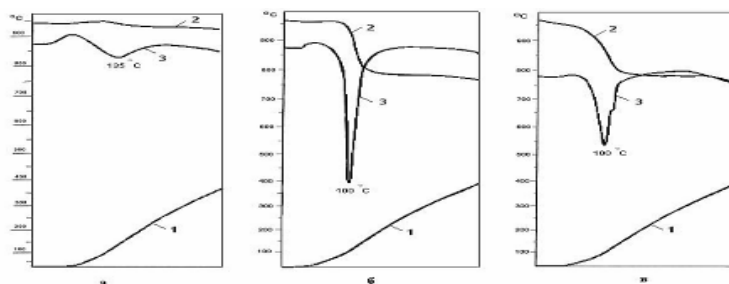


Рис. 3.94. Фрагмент дериватограммы угля в области влагоудаления:
а, б, в – пробы угля;

1- градуировочная температурная кривая; 2 – термогравиметрическая (ТГ) кривая;

3 – дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ) кривая.

[<http://uk.wikipedia.org/wiki/Файл:Дериватограмми.JPG>]

Термический метод используется для качественного фазового анализа глин, карбонатных пород, железных, медных и урановых руд, цеолитов; вулканических стёкол; серпентинов; хлоритов; тальцитов; гидро-тальцитов; амфиболов; эпидотов; слюдистых и глинистых минералов. Количественный фазовый анализ проб вещества горных пород и руд термическим методом проводится для определения в них кварца, кристобалита, пирита, граната, гипса, алунита, слюд, через содержание которых определяется молекулярный состав вещества этих объектов.

Для идентификации и определения содержания в пробе анализируемого вещества горной породы или руды сильномагнитных (ферро- и ферримангнитных) минералов используется *термомагнитометрический метод*, основанный на измерении естественных магнитных свойств некоторых минералов. Термомагнитным методом определяют минералы железа: простые и сложные окислы (вюстит, магнетит и члены его изоморфных рядов – магномагнетиты, титаномагнетиты, франклиниты, яacobсит, треворит, хромит), минералы серии гематит – ильменит, гидроокислы – гетит, гидрогомаит, лепидокрокит и др., сульфиды (пирротин, кубанит), карбонаты (сидерит). Объектами анализа могут быть как кристаллические, так и высокодисперсные, вплоть до аморфных, минералы.

Идентификация магнитной фазы основана на анализе превращений, претерпеваемых минералом при нагревании. В минерале при нагревании происходят структурные преобразования в строении твердого тела, потеря магнитных свойств при температуре Кюри (магнетит, пирротин и др.) или изменение упругих свойств при температуре Морины, равной 260 K (гематит).

Количественный анализ основан на измерении намагниченности пробы вещества, пропорциональной содержанию в ней магнитных минералов. Влияние парамагнитных минералов на суммарную намагниченность пробы незначительно.

Анализ проводят с помощью вибрационного магнитометра, предел определения которого 0,1 – 1%, воспроизводимость результатов анализа составляет $\pm 2\%$.

3.5.3.3 Спектрометрические методы

Ядерная гамма-резонансная спектрометрия (ЯГР), или, как ее чаще называют, мёссбауэровская спектрометрия, относится к ядерно-физическим спектрометрическим методам анализа. Эффект Мёссбауэра, открытый в 1958 г., заключается в резонансном поглощении и испускании ядрами связанных атомов в твёрдом теле квантов монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником, без потери части энергии на отдачу ядра. Последнее означает, что поглощение γ -кванта ядром атома происходит без расхода части энергии на отдачу ядра, излучающего или поглощающего гамма-квант. Это возможно, когда ядро закреплено в кристаллической решетке, в этом случае появляется возможность восприятия импульса отдачи всей решеткой, а не отдельным ядром. Благодаря сильному взаимодействию атомов в твёрдых телах энергия отдачи превращается в энергию колебаний кристаллической решётки. При этом внутренняя энергия решетки твердого тела не изменяется (не происходит возбуждения фононов). Это явление названо эффектом Мёссбауэра. Эффект Мёссбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями естественной ширины. В физике такие эффекты относятся к области сверхтонких взаимодействий.

Известно, что с изменением структуры твёрдого тела изменяется и энергетическое состояние ядер атомов (ионов) в узлах решетки, которая зависит от его химического окружения. Энергия этих состояний соответствует по частотам переходам в γ -области шкалы электромагнитных волн. ЯГР-спектр строго индивидуален для ядер конкретных атомов и ионов в конкретных химических соединениях, образующих индивидуальную структуру твёрдого тела. Вид ЯГР-спектра пробы твёрдого вещества определяется валентностью иона, характером его химических связей, координацией его в решетке твердого тела, степенью совершенства последней, проявлением изоморфизма и наличием воды. ЯГР-спектры позволяют проводить идентификацию макроминеральной фазы.

В абсорбционной мёссбауэровской спектрометрии вещество-поглотитель облучается гамма-квантами, излучаемыми возбуждённым железом-57 (^{57}Fe), иридием-191 (^{191}Ir) или другим мёссбауэровским изотопом. За веществом-поглотителем располагается детектор, с помощью которого измеряется коэффициент поглощения им γ -квантов. Вещество-поглотитель должно содержать такие же ядра (^{57}Fe , ^{191}Ir и т.д.). Возбуждённые ядра в источнике создаются при распаде соответствующего радиоактивного изотопа (например, ^{57}Co , превращающегося в возбуждённое состояние ^{57}Fe). Импульс отдачи ядра воспринимается кристаллической решеткой вещества-поглотителя и источника (т.е. макроскопическими объектами).

ЯГР-спектр регистрируют мёссбауэровским спектрометром, рис.3.95, который измеряет зависимость коэффициента резонансного поглощения от относительной скорости перемещения излучателя и/или вещества-поглотителя, (скоростной спектр, используется эффект Доплера), рис.3.96.



Рис.3.95. Мёссбауэровский спектрометр SM 1101

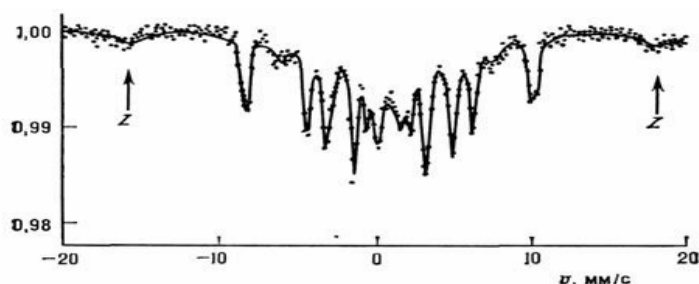


Рис. 3.96. Мёссбауэровский спектр ^{57}Fe в монокристалле $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при $T = 4,2 \text{ K}$ в поле $H = 110 \text{ Э}$.

Известно 73 изотопа сорок одного элемента (самым лёгким среди них является ^{40}K , самым тяжёлым – ^{243}At), для ядер которых характерно резонансное поглощение γ -квантов, однако на практике метод используется, в основном, для идентификации в пробе вещества горных пород и руд ядер изотопов железа ^{57}Fe и олова ^{119}Sn и количественной оценки фаз, содержащих железо и олово. Однако нет принципиальных трудностей для применения этого метода к фазовому анализу природных соединений золота, редкоземельных элементов, актиноидов и других элементов.

Мёссбауэровская спектрометрия – это экспрессный неразрушающий метод химического анализа, обладающий абсолютной избирательностью: при выбранном радионуклиде в источнике излучения в веществе-поглотителе определяется химическое соединение только этого нуклида. ЯГР-спектры, измеренные для нескольких тысяч индивидуальных соединений, сведены в базы данных, которые используют для расшифровки спектров при выполнении фазового анализа сложных природных многокомпонентных веществ путём применения соответствующего программного обеспечения ЭВМ.

По виду ЯГР-спектра железа выявляют окислы железа (гематит, магнетит, ильменит, гетит), карбонаты железа (анкерит, сидерит), сульфиды и силикаты железа в веществе горных пород и руд. Путём измерения площади характерных спектральных линий, которые пропорциональны содержанию соответствующих фаз и принимая постоянным содержание железа в той или иной Fe-содержащей фазе, из градуировочного графика находят содержание каждой фазы по содержанию железа. Воспроизводимость определения железа в смеси Fe-содержащих фаз составляет в среднем 1%. Время получения спектра 40 – 50 мин. Навеску (от 100 мг до 2 г) измельчают до 200 – 300 меш. Созданы приборы для массового определения фазового состава железосодержащих руд.

Разработаны и внедрены в промышленность портативные приборы для экспрессного (в течение нескольких минут) неразрушающего определения содержания касситерита по ЯГР-спектру изотопа ^{119}Sn , в пробах вещества в условиях поиска и оконтуривания месторождения олова, в условиях его естественного залегания и на обогатительных фабриках. Масса приборов не превышает 5 кг, предел определения – тысячные доли массового процента SnO_2 .

Метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасное излучение, длина волны которого определяется диапазоном от 0,74 до 2000 мкм, при прохождении через вещество рассеивается им, отражается и поглощается. Каждое твёрдое вещество – кристаллическое или аморфное – даёт свой спектр поглощения или спектр отражения инфракрасного излучения. ИК-спектр представляет собой непрерывную кривую зависимости интенсивности поглощения ИК-излучения от длины волны в виде набора полос поглощения разной формы и высоты.

ИК-спектр становится строго индивидуальным в области менее 7 мкм (область «отпечатков пальцев»), где происходит перекрывание области энергий скелетных валентных и деформационных колебаний в молекуле. Эта область используется для идентификации чистых веществ, содержание примесей в которых менее 5 %. Идентификация минерала осуществляется путём сравнения ИК-спектра анализируемого вещества минерала с ИК-спектром вещества сравнения минерала – эталона. ИК-спектры минералов – эталонов приведены в атласах, например, в [Farmer V.C. The infrared Spectra of Mineral. – London, Min. Soc, 1974, 41].

ИК-спектр смеси минеральных фаз (горная порода, руда) является суммарным. Кроме того, в ИК-спектре твёрдого тела появляются дополнительные полосы поглощения, число которых и положение по оси длин волн зависит от размеров и формы частиц твёрдого вещества, его пространственного строения. Поэтому для идентификации фаз (минералов) в горных породах и рудах этот метод мало пригоден.

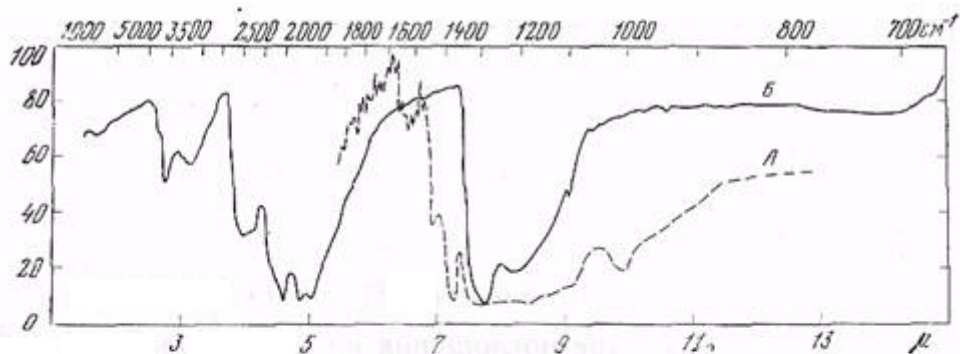
На рис. 3.97 представлен для наглядности ИК-спектры алмаза разных разновидностей. Очевидно, что для смеси этих разновидностей ИК-спектр будет мало информативным.

Количественный фазовый анализ проб вещества горных пород и руд методом инфракрасной спектроскопии основан на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

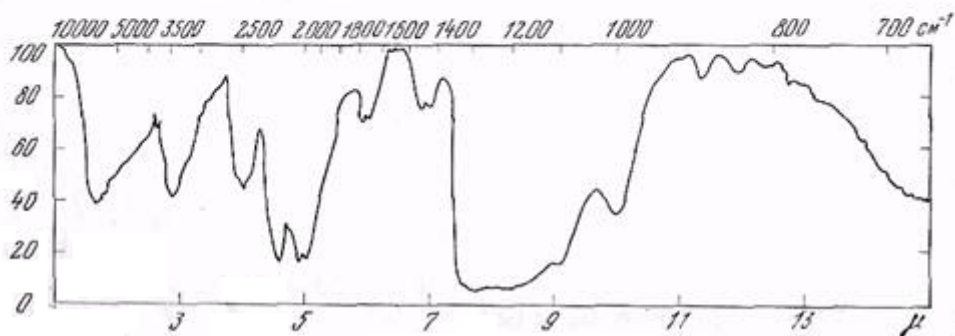
$$\lg(I_0/I)_\lambda = A_\lambda = k_\lambda C(\Phi_i) l,$$

где I_0 – интенсивность падающего на кювету с анализируемым веществом ИК-излучения с определённой длиной волны λ ; I – интенсивность ИК-излучения с длиной волны λ , прошедшего через кювету с анализируемым веществом; A_λ – оптическая плотность, характеризующая поглощение ИК-излучения с длиной волны λ анализируемым веществом; k_λ – коэффициент поглощения, зависящий от химической природы анализируемого вещества, его пространственной структуры и других свойств, кроме содержания определяемого компонента; единица измерения, согласно приведенной зависимости – $1/(\% \text{ мм})$. $C(\Phi_i)$ – содержание i -ой фазы в пробе анализируемого вещества, %; l – толщина поглощающего слоя анализируемого вещества, мм, мкм;

Обычно длину волны λ выбирают в максимуме той полосы поглощения i -ой фазы, которая не перекрывается с полосами поглощения других фаз.



Спектры поглощения в ИК-области желтого кристалла алмаза первой разновидности (А) и янтарно-желтого кубического кристалла второй разновидности (Б)



Спектры поглощения в ИК-области кристалла алмаза третьей разновидности

Рис. 3.97 ИК-спектры алмаза разных разновидностей

Количественный фазовый анализ методом ИК-спектроскопии возможен для определения содержания одной – двух конкретных фаз, если в ИК-спектрах этих фаз имеются области индивидуального поглощения. Содержание фазы (химического соединения) находят, как в любом физическом методе, из градуировочного графика. Метод пригоден для определения содержания главных компонентов, содержание которых составляет более 5 %.

ИК-спектр измеряют с помощью ИК-спектрометра. Для анализа требуется навеска твёрдого вещества порядка 5 – 15 мг. Проба вещества может быть приготовлена в виде шлифа, суспензии высокодисперсного порошка с вазелиновым маслом или высокодисперсного порошка, запрессованного в таблетку с наполнителем из бромистого калия.

Метод инфракрасной спектроскопии может быть использован для фазового анализа твердого вещества с любой пространственной структурой.

3.5.3.4 Дифрактометрические методы. Рентгеновская дифрактометрия

Явление взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллом можно охарактеризовать как эффекты отражения этих лучей атомными плоскостями кристалла и интерференцию лучей (отраженные лучи, взаимодействуя, либо ослабевают, либо усиливают друг друга). Интерференция рентгеновских лучей, рассеянных электронами атома, подчиняется формуле Вульфа-Брэгга и отражает картину внутреннего строения минерального вещества. При воздействии электромагнитных волн, падающих на кристалл, благодаря интерференции волн, возникает лишь ограниченное число дифракционных лучей, направление

которых в пространстве определяется параметрами кристаллической решетки исследуемого минерала и её ориентировкой относительно направления падающих лучей, а также зависит от спектрального состава воздействующего излучения.

Метод рентгеновской дифрактометрии основан на явлении дифракции рентгеновских лучей с длиной волны $0,1 \text{ нм}$ на кристаллах. Поскольку каждая фаза поликристаллического вещества имеет строго индивидуальную кристаллическую решетку с характерным набором расстояний d между параллельными кристаллографическими плоскостями, рентгеновские лучи отражаются от кристаллографических плоскостей с образованием дифракционной картины с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов θ (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) и относительных интенсивностей дифракционных отражений, согласно уравнению Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны, Å ; d – межплоскостное расстояние кристалла, Å ; θ – угол падения рентгеновских лучей;

Дифракционные картины получают с помощью прибора – рентгеновского дифрактометра, который содержит источник излучения (на рис. 3.98 слева), гониометр (на рис. 3.98 в центре), детектор рентгеновского излучения (на рис. 3.98 справа), с соответствующим измерительно-управляющим устройством.



Рис. 3.98 Основные блоки рентгеновского дифрактометра D8 FOCUS для качественного и количественного фазового анализа методом порошковой дифрактометрии

Источник излучения – рентгеновский аппарат с рентгеновской трубкой. Характеристическое излучение рентгеновской трубки одной длины волны (обычно используют линии К-серии излучения, как наиболее интенсивные, антикатодов из *Cu*, *Mo*, *Fe*, *Co*), выделяют с помощью специальной рентгеновской оптики и фокусируют на анализируемом веществе. Анализируемое вещество крепится на устройстве, называемом гониометром. Движущийся гониометр служит для установки (с точностью ок. 1 – 3 угловых секунд) анализируемого вещества и детектора в нужное для получения дифракционной картины положение. Важной составляющей частью современного дифрактометра является детектор. В качестве детекторов в различных типах дифрактометров применяют точечные детекторы – сцинтилляционный счетчик рентгеновских лучей, энергодисперсионный детектор Sol-X, высокоскоростной позиционно-чувствительный линейный детектор LynxEye или VANTEC-1.

Измерительное устройство регистрирует (непрерывно или по точкам) интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов (отражений, рефлексов) в за-

висимости от угла дифракции – угла между падающим и дифрагированным лучами. Иногда используют приборы с несколькими детекторами, а также двухмерными позиционно-чувствительными детекторами (для одновременного измерения интенсивности большого числа отражений).

В фазовом анализе методом рентгеновской дифрактометрии анализируемое вещество готовят в виде спрессованного порошка с размером частиц 5 – 40 мкм, нанесенного на плоскость держателя, либо в виде таблетки, спрессованной из порошка (метод Дебая-Шеррера). В 1916 году Петер Дебай и Пауль Шеррер изобрели метод рентгено-дифрактометрического исследования поликристаллических (порошковых) образцов. К 1935 году были изучены кристаллические структуры практических всех распространенных минералов.

Дифракционная картина каждой фазы представляет собой набор рефлексов – дифракционных максимумов интенсивности I со стабильным для данного минерального вида положением рефлексов, определяемым углом отражения рентгеновских лучей θ , и соотношением интенсивности этих рефлексов, рис. 3.99.

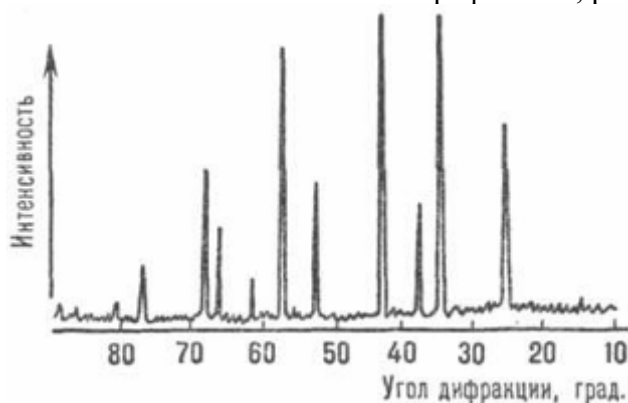


Рис. 3.99. Зависимость интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей от угла дифракции на рентгенограмме поликристаллического порошка α - Al_2O_3 .

В основе применения метода рентгеновской дифрактометрии в химическом анализе лежат следующие два основных положения.

Каждая минеральная кристаллическая фаза имеет свою, только ей присущую кристаллическую структуру, ионы (атомы, молекулы) которой при взаимодействии с рентгеновскими лучами дают индивидуальную дифракционную картину, свойственную только данному кристаллическому веществу, следовательно, пригодную для идентификации. Это положение обеспечивает проведение качественного фазового анализа пробы анализируемого вещества, т. е. идентификацию в нём минералов, содержание которых находится выше предела обнаружения метода.

Дифракционная картина многофазной пробы анализируемого вещества является суперпозицией (суммированием, наложением) дифракционных картин всех содержащихся в нём фаз. Качественный анализ позволяет в общей дифракционной картине выделить опорные рефлексы каждой фазы, свободные от положения других фаз и используемые далее для оценки их содержания. Сущность такого способа анализа пояснена рис. 3.100, где приведена штрихдиаграмма пробы анализируемого вещества (Sample) в сопоставлении со штрихдиаграммами выбранных эталонов – веществ сравнения минералов сильвина (KCl) и галита (NaCl).

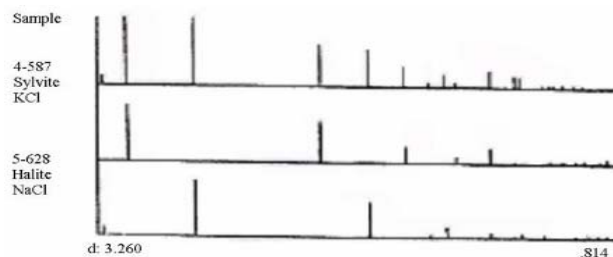


Рис. 3.100 Штрихдиаграммы пробы анализируемого вещества (Sample) и веществ сравнения – минералов сильвина (KCl) и галита (NaCl)

Значения d и относительные интенсивности дифракционных максимумов множества минералов сведены в справочные данные (компьютерные базы данных). Наиболее полный и постоянно пополняемый определитель фаз – картотека ASTM (Американского общества испытаний материалов). Фазу можно считать установленной при наличии на дифрактограмме трех ее самых интенсивных пиков и примерного соответствия отношений интенсивностей. Исключая все пики обнаруженной фазы, проводят такой же анализ с оставшимися дифракционными пиками. Обнаружение и идентификация фаз возможна при их содержании в пробе вещества более 0,3 – 0,5%.

Интенсивность дифракционной картины каждой фазы прямо пропорциональна ее содержанию в пробе анализируемого вещества. Это положение обеспечивает проведение количественного фазового анализа пробы анализируемого вещества, т.е. определение содержания всех обнаруженных и идентифицированных фаз (минералов). Последнее основано на измерениях интенсивности дифракционных максимумов. В смеси содержание фазы может измениться, что приводит к общему ослаблению ее дифракционной картины без изменения углового положения рефлексов и их относительной интенсивности. Меняется лишь абсолютная величина интенсивности рефлекса I , которая является функцией содержания каждой кристаллической фазы в пробе.

В некоторых типах приборов интенсивность рефлексов измеряют непосредственно по дифрактограмме в единицах высоты аналитического рефлекса или его площади. Если используются сцинтилляционные детекторы, то они регистрируют число импульсов в единицу времени – так называемую скорость счета. Содержание фаз находят из градуировочного графика. В отличие от градуировки средств измерений по определяемому компоненту во всех других видах анализа в фазовом анализе градуировку проводят по стандартным искусственным смесям фаз (смесям минералов), дальнейший анализ содержания которых предусмотрен. Как правило, это бинарные или тройные смеси, по которым оценивают соотношение интенсивностей аналитических рефлексов фаз при различном заданном их содержании.

Интенсивность дифракционных рефлексов каждой фазы зависит не только от ее содержания в пробе анализируемого вещества, но и от общего химического состава анализируемого вещества, то есть метод матрично зависим. Поэтому дифракционные особенности фазового состава проб вещества принято характеризовать массовым коэффициентом поглощения рентгеновских лучей (μ).

Зависимость интенсивности дифракционного отражения определяемой фазы (i), характеризующейся неискаженной кристаллической решеткой, от её содержания в пробе анализируемого вещества выражается формулой:

$$I_i = K_i C(\Phi_i) / \mu,$$

где I_i – интенсивность аналитического отражения i -ой фазы; $C(\Phi_i)$ – содержание i -ой фазы в пробе анализируемого вещества, %; μ – массовый коэффициент поглощения пробы анализируемого вещества; K_i – коэффициент пропорциональности, определяемый структурными особенностями минерала (i -ой фазы).

Кроме того, все методики рентгеновского дифрактометрического анализа позволяют оценить содержание кристаллических фаз, величина кристаллов которых больше 0,01 мкм (более высокодисперсные образования рентгеноаморфны). Дифрактометры с полупроводниковым кремний-литиевым Si(Li) детектором с холодильником Пелтье позволяют определять фазы, содержание которых составляет более 0.1 %. Достоверно определяют содержание не более 6-и фаз при их соизмеримом содержании.

Для обнаружения, идентификации и определения фаз с более низким содержанием необходимо фракционирование пробы твёрдого вещества, например по плотности или по другим физическим свойствам, используемым в обогащении вещества. Содержание рентгеноаморфных и аморфных фаз оценивают путем вычитания суммы кристаллических фаз из 100 %. Идентификации этих фаз может быть проведена методом ИК-спектроскопии. В пробе, основная масса вещества которого аморфна, могут быть обнаружены кристаллические фазы более низкого содержания. Минералы глины могут быть определены только на уровне полуколичественного анализа.

Воспроизводимость определения содержания фазы рентгено-дифракционным методом составляет 5 – 10 %; она зависит от общего состава пробы и степени *раскристаллизации* минеральной фазы.

На рис. 3.101. представлено изображение рентгеновского микродифрактометра, предназначенного для фазового анализа проб порошкообразного вещества, проволоки, пластин, монокристаллов и микрообразцов (от 100 мкм), в том числе проб вещества геологических объектов, в лабораторных условиях.



Рис.3.101. Рентгеновский микродифрактометр Дифрей-100 μ (а), его рентгенооптическая схема и микрофокусная рентгеновская трубка (б)

Фокусировка рентгеновского излучения на пробу анализируемого вещества производится с помощью элементов рентгеновской оптики – поликапиллярной линзы или монокапиллярным коллиматором. Отраженное от кристаллов рентгеновское

излучение регистрируется в данном типе дифрактометра проточным изогнутым координатно-чувствительным полупроводниковым энергодисперсионным детектором (ИКД). При использовании одного детектора ИКД реализуется рентгенооптическая схема Брэгга – Брентано, при использовании двух детекторов – схема Дебая – Шеррера, рис.3.102. Диапазон углов одновременной регистрации дифракционного спектра – 100 градусов.

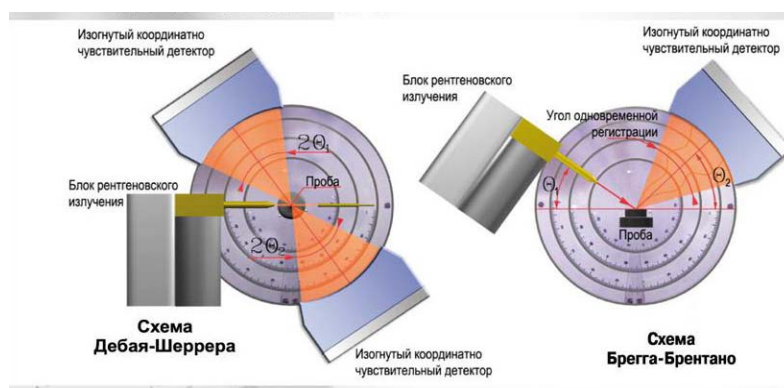


Рис. 3.102 Рентгенооптическая схема Дебая – Шеррера и Брэгга – Брентано

Микродифрактометр работает под управлением программного обеспечения, которое управляет работой основных систем измерительно-вычислительного комплекса, осуществляет регистрацию и обработку дифракционного спектра, проводит идентификацию компонентов в пробе анализируемого вещества по базе данных. Дифрактограмма регистрируется в координатах «Число импульсов – угол». На рис. 3.103. представлен вид типичной дифрактограммы в таких координатах.

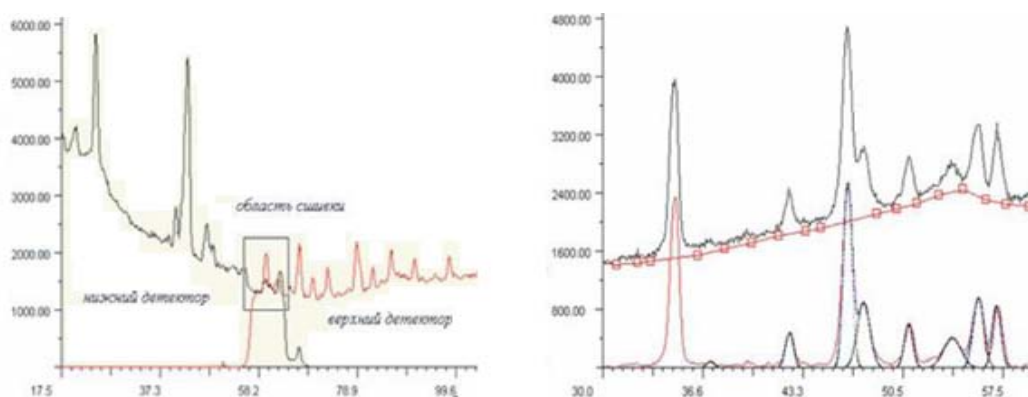


Рис.3.103. Вид типичной дифрактограммы

Качественный фазовый анализ проб твёрдого вещества геологических объектов методом рентгеновской дифрактометрии проводят следующим образом. Тождественность определяемого компонента и вещества сравнения подтверждают способом «сравнения отпечатков». Кристаллики минерала размером менее 100 мкм закрепляют на стеклянной нити диаметром 500 мкм. Рентгеновское излучение фокусируют на образце с помощью монокапиллярного коллиматора 500 мкм, дифракционный спектр регистрируется по рентгенооптической схеме Дебая – Шеррера, угол одновременной регистрации дифракционного спектра – 100 градусов. На рис. 3.104

представлено увеличенное изображение подготовленной для фазового анализа пробы вещества породы. Бесцветные и черные кристаллы выделены из основной массы вещества породы и приклеены на стеклянную нить (500 мкм). На рис. 3.104 представлены дифрактограммы вещества черных и бесцветных кристаллов.

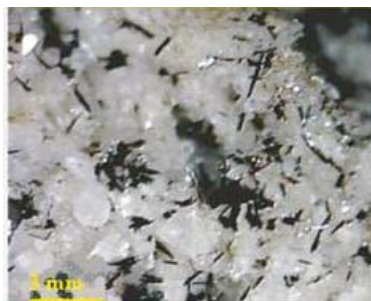


Рис. 3.104. Подготовленная для фазового анализа проба вещества породы

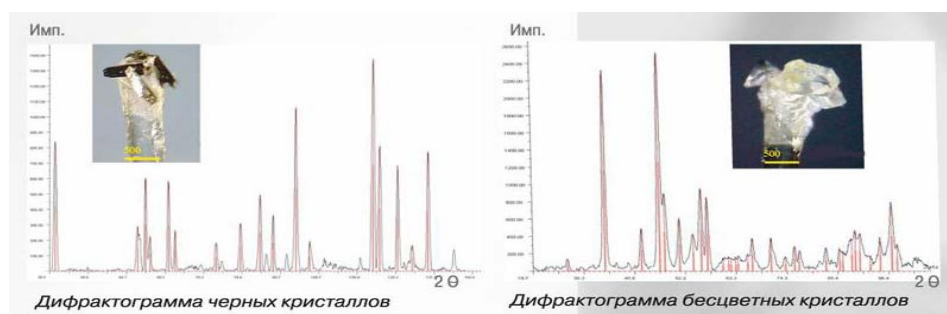


Рис. 3.105. Дифрактограммы вещества черных и бесцветных кристаллов

Обработка полученных дифрактограмм и поиск соединений по базе данных показала, что белые кристаллы – это минерал кальцит ($CaCO_3$), а черные – минерал гетит ($FeO(OH)$).

Фазовый анализ используют в поисковой геологии для минералоготехнологического картирования месторождений и рудопроявлений с пространственной привязкой типов руд по фазовому составу породы, руды и по содержанию рудного минерала или минерала-индикатора. Полученная информация о минеральных формах нахождения полезных компонентов и общей минеральной ассоциации в результате проведения фазового анализа, используется при оценке качества добываемой руды. Известно, что вариации фазового состава поступающего на горнообогатительное предприятие сырья оказывают прямое влияние на ход процесса флотационного разделения, извлечения полезного компонента и обогащения горнохимического сырья. Так, например, при разработке способа флотации нужно знать не только суммарное содержание окисленных и сульфидных форм металлов, но и содержание каждой из них, так как кислородные соединения металлов по своим химическим и физико-химическим свойствам отличаются от сернистых соединений и требуют проведения различных способов флотации и различного их аппаратного оформления. Данные о фазовом составе используют для обоснования, контроля и корректировки технологических режимов процессов переработки руд на горнообо-

гатителных предприятиях. Полный фазовый анализ обеспечивает комплексное использование минерального сырья.

3.6 Сравнение возможностей физических методов в анализе проб вещества геологических и геоэкологических объектов

В настоящее время при изучении вещества геологических объектов и анализе минерального сырья применяются практически все современные методы химического анализа.

В качестве основных массовых физических методов элементного анализа проб вещества геологических объектов на содержание рудных элементов (*Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W, Hg, Bi*), редкоземельных (*Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho...Lu*), элементов драгоценных металлов (*Ag, Au*) и металлов платиновой группы (*Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt*), а также актинидов (*Th, U*) в аналитических лабораториях применяются методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрические, активационные, и рентгенорадиометрические методы. Рентгеноспектральный метод применяют для определения порообразующих (*Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, O, H*) элементов. Хроматографические методы используют для проведения молекулярного анализа с целью определения органических и металлоорганических соединений. Для выполнения фазового анализа минералов используют уникальные микронзондовые, электронно-микроскопические, рентгеноструктурные, ЭПР- и ЯГР-спектроскопические, лазерно-люминесцентные методы.

В таблицах 3.3 и 3.4 отражены возможности физических методов для выполнения массовых качественного и количественного элементного, изотопного, функционального, молекулярного и фазового анализов при определении главных, сопутствующих и следовых компонентов, обеспеченные современными средствами измерения.

Таблица 3.3

Обеспеченность качественного химического анализа физическими методами

Вид анализа по химическим структурным единицам	Диапазон определяемых содержаний		
	Главные компоненты	Сопутствующие компоненты	Следовые компоненты
Элементный	РФС МС НВ	РФС АЭС ПФМ МС НВ	АЭС ПФМ МС НВ
Изотопный	МС НВ	МС НВ	МС НВ
Функциональный	ИКС	ИХГ	ИХГ
Молекулярный	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОВ	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОС	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОС
Структурно-групповой	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ ИКС	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ ИКС-Фурье	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ
Фазовый	РДМ ЯГР ИКС ДТА	РДА ЯГР	

Таблица 3.4

Обеспеченность количественного химического анализа физическими методами

Вид анализа по химическим структурным единицам	Диапазон определяемых содержаний		
	Главные компоненты	Сопутствующие компоненты	Следовые компоненты
Элементный	ПФМ СФМ РФС МС НВ ВАМ ПМ с ИСЭ	АЭС ПФМ ААС СФМ МС НВ НАА γ -СМ ВАМ ПМ с ИСЭ	АЭС ПФМ ААС МС НВ НАА γ -СМ ВАМ ПМ с ИСЭ
Изотопный	МС НВ	МС НВ.....НАА	МС НВ НАА
Функциональный	ВАМ ПМ с ИСЭ ИКС СФМ	ВАМ ПМ с ИСЭ СФМ ИХГ	ВАМ ПМ с ИСЭ ИХГ
Молекулярный	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОВ СФМ	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОВ СФМ	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ МС ОВ
Структурно-групповой	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ ИКС	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ ИКС-Фурье	ГХ ОВ ВЭЖХ ОВ
Фазовый	РДМ ЯГР ИКС ДТА	РДА ЯГР	

Примечание:

РФС – рентгено-флуоресцентный метод, АЭС – метод атомно-эмиссионной спектрометрии, ААС – метод атомно-абсорбционной спектрометрии, ПФМ – метод пламенной фотометрии, ИКС – метод инфракрасной спектрометрии, СФМ – метод спектрофотометрии, МС НВ – метод масс-спектрометрии неорганических веществ, МС ОВ – метод масс-спектрометрии органических веществ, НАА – нейтронно-активационный метод, γ -СМ – метод γ -спектрометрии, ВАМ – метод вольтамперометрии, ПМ с ИСЭ – метод потенциометрии с ион-селективными электродами, ГХ ОВ – метод газовой хроматографии в анализе органических веществ, ВЭЖХ ОВ – метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в анализе органических веществ, ИХГ – метод ионной хроматографии, ДТГ, ДТА – метод дериватографии, ЯГР – метод ядерной гамма-резонансной (Мёссбауровской) спектрометрии, РДМ – рентгено-дифракционный метод

Содержание таблиц 3.3 и 3.4 не относится к базовым знаниям в области аналитической химии и химического анализа. Продолжающиеся открытия новых принципов измерения, бурное совершенствование элементной базы средств измерений, программного обеспечения, разработка новых способов подготовки пробы вещества к анализу расширяет возможности физических методов химического анализа каждые 5 – 7 лет, и данные, приведённые в таблицах, могут устареть.

Например, в хроматографе с селективным пламенно-фотометрическим детектором (ПФД, разработан в 1966 г.) определяемые компоненты анализируемого вещества, такие как фосфор-, серо- и азотсодержащие органические или неорганические соединения, поступают в водородно-кислородное пламя горелки детектора. Под действием высокой температуры и кислорода химические соединения сгорают в пламени, распадаясь до атомарного состояния. Атомы возбуждаются и начинают излучать свет с индивидуальным набором длин волн. Это явление известно более 100 лет. Излучаемый свет, падая на катод фотоумножителя, вызывает фототок, который усиливается и регистрируется самописцем. Однако наличие в пламени горелки углеводородов, выходящих из хроматографической колонки одновременно с се-

ро- и фосфорсодержащими соединениями, может понизить или полностью подавить пики этих элементарных органических или неорганических соединений, хотя излучение света от углеводородов само по себе не детектируется в ПФД.

Открытие эффекта задержки свечения в зависимости от элемента привело к изобретению разновидности ПФД – пульсирующего пламенно-фотометрического детектора (ППФД) для газовой хроматографии, отличающегося от ПФД тем, что в нём горение пламени происходит не постоянно, а импульсами, то есть вспышками, обычно с частотой 2 – 4 Гц. Периодический характер горения пламени позволяет проводить временное разделение фронтов свечения разных компонентов, например, серы на фоне углевода, то есть селективность ППФД значительно выше, чем у ПФД. Свечение серы начинается через 6 мс после поджига горелки и длится около 20 мкс, свечение углеводородов начинается раньше и продолжается около 4 мс, рис. 3.106. Одновременная разработка измерительного устройства, способного регистрировать аналитические сигналы с разрешением в 1 мс, рис.3.107, позволило создать хроматограф с ППФД.

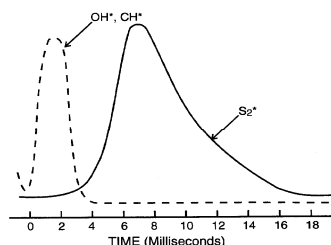


Рис. 3.106. Профиль свечения углеводородов и серосодержащих соединений

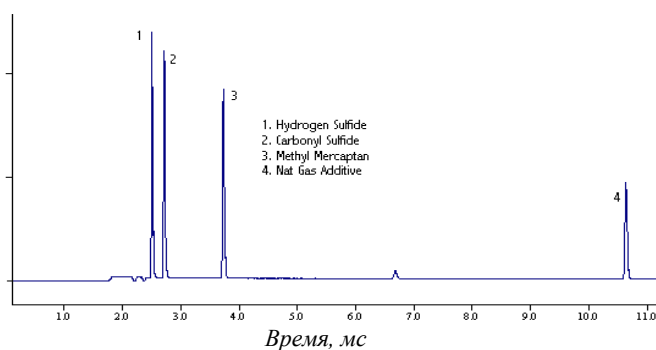


Рис. 3.107. Хроматограмма серосодержащих соединений
1 – сероводород H_2S ; 2 – карбонилсульфид, COS ; 3 – метилмеркаптан

Хроматографы с ППФД применяются в России для определения сернистых соединений (H_2S , COS , индивидуальных меркаптанов C_1-C_4SH , ТНТ) в пробах вещества природного газа [СТО Газпром 5.12-2008 Газ горючий природный. Методика определения серосодержащих соединений хроматографическим методом]. Пульсирующий пламенно-фотометрический детектор позволяет существенно повысить селективность и чувствительность определения сернистых соединений за счет значительного устранения излучения фона от сжигания углеводородов. Чувствительность по элементу S увеличивается в 100 раз по сравнению с давно применяемым ПФД, линейный диапазон детектора составляет три порядка.

Возможность регистрации аналитического сигнала, специфического по длине волны и времени задержки свечения не только многократно повышает чувствительность определения фосфор- и серосодержащих соединений, но также позволяет селективно анализировать вещества на содержание таких элементов, как *N, B, Si, Br, As, Sn, Se, Mn, Ga, Ge, Pb, Si, Te, V, Al, Bi, Cr, Cu, Eu, Fe, Ni, Rh, Ru, W, In, Sb* или их комбинаций (*S+P, S+P+N* и т.п.). Возможно также определение элемента углерода.

3.7 Лабораторная работа

Физические методы качественного химического анализа. Молекулярный анализ. Метод газовой хроматографии. Идентификация компонентов в пробе вещества

Цель работы: Идентифицировать компоненты пробы анализируемого вещества методом газовой хроматографии по параметрам удерживания: а) по удельным объёмам удерживания; б) по относительным временам удерживания.

Введение

Выполнение лабораторной работы по теме «Физические методы качественного химического анализа. Метод газовой хроматографии. Молекулярный анализ. Идентификация компонентов в пробе вещества» способствует углубленному освоению студентами теоретических положений изучаемой дисциплины «Аналитическая химия», темы «Объекты анализа и определяемые компоненты», «Физические методы качественного химического анализа проб вещества объекта анализа», «Стадии химического анализа». При выполнении данной лабораторной работы студенты также получают практические навыки проведения основных аналитических операций в качественном химическом анализе пробы вещества физическим методом, а именно, операций обработки измерительного сигнала, полученного с помощью серийного средства измерения – хроматографа; усвоения двух общепринятых в практике аналитических лабораторий способов идентификации компонентов в пробе анализируемого вещества.

Теоретическая часть

Индивидуальную идентификацию компонентов в анализируемой пробе вещества методом аналитической хроматографии проводят двумя способами:

1. Сравнивают характеристики удерживания компонентов анализируемой пробы вещества с характеристиками удерживания соответствующих индивидуальных компонентов, представляющих собой чистые индивидуальные вещества сравнения (например, химический реактив «гексан для хроматографии»), или стандартные образцы состава вещества. Хроматограммы анализируемого вещества и хроматограммы вещества сравнения должны быть измерены в одинаковых условиях.

2. Сравнивают характеристики удерживания компонентов анализируемой пробы вещества с характеристиками удерживания предполагаемых компонентов, представленных в хроматографических справочных таблицах. Справочные табличные данные по временам удерживания различных компонентов получены для веществ сравнения, содержащих эти компоненты. Для применения справочных табличных данных по временам удерживания данные измерений параметров удерживания анализируемого вещества и вещества сравнения должны быть приведены к стандартным условиям.

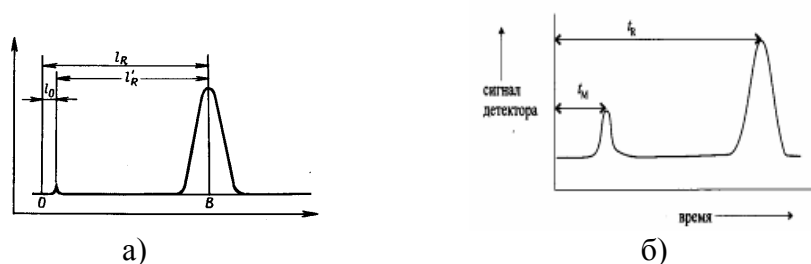


Рис. 1. Хроматограмма, иллюстрирующая параметры удерживания:

- а) – расстояние удерживания; б) – время удерживания
 l_0 – расстояние удерживания несорбирующихся компонентов;
 l_R – общее расстояние удерживания определяемого компонента;
 l_R^* – исправленное (приведенное) расстояние удерживания определяемого компонента;
 t_m – время удерживания несорбирующихся компонентов;
 t_R – время удерживания определяемого компонента.

1. Расстояние удерживания l_R , мм – расстояние от ввода пробы на хроматограмме до вершины соответствующего пика, рис.1,а.

1а. Исправленное (приведенное) расстояние удерживания, l_R^* – расстояние от вершины пика несорбирующихся компонентов до максимума соответствующего пика, мм. Рассчитывают по формуле:

$$l_R^* = l_R - l_0,$$

где l_0 – расстояние от ввода пробы до вершины пика несорбирующихся компонентов, мм.

2. Время удерживания t_R , мин. – время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика, рис.1,б. Рассчитывают по формуле:

$$t_R = l_R / U_{дл},$$

где $U_{дл}$ – скорость движения диаграммной ленты в потенциометре, мм/мин. (В современных хроматографах время удерживания измеряется автоматически и печатается напротив каждого пика на хроматограмме).

2а. Исправленное (приведенное) время удерживания t_R^* , мин. – время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося компонента до появления максимума пика соответствующего компонента,

$$t_R^* = l_R^* / U_{дл} = t_R - t_0 = l_R / U_{дл} - t_m$$

где t_m – время удерживания несорбирующегося компонента.

Время удерживания есть функция длины колонки, сорбируемости, температуры колонки, скорости потока газа-носителя. Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является объем удерживания.

3. Объем удерживания (удерживаемый объем) V_R , см³ – объем газа-носителя, прошедшего через колонку, нагретой до определенной температуры, за время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума соответствующего пика на хроматограмме. Рассчитывают по формуле:

$$V_R = U_{г-н} t_R,$$

где $U_{г-н}$ – объемная скорость газа носителя, см³/мин

3а. Исправленный (приведенный) объем удерживания V_R^* , $см^3$ – объем удерживания с поправкой на объем удерживания несорбирующегося компонента (V_0). Рассчитывается по формуле:

$$V_R^* = V_R - V_0 = U_{г-н} t_R^*$$

4. Эффективный (истинный) объем удержания $V_{эф}$, $см^3$, приведённый объём удерживания, исправленный с учетом перепада давления в колонке:

$$V_{эф} = j V_R^*$$

где j – поправочный коэффициент, учитывающий сжимаемость газа носителя в колонке:

$$j = 1.5 [(P_{вх}/P_0)^2 - 1]/[(P_{вх}/P_0)^3 - 1]$$

где $P_{вх}$ и P_0 – давление газа-носителя на входе и на выходе из хроматографической колонки соответственно, *атм.*; Таким образом, истинный удерживаемый объем равен:

$$V_{эф} = 1.5 V_R^* [(P_{вх}/P_0)^2 - 1]/[(P_{вх}/P_0)^3 - 1]$$

5. Удельный объем удерживания при температуре колонки, отнесённый к единице массы неподвижной фазы в колонке, V_m^T , $см^3$, Рассчитывают по формуле:

$$V_m^T = V_{эф}/m$$

где m – масса неподвижной фазы в колонке, $г$

6. Удельный объем удерживания V_m^0 , $см^3$ – удельный объем удерживания при температуре колонки $T_{кол}$, приведенный к 273 K, рассчитывается по формуле:

$$V_m^0 = V_m^T (273/T_{кол})$$

или

$$V_m^0 = \{1.5 V_R^* [(P_{вх}/P_0)^2 - 1]/[(P_{вх}/P_0)^3 - 1] (273/T_{кол})\} / m$$

В газо-жидкостной хроматографии удельный удерживаемый объем представляет собой физико-химическую константу. Значение ее зависит только от природы жидкой фазы и не зависит от условий хроматографического разделения и регистрации хроматограммы. Величина V_m^0 может быть использована как табличная величина для идентификации компонентов в качественном анализе пробы вещества, если хроматограммы пробы анализируемого вещества и проб веществ сравнения записаны в разное время или в разных условиях.

Экспериментальная часть

А. Способ идентификации компонентов путём сравнения характеристик удерживания компонентов пробы анализируемого вещества с характеристиками удерживания соответствующих индивидуальных компонентов (эталонных).

Порядок выполнения работы

1. Записывают условия хроматографирования анализируемых веществ:

- скорость движения диаграммной ленты самописца, $U_{дл}$ мм/мин, =
- время удерживания несорбирующегося компонента. t_m , мин =
- объемная скорость газа носителя, $U_{г-н}$, $см^3/мин$ =
- давление газа-носителя на входе хроматографической колонки $P_{вх}$, *атм.* =
- давление газа-носителя на выходе из хроматографической колонки P_0 , *атм.* =

- масса неподвижной фазы в колонке, $m, \text{г} =$
- температура колонки, $T_{\text{кол}}, \text{ }^{\circ}\text{C} =$

2. На полученной хроматограмме пробы анализируемого вещества и проб веществ сравнения (эталонов) измеряют расстояния удерживания (мм) пиков отдельных компонентов пробы вещества и пиков проб веществ сравнения, наличие которых предполагается в пробе анализируемого вещества. В качестве веществ сравнения использованы химические реактивы, *чистые для хроматографии*, которые принимают за однокомпонентное вещество, т.е. принимают, что содержание одного компонента составляет 100 %. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

3. Рассчитывают время удерживания каждого компонента пробы анализируемого вещества и компонентов проб веществ сравнения по п.2 и 2а. Результаты расчета сводят в таблицу 1.

4. Рассчитывают удерживаемые объемы для всех пиков по п.3. Результаты расчета сводят в таблицу 1.

5. Рассчитывают удельные объемы удерживания для всех пиков по п.п. 5 и 6. Результаты расчета сводят в таблицу 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты расчетов

№	Компонент	$l_R, \text{мм}$	$t_R^*, \text{мин}$	$V_R^*, \text{см}^3$	$V_{\text{эф}}, \text{см}^3$	$V_m^T, \text{см}^3$	$V_m^0, \text{см}^3$

6. Идентифицируют пики компонентов пробы анализируемого вещества по совпадению значений параметров удерживания этих компонентов с параметрами удерживания компонентов проб веществ сравнения с указанием достоверности принятого решения в %.

Сформулируйте выводы по работе:

1. Объект химического анализа –
2. Вещество объекта химического анализа –
3. Определяемые компоненты –
4. Выполненные виды химического анализа –
5. Использованный метод химического анализа –
6. Результат химического анализа –

Б. Способ идентификации компонентов путём сравнения характеристик удерживания компонентов пробы анализируемого вещества с характеристиками удерживания предполагаемых компонентов, представленных в хроматографических справочных таблицах, как, например, в табл.2.

Таблица 2

Относительные временны удерживания компонентов природного газа

Компонент	Относительное время удерживания
Азот	0.053
Метан	0.071
Диоксид углерода	0.161
Этан C_2H_6	0.296
Пропан C_3H_8	0.637
<i>i</i> -Бутан C_4H_{10}	0.929
<i>n</i> -Бутан C_4H_{10}	1.000
2,2-Диметилпропан (неопентан) C_5H_{12}	1.154
2-Метилбутан (изопентан) C_5H_{12}	1.210
<i>n</i> -Пентан C_5H_{12}	1.249
<i>n</i> -Гексан C_6H_{14}	1.509

Примечание: Условия записи хроматограммы:

Детектор по теплопроводности (ДТП);

Неподвижная фаза – Порapak R, размер сорбента, меш 80 – 100;

Подвижная фаза – гелий, $U_{г-н}$, $см^3/мин.$ = 30;

Колонка: материал – нержавеющая сталь,

длина – 3 м, внутренний диаметр – 2 мм;

Начальная температура колонки $T_{кол}$, °C, = 40;

Скорость подъема температуры колонки, °C/мин = 15;

Конечная температура колонки, °C, = 200;

Порядок выполнения работы

1. Записывают с бланка хроматограммы условия хроматографирования пробы анализируемого вещества природного газа (Тип детектора; состав неподвижной и подвижной фазы; размер сорбента; скорость газа носителя, $U_{г-н}$ (гелий), $см^3/мин$; материал, длину и диаметр колонки; начальную температуру колонки $T_{кол}$, °C; скорость подъема температуры колонки, °C/мин; конечную температуру колонки, °C).

2. Сравнивают условия хроматографирования пробы анализируемого вещества природного газа и условия хроматографирования при получении табличных значений относительных времён удерживания компонентов природного газа. При совпадении условий хроматографирования принимают решение о возможности использования при идентификации компонентов в пробе анализируемого вещества природного газа табличных значений относительных времён удерживания компонентов природного газа.

3. Сводят в таблицу 3 времена удерживания всех компонентов пробы анализируемого вещества природного газа по данным хроматограммы;

4. Рассчитывают относительные времена удерживания каждого компонента относительно *n*-бутана, пик которого идентифицирован ранее по возрастанию аналитического сигнала при добавлении в пробу анализируемого вещества природного газа стандартной градуировочной газовой смеси *n*-бутана (эталона бутана). Результаты расчета сводят в таблицу 3;

5. Идентифицируют аналитические сигналы (пики) пробы анализируемого вещества природного газа по совпадению значений относительных времён удерживания, полученных экспериментально, с табличными данными таблицы 2.

Таблица 3

Экспериментальные данные и результаты идентификации компонентов, присутствующих в пробе анализируемого вещества природного газа

Компонент	Время удерживания, мин	Относительное время удерживания, $t_{отн}$ $t_{отн} = t_{комн}/t_{н-бутана}$	Результат идентификации
№1.			
...			
№ N			

Сформулируйте выводы по работе:

1. Объект химического анализа –
2. Вещество объекта химического анализа –
3. Определяемые компоненты –
4. Выполненные виды химического анализа –
5. Использованный метод химического анализа –
6. Результат химического анализа –

3.8 Лабораторная работа

Физические методы количественного химического анализа. Функциональный анализ. Метод ионометрии. Определение нитрат – ионов в пробе вещества природной минеральной воды

Цель работы: Определить массовую концентрацию ($мг/дм^3$) нитрат – ионов в пробе вещества минеральной воды методом ионометрии с использованием ионселективного NO_3^- -электрода

Введение

Выполнение лабораторной работы по теме «Физические методы количественного химического анализа. Функциональный анализ. Ионометрия. Определение содержания нитрат-ионов в пробе вещества природной минеральной воды» способствует углубленному освоению студентами теоретических положений изучаемой дисциплины «Аналитическая химия», темы «Объекты анализа и определяемые компоненты», «Физические методы количественного химического анализа проб вещества объекта анализа», «Стадии химического анализа». При выполнении данной лабораторной работы студенты также получают практические навыки проведения основных аналитических операций в количественном химическом анализе пробы вещества физическим методом, а именно, операций приготовления градуировочных растворов из стандартного раствора последовательным разбавлением; измерения аналитического сигнала электрохимической природы с помощью серийного средства измерения – иономера; построения градуировочного графика; усвоения способов расчета концентрации определяемого компонента с использованием градуировочного графика.

Теоретическая часть

Применение ионселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, позволяет быстро определять концентрацию нитрат-ионов в различных объектах.

Зависимость потенциала нитрат – селективного мембранного электрода от активности NO_3^- -ионов (a_{NO_3}) описывается уравнением Нернста:

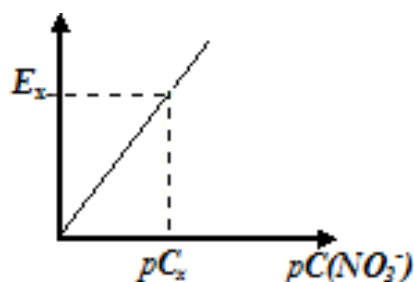
$$E = E^o - \frac{RT}{1F} \ln a_{NO_3};$$

где $a_{NO_3} = \gamma C_M(NO_3^-)$; C_{NO_3} – молярная концентрация нитрат-ионов, моль/дм³; γ – коэффициент активности, зависящий от общего количества частиц в растворе. Величина $\gamma \leq 1$; для разбавленных растворов $\gamma = 1$.

Угловым коэффициентом линейной зависимости (крутизна характеристики электрода) при 25 °С равен $(57 \pm 3) мВ/pC_M(NO_3^-)$, где $pC_M(NO_3^-) = -\lg C_M(NO_3^-)$

Для расчета активности (или концентрации) NO_3^- -ионов по уравнению Нернста необходимо знать E^o , что затруднительно, так как E^o зависит от многих факторов.

В методе ионометрии концентрацию определяемых ионов находят из градуировочного графика. Для этого градуируют измерительную систему потенциометр – индикаторный ион-селективный электрод, используя градуировочные растворы с точно известной концентрацией определяемого компонента. Например, измеряют потенциалы нитрат – селективного электрода в градуировочных растворах с различной концентрацией нитрат – ионов. Затем строят градуировочный график в координатах «потенциал нитрат – селективного электрода – отрицательный логарифм молярной концентрации нитрат-ионов в градуировочном растворе». Далее измеряют потенциал нитрат – селективного электрода в растворе пробы анализируемого вещества и из градуировочного графика находят в ней содержание нитрат – ионов.



Ионоселективные электроды позволяют определять концентрацию ионов в растворе от 10^{-1} до 10^{-6} моль/дм³.

Экспериментальная часть

1. Средства измерения точного объёма

- потенциометр – рН-метр или иономер универсальный; или другой аналогичный прибор;
- электрод индикаторный мембранный ЭМ- NO_3^- -01;
- электрод сравнения хлоридсеребряный ЭВЛ-ИМЗ;

- магнитная мешалка;
- мерные колбы вместимостью 50 см^3 , 5 штук;
- мерная пипетка вместимостью 5 см^3 ;
- химический стакан вместимостью $100 - 150 \text{ см}^3$;
- капельная пипетка;
- стандартный раствор KNO_3 , 1 моль/дм^3 ;
- раствор фонового электролита концентрации 1 моль/дм^3 для создания постоянной ионной силы раствора, например K_2SO_4

2. Подготовка пробы вещества природной минеральной воды

Минеральная вода должна быть предварительно отстояна в открытом сосуде для удаления избыточного содержания в ней углекислого газа.

Для выполнения точных измерений в пробу добавляют химический реактив K_2SO_4 квалификации х.ч., не содержащий нитрат-ионов, из расчета $0,17 \text{ г}$ на 1 см^3 пробы, чтобы его концентрация соответствовала 1 моль/дм^3 .

3. Подготовка к выполнению измерений

3.1. Подключают ионселективный и вспомогательный электроды в соответствующие разъёмы измерительного прибора;

3.2. Включают прибор для измерения потенциала индикаторного электрода согласно инструкции по его эксплуатации;

3.3. Ополаскивают мерные колбы и пипетки дистиллированной, а затем анализируемой водой;

3.4. Промывают электроды дистиллированной водой, удаляют остатки воды фильтровальной бумагой и опускают их в стакан с дистиллированной водой (в раствор фонового электролита при проведении точных измерений);

3.5. Измеряют потенциал индикаторного электрода в дистиллированной воде в соответствующем диапазоне и записывают его в таблицу. Далее это значение потенциала будет использовано для контроля чистоты отмывки мембраны нитрат-селективного электрода от последнего градуировочного раствора перед измерением потенциала этого электрода в пробе анализируемого вещества минеральной воды. Для более быстрого установления равновесия раствор перед измерением потенциала перемешивают магнитной мешалкой.

4. Градуировка измерительного прибора

Внимание: нитрат – селективный электрод реагирует на изменение активности нитрат – ионов, а не их концентрации, поэтому при проведении точных измерений для создания постоянной ионной силы как градуировочные, так и анализируемые растворы готовят разбавлением фоновым 1 моль/дм^3 раствором K_2SO_4 . Для выполнения учебной работы фоновый электролит можно не добавлять.

4.1. Готовят пять градуировочных растворов KNO_3 путём последовательного разбавления. Для этого в первую мерную колбу вместимостью 50 см^3 переносят 5 см^3 стандартного 1 моль/дм^3 раствора KNO_3 , что соответствует молярной концентрации нитрат – ионов в первой мерной колбе $10^{-1} \text{ моль/дм}^3$. Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают 30 с . Далее из $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора KNO_3 разбавлением готовят второй раствор с молярной

концентрацией NO_3^- – ионов, равной 10^{-2} моль/дм³; из раствора с молярной концентрацией NO_3^- – ионов, равной 10^{-2} моль/дм³, готовят раствор с молярной концентрацией NO_3^- – ионов, равной 10^{-3} моль/дм³ и т.д. до получения раствора с молярной концентрацией нитрат – ионов, равной 10^{-5} моль/дм³.

4.2. Помещают в чистый химический стакан градуировочный раствор с молярной концентрацией NO_3^- – ионов, равной 10^{-5} моль/дм³, в количестве, достаточном для того, чтобы электроды были погружены в раствор на 1 – 1,5 см.

4.3. Измеряют потенциал нитрат – селективного электрода в градуировочном растворе с молярной концентрацией NO_3^- – ионов, равной 10^{-5} моль/дм³, измеренное значение записывают в таблицу.

4.4. Заполняют стакан следующим градуировочным раствором, измеряют потенциал нитрат – селективного электрода, измеренные значения записывают в таблицу и далее поочерёдно измеряют потенциал нитрат – селективного электрода в градуировочных растворах с молярной концентрацией NO_3^- – ионов до 10^{-1} моль/дм³ включительно.

Примечание: при измерении потенциала от меньшей к большей концентрации раствора стеклянные стаканы можно не отмывать от предыдущего раствора.

Таблица 4

Экспериментальные данные градуировки измерительного прибора

Концентрация $C_M(NO_3^-)$, моль/дм ³	Дистил вода	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	Дистил. вода
$pC(NO_3^-)$							
Потенциал нитрат – селективного электрода, E , мВ							
	Минеральная вода $E =$						

4.5. Строят градуировочный график на основании полученных результатов измерений потенциала нитрат – селективного электрода, откладывая по оси абсцисс значения молярной концентрации нитрат – ионов, преобразованной в величину $pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-)$, а по оси ординат – соответствующие им значения потенциала нитрат – селективного электрода, E , мВ.

5. Проведение измерений содержания NO_3^- -ионов в минеральной воде

5.1. Промывают электроды дистиллированной водой при постоянном перемешивании до тех пор, пока потенциал индикаторного электрода не примет значение контрольного, установленного в п.3.5. Удаляют с электрода остатки воды фильтровальной бумагой.

5.2. Помещают в чистый химический стакан пробу анализируемой минеральной воды в количестве, достаточном для того, чтобы электроды были погружены в воду на 1 – 1,5 см

5.3. Опускают в анализируемую воду промытые дистиллированной водой электроды и измеряют в ней потенциал нитрат – селективного электрода.

6. Обработка и оформление результатов измерений

6.1. По измеренной величине потенциала находят из градуировочного графика значение

$$pC_M(NO_3^-) = -\lg C_M(NO_3^-) = \lg C_M(NO_3^-) =$$

Рассчитывают молярную и массовую концентрации NO_3^- -ионов в пробе анализируемого вещества минеральной воды по формулам:

$$\begin{aligned} C_M(NO_3^-) &= 10^{\lg C_M(NO_3^-)} = && \text{моль/дм}^3; \\ C_m(NO_3^-) &= C_M(NO_3^-) M(NO_3^-) 10^3 = && \text{мг/дм}^3; \end{aligned}$$

где $C_M(NO_3^-)$ – молярная (моль/дм³) и $C_m(NO_3^-)$ – массовая (мг/дм³) концентрации NO_3^- – ионов в пробе анализируемого вещества минеральной воды; $M(NO_3^-)$ – молярная масса NO_3^- -ионов, равная 62 г/моль.

Сформулируйте выводы по работе:

1. Объект химического анализа –
2. Вещество объекта химического анализа –
3. Определяемый компонент –
4. Выполненные виды химического анализа –
5. Использованный метод химического анализа –
6. Результат химического анализа –
7. Сравнение с ПДК для природных вод:

3.9 Самостоятельная работа:

Решение типовых задач по определению искомого компонента в пробе анализируемого вещества физическим методом

Задача 1.

Массовую долю (%) атомов меди в пробе вещества руды определили *методом атомно-абсорбционной спектроскопии* по градуировочному графику. Величину поглощения резонансного излучения с длиной волны 324,7 нм атомами меди в пламени горелки атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра измеряли на диаграммой ленте самописца в единицах высоты сигнала, регистрируемого в форме пика, h , мм. Градуировочный график для атомно-абсорбционного спектрометра построен в координатах: «Высота пика, h , мм, – массовая концентрация атомов меди в градуировочных растворах». Для построения градуировочного графика был приготовлен стандартный раствор из навески вещества сравнения – реактива соли меди квалификации х.ч. с массовой концентрацией, пересчитанной на содержание атомов меди, $C_m(Cu)$, мкг/см³. Далее из стандартного раствора были приготовлены три градуировочных раствора как совокупность эталонов с точно известной массовой концентрацией атомов меди в растворе для охвата возможного диапазона содержаний этих атомов в пробах вещества руды.

Величину поглощения резонансного излучения с длиной волны 324,7 нм атомами меди в пламени горелки атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра при впрыскивании в пламя порций градуировочных растворов измерили на диа-

граммной ленте самописца в единицах высоты сигнала в форме пика, h , мм. Данные измерений сведены в таблицу:

$C_m(\text{Cu})$, мкг/см^3	Градуировочный раствор		
		0,5	1,0
h , мм (аналитический сигнал)	7	11	20

Навеску пробы вещества руды массой 1,0000 г растворили в царской водке, и полученный раствор разбавили в мерной колбе до $100,0 \text{ см}^3$. Измерили величину поглощения резонансного излучения атомами меди при впрыскивании в пламя горелки атомизатора последовательно двух порций анализируемого раствора, также как и при измерении поглощения света атомами меди в градуировочных растворах. Получили значение высоты аналитического сигнала для первой порции 12 мм, для второй – 15 мм. Линия фона на диаграммной ленте составляла как для градуировочных, та и для анализируемых растворов 2 мм.

Учитывая то, что на самописце зарегистрирован аналитический сигнала и помеха, пересчитайте данные измерений на значения аналитического сигнала. Постройте градуировочный график в координатах « h , мм. – $C_m(\text{Cu})$, мкг/см^3 ». Найдите по градуировочному графику концентрацию атомов меди (мкг/см^3) в разбавленном растворе. Рассчитайте массовую долю (%) меди в пробе вещества руды как среднее арифметическое из двух параллельных измерений, используя зависимость между массовой долей компонента и его массовой концентрацией (см. тему 1.8 и Приложение 1).

Задача 2.

Концентрацию NO_3^- -ионов в природной воде определили методом фотокolorиметрии по градуировочному графику, полученному для фотокolorиметра в координатах: «интенсивность поглощения света окрашенного продукта реакции NO_3^- -ионов с хромотроповой кислотой, измеренная в величинах оптической плотности (A) – массовая концентрация NO_3^- -ионов в градуировочных растворах». Для построения градуировочного графика был был приготовлен стандартный раствор из вещества сравнения – реактива нитрата калия квалификации х.ч. на дистиллированной воде, пересчитанный на массовую концентрацию NO_3^- -ионов, с $C_m(\text{NO}_3^-) = 0,01000 \text{ мг/см}^3$. Далее из стандартного раствора были приготовлены градуировочные растворы, как совокупность эталонов с точно известной массовой концентрацией NO_3^- -ионов в растворе для охвата возможного диапазона содержаний этих ионов в пробах вещества природной воды.

Градуировочные растворы приготовлены следующим способом. Аликвотные части стандартного раствора нитрата калия (V_a) количественно перенесены в мерные пробирки на 10 см^3 . В каждую пробирку добавлено требуемое количество фотометрического реагента – хромотроповой кислоты, и растворы доведены до метки концентрированной серной кислотой. Для каждого градуировочного раствора при заданной длине волны измерена оптическая плотность A , *отн.ед.*, в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см относительно раствора сравнения, не содержащего NO_3^- -ионы.

Данные измерений сведены в таблицу:

$V_a, \text{см}^3$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
$A, \text{отн.ед.}$ (аналитический сигнал)	0,100	0,202	0,318	0,603	0,802
$C_m(\text{NO}_3)_{\text{град}}, \text{мг/см}^3$					

Анализируемую пробу вещества природной воды объёмом $2,5 \text{ см}^3$ провели через все стадии анализа, измеренная оптическая плотность разбавленного раствора с аналитической формой NO_3^- -ионов в виде окрашенного комплексного соединения с хромотроповой кислотой, оказалась равной $0,550 \text{ отн. ед.}$

Рассчитайте концентрацию NO_3^- -ионов (мг/см^3) в пяти градуировочных растворах. Постройте градуировочный график в координатах « $A, \text{отн.ед.} - C_m(\text{NO}_3)_{\text{град}}, \text{мг/см}^3$ ». Найдите по градуировочному графику концентрацию NO_3^- -ионов (мг/см^3) в разбавленном растворе. Используя закон разбавления, рассчитайте концентрацию NO_3^- -ионов (мг/дм^3) в пробе вещества природной воды. Сравните значение концентрации NO_3^- -ионов в пробе анализируемого вещества природной воды со значением ПДК (Предельно допустимая концентрация компонента), установленном для природных вод на уровне 45 мг/дм^3 .

Вопросы для самоконтроля

Физические методы химического анализа

1. На каком способе сравнения с эталоном основаны физические методы химического анализа веществ? Перечислите группы свойств, измеряемых в физических методах химического анализа. Назовите физические методы, классифицируемые по групповым физическим свойствам.
2. На каком способе сравнения с эталоном основаны физические методы качественного химического анализа пробы вещества объекта анализа? В чём заключается результат качественного химического анализа? Приведите пример.
3. На каком способе сравнения с эталоном основаны физические методы количественного химического анализа? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества при использовании любого физического метода количественного химического анализа?
4. Что используют для градуировки средства измерения в физическом методе химического анализа? Приведите пример.
5. Что является результатом количественного химического анализа вещества объекта анализа? В каких единицах измерения представляется результат количественного химического анализа?
6. Перечислите названия физических методов, позволяющих выполнить элементный, изотопный, функциональный, молекулярный анализ веществ.
7. Какие физические методы химического анализа нашли широкое использование при геохимических поисках и разведке месторождений полезных ископаемых?

Элементный анализ:

Метод атомно – эмиссионной спектроскопии

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в методе атомно-эмиссионной спектроскопии?
2. Как называется средство измерения в методе атомно-эмиссионной спектроскопии? Из каких основных блоков оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в атомно-эмиссионном спектрометре? В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в различных типах атомно-эмиссионных спектрометров?
3. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества методом атомно – эмиссионной спектроскопии? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные этим методом?
4. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества методом атомно – эмиссионной спектроскопии? В каких координатах строят градуировочный график для атомно – эмиссионного спектрометра? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа методом атомно – эмиссионной спектроскопии? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
5. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа методом атомно – эмиссионной спектроскопии в анализе проб вещества геологических объектов.

Метод атомно – абсорбционной спектроскопии

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в методе атомно – абсорбционной спектроскопии?
2. Как называется средство измерения в методе атомно – абсорбционной спектроскопии? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в атомно-абсорбционном спектрометре? В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в атомно-абсорбционном спектрометре?
3. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества методом атомно – абсорбционной спектроскопии? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные этим методом?
4. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества методом атомно – абсорбционной спектроскопии? В каких координатах строят градуировочный график для атомно – абсорбционного

спектрометра? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа методом атомно – абсорбционной спектрометрии? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?

5. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа методом атомно – абсорбционной спектрометрии в анализе проб вещества геологических объектов.

Рентгено – флуоресцентный метод химического анализа

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в рентгено – флуоресцентном методе анализа?
2. Как называется средство измерения в рентгено – флуоресцентном методе? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в рентгено-флуоресцентном спектрометре? В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в рентгено-флуоресцентном спектрометре?
3. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества рентгено – флуоресцентным методом анализа? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
4. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества рентгено – флуоресцентным методом? В каких координатах строят градуировочный график для рентгено – флуоресцентного спектрометра? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа рентгено – флуоресцентным методом? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
5. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа рентгено – флуоресцентным методом в анализе проб вещества геологических объектов.

Масс-спектрометрический метод химического анализа неорганических веществ

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в масс-спектрометрическом методе анализа?
2. Как называется средство измерения в масс-спектрометрическом методе неорганических веществ? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Какие варианты масс-спектрометров применяются в массовых анализах проб неорганических веществ? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в масс-спектрометре? В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в масс-спектрометрии?
3. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества масс-спектрометрическим методом анализа? Что представляет собой

- эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
4. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества масс-спектрометрическим методом? В каких координатах строят градуировочный график для масс-спектрометра? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа масс-спектрометрическим методом? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
 5. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа масс-спектрометрическим методом в анализе проб вещества геологических объектов.

Ядерно-физические методы анализа

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в ядерно-физических методах анализа?
2. Как классифицируют ядерно-физические методы химического анализа по их физической сущности и по условиям реализации?
3. Как называются методы, основанные на измерении естественной и наведённой радиоактивности определяемых элементов?
4. Как называются средства измерения в ядерно-физических методах анализа? Какие существуют типы приёмников излучения в этих методах анализа?
5. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества ядерно-физическими методами? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
6. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества ядерно-физическими методами? В каких координатах строят градуировочный график для масс-спектрометра? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа ядерно-физическими методами? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этих методов?
7. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа ядерно-физическими методами в анализе проб вещества геологических объектов.

Функциональный анализ

Потенциометрический метод химического анализа. Ионметрия

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в потенциометрии? Какие варианты потенциометрии в зависимости от вида химических частиц используются в массовых анализах проб веществ?
2. Как называется средство измерения в потенциометрии и ионметрии? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в иономере? В каком виде

- регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в ионометрии?
3. В каком агрегатном состоянии должна находиться проба анализируемого вещества и куда её помещают в электрохимических методах анализа? Какие процессы протекают в электрохимической ячейке?
 4. Что представляет собой индикаторный электрод и электрод сравнения? Для чего они используются в электрохимических метода анализа? Приведите примеры индикаторных электродов в ионометрии.
 5. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества методом ионометрии? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
 6. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества методом ионометрии? В каких координатах строят градуировочный график для иономера? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа методом ионометрии? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
 7. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа методом ионометрии в анализе проб вещества геологических объектов.

Вольтамперометрия

1. Какое физическое свойство вещества, зависящее от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в вольтамперометрии? Какие варианты вольтамперометрии используются в массовых анализах проб веществ?
2. Как называется средство измерения в вольтамперометрии? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Какие функции выполняет каждый блок? Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в вольтамперометрическом анализаторе? В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в вольтамперометрии?
3. Какие индикаторные электроды применяют в вольтамперометрии?
4. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества методом вольтамперометрии? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
5. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества методом вольтамперометрии? В каких координатах строят градуировочный график для вольтамперометрического анализатора? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа методом вольтамперометрии? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
6. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа методом вольтамперометрии в анализе проб вещества геологических объектов.

Молекулярный анализ органических веществ

Хроматографический метод химического анализа

1. Какие физические свойства вещества, зависящие от содержания какого-либо компонента в пробе, измеряют в хроматографических методах анализа?
2. Как называется средство измерения в хроматографическом методе анализа? Из каких основных узлов (блоков) оно состоит? Каковы функции выполняет каждый блок?
3. Каким образом получают аналитический сигнал отдельно от каждого компонента пробы вещества в детекторе хроматографа? Какие свойства химических соединений используются для разделения компонентов пробы вещества в хроматографических колонках в газовой хроматографии, а какие – в жидкостной?
4. Какие детекторы используются в газовой хроматографии, а какие – в жидкостной хроматографии?
5. В каком виде регистрируют аналитические сигналы компонентов пробы анализируемого вещества в газовой и в жидкостной хроматографии? Какие физические величины отражают координаты X и Y на хроматограмме?
6. Как проводят качественный анализ пробы анализируемого вещества хроматографическим методом анализа? Что представляет собой эталон при проведении качественного химического анализа?
7. Какие параметры аналитического сигнала используются для идентификации определяемого компонента в пробе вещества? Какие приёмы используются для идентификации компонента хроматографическим методом? Насколько надежны результаты качественного анализа, выполненные таким методом?
8. Как проводят количественный анализ пробы анализируемого вещества хроматографическим методом? Какие параметры аналитического сигнала используются для определения содержания компонента в пробе вещества хроматографическим методом? В каких координатах строят градуировочный график для хроматографа с любым детектором? Что представляет собой эталон при проведении количественного химического анализа хроматографическим методом? Какие приёмы сравнения с эталоном применяются в количественном анализе в хроматографии в отличие от других физических методов анализа? Как находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества с помощью этого метода?
9. Охарактеризуйте возможности выполнения различных видов химического анализа хроматографическим методом в анализе проб вещества геологических объектов.

Фазовый анализ вещества горных пород, руд и минералов

1. Охарактеризуйте понятие фаза и минерал в фазовом химическом анализе.
2. Что представляет собой фазовый анализ вещества горных пород, руд и минералов? Каковы задачи частичного и полного фазового анализа?

3. Какими методами можно выполнить фазовый анализ вещества горных пород, руд и минералов?
4. Охарактеризуйте сущность и возможности термогравиметрии в фазовом анализе вещества горных пород, руд и минералов.
5. Охарактеризуйте сущность и возможности метода ядерной гамма-резонансной (Мёссбауровской) спектрометрии в фазовом анализе вещества горных пород, руд и минералов.
6. Охарактеризуйте сущность и возможности метода ИК-спектрометрии в фазовом анализе вещества горных пород, руд и минералов.
7. Охарактеризуйте сущность и возможности метода рентгеновской дифрактометрии в фазовом анализе вещества горных пород, руд и минералов.

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / [Н.В. Алов и др.]; под ред. А.А. Ищенко. – В 2-х т. – Т. 2. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 416с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Под ред. Р. Кельнера; Ж.-М. Мерме; М. Отто; Г. М. Видмера. – В 2-х т.: – Т. 2. – М.: Мир: АСТ, 2004 – 728 с.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник. – В 2-х т. – Т. 1 – М.: Техносфера, 2006. – 544 с.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник. – В 2-х т. – Т. 2 – М.: Техносфера, 2006. – 288 с.
5. Кристиан Г. Аналитическая химия: учебник. – В 2-х т. – Т. 2 – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 504 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия: учебник в 2-х кн. – Кн. 2. Физико-химические методы анализа – М.: Дрофа, 2005. – 384 с.
7. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2003. – 463 с.

Дополнительная:

1. Гольд Р.М. Физика для геологов: учебник. – Ч. 5: Квантовая, атомная и ядерная физика. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 133 с.
2. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2009. – 784 с.
3. Современное состояние методов ИСП эмиссионной спектрометрии и ИСП масс-спектрометрии: Рекламный проспект фирмы PerkinElmer (Scheltec AG)/пер. П.В. Тимофеева.
4. Горная энциклопедия / Под редакцией Е.А. Козловского. – М.: Советская энциклопедия, 1984 – 1991.
5. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. / Под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, 1979. – 400 с.

6. Физические и физико-химические методы анализа при геохимических исследованиях: Труды ВСЕГЕИ. – Т. 338. – Л.: Недра, 1986. – 263 с.
7. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флюоресцентный анализ горных пород и минералов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 256 с.
8. Масс-спектрометрия и изотопная геология. /Под ред. И.Д. Рябчикова, И.В. Чернышева. – М.: Наука, 1983. – 250 с.
9. Изотопная геология /Под ред. Э. Йегера и И. Хунцикера, пер. с англ. – М.: Наука, 1984. – 185 с.
10. Спейс Дж. Анализ нефти. Справочник: пер.с англ. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 480 с.
11. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. – М.:Химии, 1975. – 280 с.
12. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд. /Под ред. В.В.Гавриленко. – СПб.: Изд.-во СПб.ГИ, 1997. – 137 с.
13. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд: изд. 5-е. – М.: Недра, 1984. – 389 с.
14. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород /Под ред. В.И. Смирнова. – М.: Изд-во МГУ, 1979.
15. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
16. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 174 с.
17. Дериватограммы, инфракрасные и мессбауэровские спектры стандартных образцов фазового состава /Розина Е.Л., Кузнецова Л.Г., Козлов В.С. и др. – СПб.: Ком-т РФ по геологии и использованию недр, 1992. – 159 с.
18. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 130 с.
19. ГОСТ 28726-90 (СТ СЭВ 6751-89) Газы горючие природные. Метод определения ртути
20. ГОСТ 31371.1-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности
21. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии
22. ИНСТРУКЦИИ НСАМ № 292-Г Определение железа, хрома, кобальта, меди, никеля, свинца, серебра, цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии в природных и загрязнённых водах.
23. ИНСТРУКЦИИ НСАМ № 322-Г. Определение олова, ванадия, золота, кобальта, молибдена, никеля и свинца в подземных водах методом эмиссионной спектрометрии.
24. ИНСТРУКЦИИ НСАМ № 293-Г. Определение нефтепродуктов в природных водах методом газовой хроматографии
25. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/417.html>
26. http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/02_analiticheskaya_khimiya_chast
27. http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/03_analiticheskaya_khimiya_chast_II/5190

РАЗДЕЛ 4. КРИТЕРИИ ВЫБОРА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

4.1 Стадии химических анализов

Любой химический анализ какого-либо вещества начинается с формулирования цели анализа путём названия вещества объекта анализа, его природы, происхождения, агрегатного состояния, перечня определяемых компонентов, совокупности выполнения предполагаемых видов химического анализа выбранным методом анализа.

Химический анализ это сложный многостадийный измерительный процесс, он проводится в определенной последовательности, которая для серийно выполняемых анализов обычно описана в методике химического анализа вещества конкретного объекта. Серийный или единичный анализ любых проб вещества, в том числе и вещества геологических или геоэкологических объектов, проводится в следующей последовательности.

А. Полевые условия (для вещества объектов геологии и геоэкологии)

1 Отбор рабочих проб вещества геологических и геоэкологических объектов

Различают несколько видов проб: первичную (или рабочую) пробу анализируемого вещества, которую отбирают геологи или геоэкологи в полевых условиях от большой массы вещества объекта анализа; б) лабораторную пробу анализируемого вещества, которую отбирают химики-аналитики от рабочей пробы путём уменьшения её до массы, необходимой для проведения всего химического анализа; в) аналитическую пробу анализируемого вещества, которую отбирают также химики-аналитики от лабораторной пробы для проведения единичного измерения аналитического сигнала.

Пробы вещества геологических объектов – вещество горных пород, руд, минералов, подземной воды, почвенного воздуха, растительности, отбирают геологи в полевых условиях используя приёмы, разработанные для геохимических методов поиска и разведки месторождений полезных ископаемых – твёрдого вещества от нескольких граммов до 50 кг, жидкого – от нескольких см³ до нескольких дм³. Пробы вещества геоэкологических объектов – это вещество горных пород, природных вод, донных отложений, почвы, снежного покрова, атмосферного воздуха, растительности, отбирают геоэкологи также в полевых условиях.

Литохимические пробы отбирают бороздовым, керновым, задирковым и др. способами, из «хвостов» промывки массой от 10 до 50 кг. Пробы вещества горных пород и современных осадков массой 100 г до 1.5 кг на определение битумов нефти отбирают от измельченного кернового материала; пробы упаковывают в хлопчатобумажные мешочки или упаковочную бумагу, а сильно насыщенные битумами образцы – в хлорвиниловые пакетики, парафинирование упаковки запрещается.

Пробы нефти отбирают в стеклянную тару вместимостью 0.5 – 0.75 дм³, закрытой корковой пробкой и залитой сургучом или менделеевской замазкой.

Гидрогеохимические пробы отбираются в естественных источниках подземных вод, поверхностных вод (реки, ручьи, болота, озёра), из буровых скважин и

горных выработок. Пробы воды отбираются в чистую посуду, ополоснутую отбираемой водой. В зависимости от природы определяемых компонентов в нормативных документах установлены требования к материалу посуды и способы консервации проб непосредственно в поле.

Пример 1. Пробы природной воды для определения в ней калия и натрия методом пламенной фотометрии помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр с отверстиями в 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр "синяя лента". Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

Пример 2. Для атомно-эмиссионного определения в пробах вещества природной воды содержания элементов *Cu, Zn, Pb, Co, Ni, U, Ra* пробы вещества сразу после отбора в полевых условиях подкисляют спектрально чистой соляной кислотой, а при определении элементов *Hg* и *Ag* подкисление проводят спектрально чистой серной кислотой.

Биогеохимические пробы отбирают в виде листьев, веток, древесной коры, корней растения. Отобранные биогеохимические пробы сушатся и измельчаются в полевых условиях.

Атмосферические пробы на стадиях поиска залежей руд некоторых элементов, нефти и газа отбирают из естественных или пробуренных скважин, откачивают из подпочвенного воздуха специальными пробоотборниками в герметичные сосуды. Объем отобранной пробы газообразного вещества точно измеряется в полевых условиях пробоотборником или определяется объемом герметичного сосуда. В зависимости от природы определяемых компонентов в нормативных документах установлены требования к материалу герметичного сосуда. В полевых условиях также проводится необходимая подготовка пробы для измерения аналитического сигнала. Рабочие атмосферические пробы являются, чаще всего, одновременно лабораторными и аналитическими.

Б. Лаборатория механической разделки и истирания проб твердого вещества

2. Получение представительной лабораторной пробы твердого вещества

Число рядовых проб твердого вещества, отбираемых геологами при поиске месторождений полезных ископаемых для химического анализа составляет тысячи и десятки тысяч. Поэтому в аналитическом процессе участвуют дополнительно к аналитическим лаборатории механической разделки и истирания проб твердого вещества, цель которых получить представительные лабораторные пробы твердого вещества.

Представительная проба вещества (материала) – это проба вещества (материала), которая по химическому составу и/или свойствам, и/или структуре принимается идентичной объекту анализа, от которого она отобрана [ГОСТ Р 52361-2005].

Необходимость в получении лабораторных проб анализируемого вещества из отобранных рабочих проб возникает в связи с тем, что массы рабочих проб во много раз превышают массы навесок, необходимые для проведения химических анализов.

При сокращении массы начальных рабочих проб не должно нарушаться условие представительности масс навесок относительно масс рабочих проб. Оно заключается в том, что содержание компонентов в массе навески должно соответствовать

их содержаниям в массе рабочих проб. Результат анализа может быть правильным только в том случае, если проба анализируемого вещества точно отражает химический состав вещества объекта, из которого она была отобрана. Техника отбора представительной лабораторной пробы, в зависимости от агрегатного состояния анализируемого вещества и других его свойств, различна и приводится в методиках анализа.

Рабочую пробу вещества твёрдого измельчают последовательно в щековых дробилках до крупности частиц примерно в 10 мм, на валковых дробилках до размера частиц 5 мм, в стержневых мельницах до размера частиц 1 мм, далее просеивают через сито и перемешивают, далее последовательно несколько раз сокращают по способу кольца и конуса квартованием до массы лабораторной пробы в 50 – 800 г, снова просеивают через сито, завершают подготовку лабораторной пробы механическим истиранием на дисковых истирателях до размера частиц 0.8 мм и перемешиванием. На рис.4.1. представлен внешний вид дробилки-сократителя проб твёрдого вещества, которая дробит и сокращает куски твердого вещества с 55 мм сразу до 2 мм с производительностью 5 кг в минуту, сокращая лабораторную пробу в количестве от 50 до 2 % от исходной.



Рис. 4.1 Дробилка – сократитель

Чем мельче истёрто перемешанное твёрдое вещество и чем равномернее распределены в нем определяемые компоненты, тем легче сохранить представительность массы сокращенной части пробы относительно ее начальной массы. Поэтому масса сокращенной части пробы должна быть прямо пропорциональна размеру ее кусков (частиц) и степени неравномерности распределения определяемого компонента в массе рабочей пробы.

В. Аналитическая лаборатория

3. Получение лабораторной пробы жидкого вещества

Лабораторную пробу жидкого вещества получают перемешиванием исходной рабочей пробы и отбором необходимого точного объема жидкой пробы для дальнейшей подготовки.

4. Подготовка лабораторной пробы вещества к измерению аналитического сигнала

Химический анализ веществ рассматривают как специфический вид измерений. Особенностью или специфичностью аналитических измерений является силь-

ная зависимость результатов измерений аналитического сигнала от общего химического состава вещества (матрицы) и его пространственной структуры, от его агрегатного состояния и от внешних условий. Всё это ограничивает возможности методов измерения концентрации определяемого компонента в многокомпонентном анализируемом веществе. Ситуация, когда, подготовив аналитическую пробу вещества, можно непосредственно приступить к измерениям аналитического сигнала, является крайне редкой. Поэтому проводят подготовку пробы вещества к измерениям аналитического сигнала от определяемого компонента. Результаты количественного анализа обычно представляют в относительных единицах, т. е. количество определяемого компонента относят к единице массы или объема пробы анализируемого вещества. Следовательно, необходимо измерить массу или объем лабораторной пробы анализируемого вещества, подвергаемой дальнейшей подготовке. Подготовка может включать от одной до четырёх стадий.

4.1. Перевод анализируемого вещества в необходимое для анализа агрегатное состояние

Агрегатное состояние пробы вещества, для которого измеряется аналитический сигнал, определяется конструкцией применяемого средства измерения. Например, существуют разновидности атомно-эмиссионных спектрометров, производящих измерения аналитических сигналов элементов либо только в аналитических пробах твердых веществ, либо только в пробах жидких веществ.

а) Если необходимо твёрдое агрегатное состояние анализируемого вещества, то пробу твёрдого вещества непосредственно помещают в средство измерения. Пробу жидкого вещества упаривают до влажного остатка, который высушивают на воздухе или при температуре до 110°C для удаления адсорбированной воды, либо упаривают до сухого остатка, который далее подвергают озолению и прокаливанию для выгорания органического вещества, если оно мешает измерению аналитического сигнала атомов элементов или ионов.

б) Если необходимо жидкое агрегатное состояние анализируемого вещества, то пробу твёрдого вещества растворяют подходящим растворителем (вода, кислота, щёлочь, органические растворители). Если такого растворителя не найдено, то пробу анализируемого вещества сплавляют с соответствующим плавнем (с пероксидами, карбонатами, гидроксидами, и др. солями щелочных металлов) и далее плав растворяют в кислоте или воде. Пробы биогеохимического вещества, предварительно измельченные и просушенные, сначала подвергают озолению в электрических печах для выгорания органического вещества, если оно мешает измерению аналитического сигнала определяемых компонентов, далее полученную золу прокаливают в электрических или муфельных печах при температуре $500 - 600^{\circ}\text{C}$, прокаленную золу растирают и растворяют в подходящем растворителе. Растворение труднорастворимых веществ проводят также в автоклавах – устройствах, позволяющих проводить растворение в герметично замкнутом объеме при повышенном давлении и температуре. Пробу жидкого вещества непосредственно помещают в средство измерения. Пробу газообразного вещества растворяют в соответствующем поглотительном растворе.

в) Если необходимо газообразное агрегатное состояние анализируемого вещества, то пробу твёрдого вещества нагревают до температуры испарения некоторых летучих соединений, переходящих в парообразное молекулярное состояние. Пробу жидкого вещества переводят в парообразное молекулярное состояние также нагре-

ванием. Пробу газообразного вещества непосредственно помещают в средство измерения.

4.2. Разделение, маскирование или отделение мешающих анализу компонентов, если это необходимо

Любое средство измерения регистрирует суммарный измерительный сигнал, который складывается из аналитического сигнала определяемого компонента, измерительного сигнала матрицы и измерительного сигнала – шумов средства измерения, если оно содержит электрические и электронные элементы.

На современном уровне достижений в развитии теории и практики аналитической химии и химического анализа выделить аналитический сигнал определяемого компонента из суммарного измерительного сигнала можно тремя способами.

- *До измерения аналитического сигнала определяемого компонента.* Аналитический сигнал определяемого компонента может быть выделен химически путём химического или физико-химического преобразования пробы анализируемого вещества на лабораторном столе, в результате которого устраняют мешающее влияние сопутствующих компонентов.

- *Во время генерации и измерения суммарного измерительного сигнала.* Аналитический сигнал определяемого компонента может быть выделен физически в некоторых средствах измерения за счет их внутреннего устройства, например за счёт использования призмы или дифракционной решетки в эмиссионных спектрометрах, источников магнитного, электромагнитного или электрического поля в масс-спектрометрах, хроматографической колонки с подвижным носителем в хроматографах.

- *После измерения суммарного измерительного сигнала.* Аналитический сигнал определяемого компонента может быть выделен математически путём применения математического и программного обеспечения выделения аналитического сигнала из суммарного, реализуемого с помощью электронно-вычислительной техники, сочлененной со средством измерения.

Устранение мешающего влияния сопутствующих компонентов в пробе анализируемого вещества до измерения аналитического сигнала определяемого компонента достигается различными приемами химического или физико-химического преобразования пробы анализируемого вещества:

- Разделением компонентов на группы (фракции) по растворимости в различных растворителях, по температуре кипения и др.
- Отделением определяемого компонента или мешающих компонентов различными способами, такими, как экстракция, осаждение, соосаждение, сорбция, дистилляция, возгонка и др.
- Маскированием мешающих компонентов, т. е. переводением мешающих компонентов в такую форму, в которой они не искажают аналитический сигнал определяемого компонента и не налагаются на него; маскирование осуществляют путём проведения химической реакции с подходящими реагентами.

4.3. Концентрирование определяемого компонента, если это необходимо

Концентрирование определяемого компонента производят в том случае, если нижняя граница определяемых содержаний имеющегося в аналитической лаборато-

рии средства измерения концентрации выше содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества. Если не существует средств измерения, позволяющих определить содержание компонента без концентрирования, либо приобрести новое средство измерения с меньшим значением нижней границы определяемых содержаний у лаборатории нет возможностей, проводят концентрирование определяемого компонента физико-химическим преобразованием анализируемого вещества. Для этого используют те же приёмы, что и при отделении мешающих компонентов, при условии, что определяемый компонент переходит или остаётся в меньшем объёме или массе преобразованного вещества. Например, концентрацию всех нелетучих при температуре испарения компонентов в природной воде можно увеличить на порядок, если упарить 1000 см^3 воды до 100 см^3 .

4.4. Получение аналитической формы определяемого компонента, если это необходимо

Аналитический сигнал измеряют от аналитической формы определяемого компонента. Крайне редко форма существования (нахождения) компонента в пробе анализируемого вещества совпадает с аналитической формой, это реализуется только в методах, позволяющих выполнять неразрушающий и дистанционный анализы. Неразрушающий и дистанционный анализы можно выполнить с помощью средств измерений, в которых аналитический сигнал определяемых компонентов измеряют у исходного агрегатного состояния анализируемого вещества, ограничивая только размер пробы. Это возможно для средств измерений, измеряющих эффекты взаимодействия вещества с электромагнитным излучением по всему диапазону электромагнитной шкалы длин волн – от радиоволнового до γ -диапазона.

В разрушающем анализе аналитическую форму определяемого компонента получают путём применения различных приемов химического или физико-химического преобразования пробы анализируемого вещества. Например, в атомно-эмиссионной спектрометрии аналитический сигнал в виде интенсивности излучения света получают от атомов определяемого элемента, излучающих свет. Для этого всю пробу анализируемого вещества переводят в состояние атомного пара в специальных устройствах – атомизаторах, используя нагревание пробы до температур выше $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. В методе перманганотометрии аналитический сигнал в виде эквивалентного объёма раствора титранта KMnO_4 получают от ионов Fe^{2+} . Для определения в пробе вещества железной руды валового содержания железа предварительно проводят с раствором пробы анализируемого вещества химическую реакцию восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} подходящим восстановителем.

5. Получение аналитической пробы вещества из подготовленной лабораторной пробы

Целиком подвергнуть измерениям аналитического сигнала всей подготовленной лабораторной пробы анализируемого вещества невозможно, её масса намного больше, чем требуется для средства измерения по выбранной для анализа методике, поэтому получают аналитическую пробу. Аналитическая проба – это проба анализируемого вещества, приготовленная из лабораторной пробы, прошедшей подготовку к измерениям аналитического сигнала, в количестве, достаточном для выполнения его единичного измерения. Приготовление аналитической пробы твёрдого вещества из подготовленной лабораторной пробы проводят её сокращением, обычно квартованием, до массы не более 1 г . Отбирают отдельные навески в соответствии с методикой анализа, измеряют их массу и далее проводят прямые измерения анали-

тического сигнала. Приготовление аналитической пробы жидкого вещества состоит только в хорошем перемешивании лабораторной пробы взбалтыванием и отборе необходимого точного объема жидкой пробы для прямых измерений аналитического сигнала. Аналитическую пробу газообразного вещества дозируют в средство измерения специальными дозаторами, например в хроматограф через петлю-дозатор или через чип-инжектор, рис. 3.86.

6. Создание условий для измерений и подготовка средств измерения

Средства измерения готовят к работе в соответствии с руководством по их эксплуатации. Измерения в аналитической лаборатории должны быть проведены в условиях, рекомендуемых в методике химического анализа. Эти условия касаются значений допустимых диапазонов температур окружающего воздуха, атмосферного давления, влажности воздуха; напряжения и частоты переменного тока в электрической сети общего пользования.

7. Подготовка к измерениям (подготовка способа сравнения с эталоном)

7.1. Подготовка твердого, жидкого или газообразного вещества сравнения.

7.2. Приготовление жидкого эталона числа частиц эквивалентов компонента – раствора титранта с точно известной концентрацией компонента в химическом методе химического анализа – в титриметрии:

а) в виде стандартного раствора титранта путём растворения точно взятой массы навески чистого химического реактива или стандартного образца состава вещества с точно известным содержанием основного компонента;

б) стандартизованного раствора титранта путём установления его точной концентрации методом титриметрии, проведя химическую реакцию с другим стандартным раствором титранта и применяя для расчетов концентрации стандартизованного раствора титранта закон эквивалентов.

7.3. Градуировка средства измерения в любом физическом методе химического анализа

7.3.1. Приготовление стандартной твердой смеси реактивов, стандартного раствора, стандартной газовой смеси вещества сравнения (эталона количества частиц определяемого компонента) из химически чистых реактивов или стандартных образцов состава веществ с точно известным содержанием определяемых компонентов, $C(A)_i$. Вещества сравнения и анализируемые вещества по возможности должны иметь похожие *матрицы*, что редко удается. Для получения более достоверных результатов анализа используют искусственно приготовленные матрицы вещества сравнения примерно такого же химического состава, что и состав анализируемого вещества.

7.3.2. Приготовление нескольких (3 – 10) твердых, жидких или газообразных градуировочных смесей вещества сравнения, содержащих определяемый компонент с различным точно известным содержанием определяемого компонента $C(A)_i$. Интервал значений $C(A)_i$ на градуировочном графике должен охватывать предполагаемый диапазон содержаний определяемого компонента в пробах анализируемого вещества.

7.3.3. Измерение интенсивности I_i конкретного физического свойства для каждой i -ой градуировочной смеси вещества сравнения.

7.3.4 Построение градуировочной зависимости (градуировочного графика) $I_i = f[C(A)_i]$ по точкам, рис.4.2.

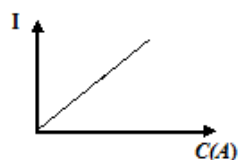


Рис. 4.2. Зависимость интенсивности аналитического сигнала (I) от концентрации ($C(A)$) определяемого компонента в градуировочных смесях вещества сравнения

Масштаб координатных осей – линейный или логарифмический, выбирается при построении градуировочного графика в зависимости от конкретного эксперимента. Логарифмические оси используют при изменении концентрации в пределах нескольких порядков. Если нужны более точные результаты, предпочтительны линейные оси и узкие интервалы концентрации. Через точки $(I_i - C(A)_i)$ проводят плавную кривую, на которую точки ложатся наилучшим образом.

Градуировочный график характеризуется диапазоном определения содержания компонента и чувствительностью. Диапазон определения содержаний – это диапазон концентраций, в пределах которого применима полученная градуировочная зависимость. Линейный участок кривой отвечает области концентраций, в которой результаты наиболее надежны. При близких к предельным – высоким и низким концентрациям, градуировочный график иногда становится нелинейными. Это обусловлено ограниченными возможностями используемых средств измерения. Если концентрация определяемого компонента попадает в нелинейную область низких или высоких значений, то необходимо либо увеличить массу навески пробы анализируемого вещества, либо разбавить первоначально взятую навеску и анализ повторить. Чувствительность градуировочного графика характеризуется величиной изменения измеряемого физического свойства при изменении концентрации в определенном диапазоне. Она равна тангенсу угла наклона градуировочного графика. Как правило, чем выше чувствительность, тем достовернее полученные по градуировочному графику результаты химического анализа.

По результатам измерения можно установить математическое уравнение связи между интенсивностью аналитического сигнала I и содержанием определяемого компонента в градуировочных смесях $I = f[C(A)]$ методом наименьших квадратов или методом усреднения оценок, используя рекомендации [РМГ 54-2002 ГСИ. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов].

Если при разработке методики химического анализа установлено, что градуировочная зависимость $I_i = f[C(A)_i]$ линейна и значение тангенса угла наклона стабильно, то для сокращения времени анализа, либо для уменьшения влияния матрицы на результаты анализа используют модифицированные способы сравнения с эталоном:

- *Способ сравнения с количеством одной стандартной градуировочной смеси вещества сравнения*, используется для сокращения времени анализа. Измерив аналитические сигналы определяемого компонента A в пробе анализируемого вещества и в стандартной градуировочной смеси вещества сравнения – внешнем стандарте, устанавливают из пропорции соотношение между количеством определяемого компонента в пробе анализируемого вещества и известным количеством этого компонента в стандартной градуировочной смеси вещества сравнения.

- *Способ сравнения с количеством добавленного в пробу анализируемого вещества стандартной градуировочной смеси вещества сравнения*, используется, в случае, когда необходимо учесть влияние матрицы анализируемого вещества на величину аналитического сигнала определяемого компонента. Готовят три аналитических пробы анализируемого вещества. К одной из них ничего не добавляют, к каждой другой добавляют точно измеренное количество стандартной градуировочной смеси вещества сравнения, содержащей различное, но точно известное количество определяемого компонента. Далее измеряют аналитические сигналы в трёх подготовленных аналитических пробах анализируемого вещества и строят градуировочный график зависимости измеренного аналитического сигнала от известного прироста концентрации определяемого компонента. Из графика далее находят концентрацию определяемого компонента в пробе анализируемого вещества. Либо количество определяемого компонента A в пробе анализируемого вещества устанавливают, решая систему уравнений, связывающую содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, с аналитическими сигналами определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, в пробе анализируемого вещества с добавкой точно известного количества стандартной градуировочной смеси вещества сравнения и с известным количеством добавленного компонента A в стандартной градуировочной смеси вещества сравнения.

- *Способ сравнения с количеством добавленного в пробу анализируемого вещества точного количества стандартной градуировочной смеси вещества сравнения, содержащей точно известное количество компонента B (внутреннего стандарта)*. Способ используется в аналитической хроматографии, когда необходимо учесть влияние матрицы анализируемого вещества на величину аналитического сигнала определяемого компонента и для сокращения времени анализа. К лабораторной пробе анализируемого вещества во время её подготовки, либо к аналитической пробе перед измерением аналитического сигнала определяемого компонента добавляют известное количество компонента B (внутреннего стандарта). Измерив аналитические сигналы определяемого компонента A и компонента B – внутреннего стандарта, устанавливают из пропорции соотношение между количеством определяемого компонента и известным количеством компонента B . Компонент B должен отсутствовать в пробе анализируемого вещества, представлять собой химический аналог определяемого компонента и его аналитический сигнал не должен перекрывать аналитический сигнал определяемого компонента A .

8. Проведение прямых измерений аналитического сигнала

Аналитические сигналы (интенсивность поглощения, испускания или рассеяния света; сила тока, возникающая в ходе окислительно-восстановительных процессов; количество выделившегося или поглощенного тепла и т.д.), полученные в результате прямых измерений, регистрируют тем или иным способом.

- в *физических методах химического анализа* измерение интенсивности соответствующего физического свойства пробы анализируемого вещества;

- в *титриметрии* проведение химической реакции между определяемым компонентом и титрантом (эталоном) и измерение эквивалентного объёма титранта, затраченного на реакцию с определяемым компонентом;

- в *гравиметрии* проведение химической реакции между определяемым компонентом и реагентом, выделение продукта реакции и измерение массы выделенного продукта реакции в виде гравиметрической формы.

Измеренный сигнал складывается из аналитического сигнала определяемого компонента (полезный сигнал), сигнала матрицы, который обусловлен присутствием всех остальных компонентов в пробе анализируемого вещества, кроме определяемого, добавленных к пробе растворителей и реагентов, и электрических и электронных шумов средства измерения (помеха).

Понять термин «*матрица*» можно на следующем примере. Хлорид-ионы определяют в плазме крови, сыре, морской воде. В веществе этих объектов анализа точно есть один и тот же компонент – хлорид-ионы, остальные же компоненты различаются по химическому составу, следовательно, матрицы их тоже различны.

Обычно измерительный сигнал матрицы стремятся уменьшить, насколько это возможно, в процессе подготовки пробы анализируемого вещества, либо применяют специальные приёмы во время проведения измерений, позволяющие получать более достоверный результат анализа, что является целью всех видов измерений. Применяют следующие приёмы:

- Выполняют все аналитические операции и проводят измерения с так называемой холостой пробой, содержащей матричные компоненты, но без определяемого компонента. В результате анализа пробы анализируемого вещества вносят поправку на холостую пробу.

- К аналитической пробе анализируемого вещества и градуировочным смесям вещества сравнения добавляют избыток какого-либо «инертного» компонента, вследствие чего небольшие различия в химическом составе матрицы анализируемого вещества и вещества сравнения становятся несущественными, и всё влияние будет определяться практически одинаковым образом одним и тем же «инертным» компонентом. Например, в методе ионометрии нитрат – селективный электрод реагирует на изменение активности нитрат – ионов, зависящей от ионной силы раствора (количества разнообразных ионов). При проведении точных измерений для создания постоянной ионной силы как градуировочные, так и растворы анализируемых веществ готовят разбавлением фоновым 1 моль/дм^3 раствором K_2SO_4 или NaClO_4 .

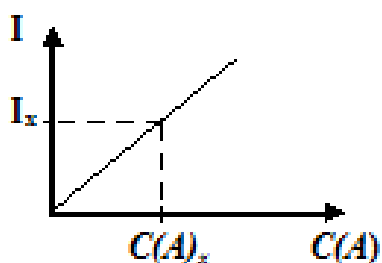
Аналитический сигнал регистрируют в виде набора чисел, спектрограмм, фотографий и т. п. (прямые измерения), по которым далее рассчитывают количество определяемого компонента в пробе анализируемого вещества (косвенные измерения).

9. Обработка результатов прямых измерений аналитического сигнала

9.1 Идентификация определяемого компонента по признакам, характерным для определяемого компонента по конкретной методике качественного химического анализа.

9.2 Расчет содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества объекта анализа (косвенные измерения):

В любом физическом методе химического анализа по данным градуировочного графика



Измеряют аналитический сигнал определяемого компонента – интенсивность того же физического свойства для пробы анализируемого вещества I_x и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента $C(A)_x$, либо $C(A)_x$ рассчитывают из уравнения связи $I = f[C(A)]$ между интенсивностью аналитического сигнала I и содержанием определяемого компонента в градуировочных смесях, подставляя в него измеренное значение аналитического сигнала определяемого компонента $I(A)_x$.

В химическом методе химического анализа

а) *В титриметрии* – на основе закона эквивалентов:

$$m(A) = C_{M_3}(B) \cdot V(B)_3 \cdot M_3(A) \cdot V(A)_{MK} / V(A)_{al};$$

$$C_m(A) = m(A) / V(A)_{MK},$$

где $m(A)$ – масса определяемого компонента A , г;

$C_{M_3}(B)$ – молярная концентрация эквивалентов титранта B , моль/дм³;

$V(B)_3$ – эквивалентный объём титранта B , измеренный бюреткой, дм³;

$M_3(A)$ – молярная масса эквивалентов компонента A , г/моль;

$V(A)_{MK}$ – объём мерной колбы, см³;

$V(A)_{al}$ – объём аликвоты раствора анализируемого вещества, измеренный мерной пипеткой, см³;

$C_m(A)$ – массовая концентрация определяемого компонента A , г/дм³;

б) *В гравиметрии* – на основе закона постоянства химического состава и закона сохранения массы элементов при химических взаимодействиях:

$$m(A) = m(\text{грав. формы}) \cdot M(A) / M(\text{грав. формы}),$$

где $m(\text{грав. формы})$, г – масса вещества, выделенного в виде гравиметрической формы;

$M(A)$ – молярная масса определяемого компонента A , г/моль;

$M(\text{гравим. формы})$ – молярная масса химического соединения, соответствующего веществу, полученного в виде гравиметрической формы, г/моль.

10. Оценка достоверности полученного результата анализа

Достоверность информации, извлекаемой из данных анализа, определяется степенью соответствия полученного значения содержания компонента в пробе анализируемого вещества истинному. Использование результатов химического анализа без объективной оценки их достоверности не имеет смысла, так как может привести к непредсказуемым социальным или экономическим последствиям.

Оценку достоверности полученного результата анализа проводят путём контроля повторяемости, воспроизводимости и правильности результата анализа. Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными (при наличии неучтённых систематических погрешностей результа-

та анализа); невозпроизводимыми и неправильными. Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методик химического анализа, обеспечивающих получение достоверных (правильных и воспроизводимых) результатов анализа. Для этого разработаны стандартные процедуры оценки достоверности получаемых результатов количественного химического анализа, которые изложены в нормативном документе [РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа].

Контроль повторяемости и воспроизводимости проводят путём повторных анализов проб анализируемого вещества либо в одинаковых условиях (контроль повторяемости), либо в различающихся (контроль воспроизводимости). Если при повторных анализах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого компонента, то такие результаты называют повторяемыми или воспроизводимыми. Например, контроль повторяемости результата анализа проб вещества на содержание окиси калия методом пламенной фотометрии в конкретной методике анализа формулируется так: «*Расхождение между результатами определений окиси калия в двух пробах при содержании её в пробе от 1 до 2 % не должно превышать 0,15%, при доверительной вероятности $P=0,95$* ».

Правильность отражает степень близости результата анализа к истинному значению содержания определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, на практике – это степень близости среднего значения результата анализа, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению. Контроль правильности результата химического анализа проводят путём анализа стандартных образцов состава вещества, химический состав которых известен и близок к составу анализируемого вещества объекта анализа, или путём анализа разбавленной пробы анализируемого вещества с добавкой стандартного образца состава вещества, или путём проведения анализа другим независимым методом и сравнением результатов анализа, полученными двумя методами.

11. Оформление результатов анализа

Содержание компонента в пробе анализируемого вещества геохимического объекта анализа получают:

- при анализе проб твердых веществ в массовых долях компонента (g/m) или массовых процентах (%),

$$\omega(A) = [\bar{\omega}(A) \pm \Delta\omega(A)] \%; \quad P = 0.95;$$

где $\omega(A)$ – процентное содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, %; $\bar{\omega}(A)$ – среднее арифметическое процентного содержания определяемого компонента из ряда результатов повторных химических анализов пробы вещества, %; $\Delta\omega(A)$ – оцененная во время выполнения анализа погрешность (неопределённость) результата анализа, либо приписанная результату из методики химического анализа, %. P – доверительная вероятность.

- при анализе проб жидких и газообразных веществ в единицах массовой концентрации g/dm^3 , g/m^3 :

$$C_m(A) = [C_m(A) \pm \Delta C_m(A)] \text{ мг/дм}^3; P = 0.95;$$

где $C_m(A)$ – массовая концентрация определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, г/дм^3 ; $C_m(A)$ – среднее арифметическое массовой концентрации определяемого компонента из ряда результатов повторных химических анализов пробы вещества, г/дм^3 ; $\Delta C_m(A)$ – оцененная во время выполнения анализа погрешность (неопределённость) результата анализа, либо приписанная результату из методики химического анализа, г/дм^3 ; P – доверительная вероятность.

Погрешность результата анализа отражает разницу между результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента. На всех стадиях анализа возникает та или иная составляющая общей погрешности результата анализа. Она может быть случайной или систематической, последняя по природе происхождения может быть методической, инструментальной или субъективной. При разработке методик анализа разработчик устанавливают природу и тип погрешностей, влияющих на результат анализа, и оценивает её суммарное значение, которое будет приписываться результату анализа, полученному по данной методике. Например, в методике химического анализа вещества природной воды на содержание нефтепродуктов информация о приписанной результату любого анализа погрешности приведена таким образом: «Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа природной воды на содержание нефтепродуктов равна $\pm 30\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ ». Погрешность результата анализа может быть также оценена во время выполнения анализа.

12. Сдача дубликатов проб на хранение или уничтожение

13. Выдача результатов анализа заказчику (геологу или геоэкологу)

Г. На рабочем столе геолога (геоэколога)

14. Графическое изображение результатов химического анализа

Анализ и интерпретация результатов определяется целью измерений. Результаты химического анализа совокупности проб вещества геологических объектов наносят на карты совместно с геологическими данными и проводят геологическую интерпретацию полученных геохимических полей и аномалий. При геоэкологическом мониторинге природных объектов сравнивают вновь полученные результаты с предыдущими результатами и фиксируют изменившуюся неслучайную геоэкологическую ситуацию.

4.2 Критерии выбора метода химического анализа

Пользователь результатов химического анализа, в том числе геолог и геоэколог, всегда стоит перед выбором метода анализа.

Предлагаемые в настоящее время аналитическими лабораториями геологу или геоэкологу методы химического анализа позволяют ответить на вопросы о том, из каких химических частиц состоит анализируемое вещество, иногда – как они расположены в объёме или на поверхности анализируемого вещества, в каких количественных отношениях они присутствуют, т.е. выполнить качественный и количест-

венный анализ отобранных проб вещества геологических объектов или окружающей природной среды.

Однако, как центральные, так и лаборатории экспедиций и крупных геолого-разведочных партий, которые выполняют около половины всех аналитических работ, оперативно обслуживая поисковые и разведочные работы, не обеспечивают все виды и все методы анализа, чаще всего, они узко специализированные. Поэтому геолог или геоэколог должен уметь критически оценивать возможности разных методов химического анализа, их достоинства и недостатки и обоснованно подходить к выбору оптимального метода анализа проб вещества тех или иных геологических объектов и, следовательно, к выбору лаборатории, выполняющей химические анализы – ответственному промежуточному звену в производственном процессе геологоразведки.

Выбор метода химического анализа относится к задачам оптимизации, то есть возможности получения необходимой и достаточной информации о химическом составе пробы анализируемого вещества объекта анализа за определённое время и за определённую стоимость. На сегодняшний день решение таких задач не формализовано и решается путём логических рассуждений и обоснований.

Выбор метода химического анализа основан на совместном использовании трёх критериев – информации о цели (виде) выполняемого химического анализа, информации о метрологических и информации об экономических характеристиках конкретных методик химического анализа, в которых описывается последовательность проведения анализа пробы вещества конкретного объекта анализа на наличие и (или) содержание конкретных компонентов конкретным методом химического анализа.

4.2.1 Цели (виды) химического анализа

Цель химического анализа отражается в обозначении видов анализа, которые должны быть выполнены с пробой анализируемого вещества.

В первую очередь ставится цель идентифицировать присутствующие в пробе анализируемого вещества компоненты (качественный анализ), либо ставится цель обнаружить наличие (качественный анализ) и (или) определить содержание (количественный анализ) определённого компонента. Компонентом может быть любое структурное образование химических частиц, например, атом, изотоп, ион, функциональная группа, молекула, ассоциация молекул, химическая фаза (макроскопление однотипных молекул в объёме твёрдого вещества). По структурным образованиям химических частиц, о которых хотят получить качественную или количественную информацию, выделяют такие виды анализа, как качественный и количественный элементный, изотопный, функциональный, молекулярный, структурно-групповой, фазовый анализ вещества объекта анализа.

Например, если данные о химическом составе пробы анализируемого неорганического вещества отсутствуют, необходимо начать исследование его элементного состава. Для идентификации и установления приближенного содержания в пробе анализируемого вещества максимально возможного числа элементов может быть использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с любым способом атомизации. Производительность и экспрессность этого метода достаточно высокая, стоимость одного элементно-определения низкая.

Во вторую очередь при выборе метода анализа руководствуются диапазоном определяемых содержаний компонента. По этому признаку выделяют следующие виды химического анализа:

- анализ вещества на содержание главных (100 – 10 %) компонентов;

- анализ вещества на содержание сопутствующих (10 – 0,01 %) компонентов;
- анализ вещества на содержание следовых (ниже 0,01 %) компонентов;
- анализ вещества на содержание микроследовых (ниже 10^{-8} %) компонентов;
- анализ вещества на содержание наноследовых (ниже 10^{-11} %) компонентов;
- анализ вещества на содержание пикоследовых компонентов или единичных атомов.

Средства измерения в различных методах анализа устроены так, что могут измерять величины аналитических сигналов, меняющиеся только в пределах одного порядка (спектрометры в УФ-, видимой- и ИК-области), трёх порядков (рентгенофлуоресцентные спектрометры), семи порядков (газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором). Однако следует помнить, что часто можно перевести следовые компоненты в сопутствующие, а сопутствующие в главные путём концентрирования определяемого компонента на стадии подготовки пробы вещества к измерению аналитического сигнала. В этом случае для определения следовых компонентов становится возможным применять метод определения сопутствующих компонентов, а для определения сопутствующих компонентов становится возможным применять метод определения главных компонентов.

Выбор метода анализа определяется также природой, происхождением и агрегатным состоянием вещества объекта анализа. По этим признакам выделяют следующие виды химического анализа:

- анализ твёрдого, жидкого, газообразного или гетерогенно-фазового неорганического вещества природного или искусственного происхождения;
- анализ твёрдого, жидкого, газообразного или гетерогенно-фазового органического вещества природного или искусственного происхождения.

Средства измерения в различных методах анализа устроены так, что могут измерять величины аналитических сигналов компонентов только в жидком органическом (высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором) или только в газообразном неорганическом и органическом веществе (газовая хроматография с детектором по теплопроводности).

Рассмотрим пример выбора метода анализа при определении форм нахождения элемента ртути в речной воде. Известно, что ртуть существует в природной воде в растворённой форме, адсорбированной на коллоидных и на взвешенных в воде твердых частицах, а также на иле на дне водоема. Валовое содержание ртути в пресных поверхностных водах составляет от 10^{-7} до 10^{-9} %, в иле от 10^{-5} до 10^{-2} %. В растворенной форме в пресных поверхностных водах ртуть находится в виде гидратированных ионов Hg^{2+} , гидроксокомплексов, комплексных соединений с гуминовыми и фульвокислотами, ртутьорганических соединений. Предполагают, что форма существования ртути, адсорбированной на коллоидных, на взвешенных твердых частицах и на иле, – это комплексные соединения с хлоридами и сульфатами, с гуминовыми и фульвокислотами, ртутьорганические соединения, сульфиды ртути и атомарная ртуть.

- Определение валового содержания ртути в различных фракциях речной воды – это количественный элементный микроследовый анализ жидкого неорганического вещества (вода) или гетерофазного (коллоидные взвешенные частицы), или твёрдого (твердые взвешенные частицы) вещества или органического (ил) вещества природного происхождения. Такой анализ может быть выполнен методами атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП, масс-спектрометрии с ИСП, атомно-абсорбционной спектрометрии, атомно-флуоресцентной спектрометрии, нейтронно-активационной спектрометрии после соответствующей подготовки проб вещества выделенных фракций из речной воды отдельно в каждой фракции.

- Определение содержания гидратированных ионов Hg^{2+} в растворённой форме – это количественный функциональный микроследовый анализ жидкого неорганического вещества (вода) природного происхождения. Такой анализ может быть выполнен методами ионометрии с использованием Hg^{2+} -селективного электрода или вольтамперометрии после соответствующей подготовки проб вещества речной воды.

- Определение содержания ртутьорганических соединений в различных фракциях речной воды – это количественный молекулярный микроследовый анализ жидкого неорганического вещества (вода) или гетерофаз-

ного (коллоидные взвешенные частицы), или твёрдого (твердые взвешенные частицы) вещества или органического (ил) вещества природного происхождения. Такой анализ может быть выполнен методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектором после соответствующей подготовки проб вещества выделенных фракций из речной воды.

- Определение содержания ртути в виде комплексных соединений с с хлоридами и сульфатами, с гуминовыми и фульвокислотами – это количественный структурно-групповой микроследовый анализ жидкого неорганического вещества (вода) или гетерофазного (коллоидные взвешенные частицы), или твёрдого (твердые взвешенные частицы) вещества или органического (ил) вещества природного происхождения. Методов определения микроколичеств такой формы нахождения ртути в природной воде в настоящее время не существует, на практике содержание данной формы рассчитывают, вычитая из валового содержания ртути содержание ионной, атомарной и ртутьорганической формы.

Выбор метода анализа может быть ограничен условием проведения таких видов химического анализа вещества, как деструктивный или недеструктивный анализ, контактный или дистанционный анализ, дискретный или непрерывный анализ.

Например, для определения возможности использования той или иной технологии переработки свинцовой руды необходимо знать диапазон содержания свинца в рудах, добытых на различных участках месторождения. Для анализа доступны неограниченные массы пробы вещества руды, концентрация свинца в нем высокая, ответ необходим точный. В этом случае для анализа пробы вещества руды можно применить такие методы, как гравиметрия или титриметрия. Если цель анализа – установить подлинность старинной монеты путём выполнения следового анализа монеты на содержание в ней свинца без её разрушения, то следует использовать рентгено-флуоресцентный метод, позволяющий провести неразрушающий анализ монеты.

Дистанционный анализ вещества некоторых объектов можно осуществить, используя гамма-спектрометрический, рентгенорадиометрический или радиолокационный методы анализа. Непрерывный анализ вещества можно осуществить с помощью автоматических средств измерения, основанных на измерении ИК-, УФ-спектров поглощения, масс-спектров и др. Однако потребность в проведении непрерывного анализа вещества каких-либо геологических объектов у геологов или объектов окружающей природной среды у геоэкологов отсутствует.

4.2.2 Метрологические характеристики методик химического анализа

Любая методика химического анализа характеризуется метрологическими характеристиками, которые могут быть использованы в качестве критерия выбора методов и методик химического анализа дополнительно к цели анализа. К метрологическим характеристикам методики химического анализа относятся предел обнаружения компонента, диапазон определяемых содержаний компонента; верхняя (нижняя) граница диапазона определяемого содержания компонента, предел определения компонента, избирательность (селективность) методики анализа, характеристика погрешности результата анализа.

Для выполнения качественного анализа проб вещества на наличие обнаруживаемого компонента при выборе метода анализа используют данные о пределе обнаружения и избирательности метода анализа.

Метрологические характеристики применяемой методики количественного химического анализа должны быть согласованы с природным рассеянием определяемых элементов (Кларком, *Приложение 5*) и с ожидаемым интервалом их содержаний в районе месторождения. Поэтому для выполнения количественного анализа используют данные обо всех метрологических характеристиках, кроме предела обнаружения. Первое, что берут во внимание – это диапазон определяемых содержаний компонента, то есть принципиальную возможность определить те содержания компонента, которые находятся в пробе анализируемого вещества, по выбранной

методике химического анализа. В некоторых методиках указывают либо верхнюю, либо нижнюю границу диапазона определяемого содержания компонента, либо его предел определения. Это говорит о том, что противоположная граница определяемых содержаний не лимитирована, и определяется возможностями усилительного устройства средства измерения.

Например, необходимо проанализировать отобранные геологами литохимические и биогеохимические пробы вещества при поиске месторождения хрома. Если выбирать метод анализа по точности получаемых результатов, то следует выбрать высокоточные методы гравиметрию или титриметрию. Однако, этими методами можно надёжно определить содержание хрома только в литохимических пробах, если его там не менее 1 %. Содержание этого элемента в растениях находится на уровне 10^{-7} – 10^{-5} %, гравиметрическим или титриметрическим методом такие содержания в принципе определить невозможно, поэтому следует выбирать менее точные, но способные определить это содержание атомно-абсорбционный или атомно-эмиссионный, или масс-спектрометрический методы анализа.

В таблице 4.1 указано фоновое содержание элементов в геосферах (кларки элементов, см. Приложение 5), и указаны методы химического анализа, обеспечивающие возможность определения содержания элементов в пробе анализируемого вещества, соответствующим их кларкам.

Таблица 4.1

Декадная таблица для весовых кларков элементов (извлечения)

Декада	Пределы содержаний, %	Элементы и их кларки	Выбираемые методы элементного анализа по нижней границе определяемых содержаний
2	10 - 1	Al(7.45); Fe(4.20); Ca(3.25); Na(2.40); Mg(3.25); H(1.00)	Al, Fe, Ca, Mg – гравиметрия или титриметрия; Na – пламенная фотометрия; H – термохимический метод, термокондуктометрический метод; рефрактометрический метод; гравиметрия, газовая хроматография, оптико-акустический метод.
4	10^{-1} - 10^{-2}	F($8 \cdot 10^{-2}$); Ba($5 \cdot 10^{-2}$); N($4 \cdot 10^{-2}$); Sr($3.5 \cdot 10^{-2}$); Cr($3 \cdot 10^{-2}$); Zr($2.5 \cdot 10^{-2}$); V($2 \cdot 10^{-2}$); Ni($2 \cdot 10^{-2}$); Zn($2 \cdot 10^{-2}$); B($1 \cdot 10^{-2}$); Cu($1 \cdot 10^{-2}$)	F – ионометрия; Ba – пламенная фотометрия; Sr – метод флуориметрии; Zr – ; N – метод газовой хроматографии; N, Cr, V, Ni, Zn, B, Cu – метод атомно-эмиссионной спектроскопии
8	10^{-5} - 10^{-6}	Pd($8 \cdot 10^{-6}$); Pt($5 \cdot 10^{-6}$); Ru($5 \cdot 10^{-6}$); Os($5 \cdot 10^{-6}$); Po($5 \cdot 10^{-6}$); Au($5 \cdot 10^{-6}$); Rh($1 \cdot 10^{-6}$); Ir($1 \cdot 10^{-6}$); Te($1 \cdot 10^{-6}$); He($1 \cdot 10^{-6}$)	Pd, Pt, Ru, Os, Au, Rh, Ir – метод инверсионной вольтамперометрии, метод масс-спектрометрии с ИСП, метод атомно-абсорбционной спектроскопии; Po – ядерно-физические методы; Te – ; He – метод газовой хроматографии, радиочастотный масс-спектрометрический метод;

Примечание: Нижняя граница диапазона определяемого содержания компонента составляет: для химических методов 10^{-2} %; для метода инверсионной вольтамперометрии 10^{-9} %; для метода газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектором 10^{-11} %; для метода масс-спектрометрии с ИСП 10^{-12} %; для ядерно-физических методов 10^{-14} %.

Предел определения элемента по применяемой методике должен быть не менее чем в три раза ниже среднего его содержания в горной породе. Требования к

пределам определения некоторых элементов в прикладной геохимии представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2
Требования к пределам определения некоторых элементов в прикладной геохимии, %

Задачи	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$
Поиски месторождений полезных ископаемых		Au	Ag Pt	Pb Cu Co Cd Ge V Be Mo Bi U Re Sn Tl Ga Se	Li Nb Ni Sb Th W Cr As Mn Ti Zr Sn B Sr Y	P Ba Ta Te Hf La Ce
Научные и прогнозные	Au	Ag Pt	Mo Bi U Re Sn Tl W	Pb Cu Co Cd Ge V Be Sc Li Nb Ni Sb Th	Cr As Ta Mn Ti Zr	P Ba

Любой результат химического анализа, полученный с использованием конкретной методики, характеризуется показателями точности измерений, такими как повторяемость, воспроизводимость и правильность. Показатель правильности результата анализа отражает систематическую составляющую погрешности, показатели повторяемости и воспроизводимости результата анализа отражают случайную составляющую погрешности.

Данные результатов химического анализа используются для решения весьма различных геологических задач, поэтому столь же различны и требования к точности выполняемых анализов. В одном случае, например при установлении химического состава нового или мало изученного редкого минерала или аттестационном анализе стандартного образца состава вещества, требуется весьма высокая точность определения компонентов с использованием прецизионных методов. При массовых анализах рядовых геологических проб вещества такая точность будет не нужна и даже вредна, так как будет удорожать стоимость анализа и сдерживать темпы геологических работ.

В веществе геосфер одни элементы характеризуются большой природной дисперсией, другие, особенно рассеянные элементы с низкими кларками, такие элементы, как *Tl, La, Nb, Be, Se, Mo* и др. – малой природной дисперсией. Для определения первой группы элементов можно использовать менее точные, полуколичественные методы анализа, для второй группы – более точные.

Согласно классификации Научного Совета по аналитическим методам (НСАМ), все методы химического анализа вещества геологических объектов разделяют по степени воспроизводимости результатов анализа, получаемых с помощью этих методов, на восемь категорий. В качестве меры воспроизводимости используют значения максимально допустимых относительных стандартных отклонений результатов определений $\sigma_{ан}$ (с доверительной вероятностью 0,95). Значения $\sigma_{ан}$ установлены НСАМ применительно к каждому полезному компоненту в зависимости от его содержания в минеральном сырье, Приложение 6. Кроме того, известно, что чем меньше содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества, тем меньше точность получаемого результата анализа. Применительно к значениям $\sigma_{ан}$ это видно из следующего примера, табл. 4.3:

Таблица 4.3

Пример значений максимально допустимых значений относительных стандартных отклонений $\sigma_{ан}$ для различных диапазонов содержаний компонента в пробе анализируемого вещества

Диапазон содержания в пробе вещества, %	Относительное стандартное отклонение, $\sigma_{ан}$, %	Диапазон содержания в пробе вещества, %	Относительное стандартное отклонение, $\sigma_{ан}$, %
железо		золото	
20.0 – 29.9	1.0	0.05 – 0.009	3.2
0.5 – 0.99	11	0.005 – 0.0099	12
0.0002 – 0.00049	30	0.0002 – 0.00049	30

Относительное стандартное отклонение $\sigma_{ан}$, характеризующее воспроизводимость результатов анализа по конкретной методике, не должно превышать значение природного рассеяния элемента $\sigma_{прир}$ во всем ожидаемом интервале содержаний.

Разнохарактерность природных объектов и многообразие решаемых задач требуют наличия в арсенале геологов методов, обладающих различной точностью. Вне зависимости от категорий точности и сложности методов химического анализа резкая изменчивость химического состава вещества объектов анализа заставляет использовать такие методики анализа, метрологические характеристики которых в минимальной степени зависят от матрицы анализируемого вещества, а также обеспечивают изучение природных вариаций химического состава вещества геологических объектов.

При выборе методов по точности нужно всегда исходить из характера решаемых задач или специфических особенностей исследуемого объекта. Такой особенностью может быть, например, неравномерность оруденения (коэффициент вариации содержания элемента), величина погрешности опробования, воспроизводимость технологической операции и т. д.

Например, на рис. 4.3. представлено распределение составляющих Σ_i/Σ_{Σ} общей погрешности методики анализа, Σ_{Σ} , возникающие на стадиях анализа проб твёрдого вещества геологического объекта.

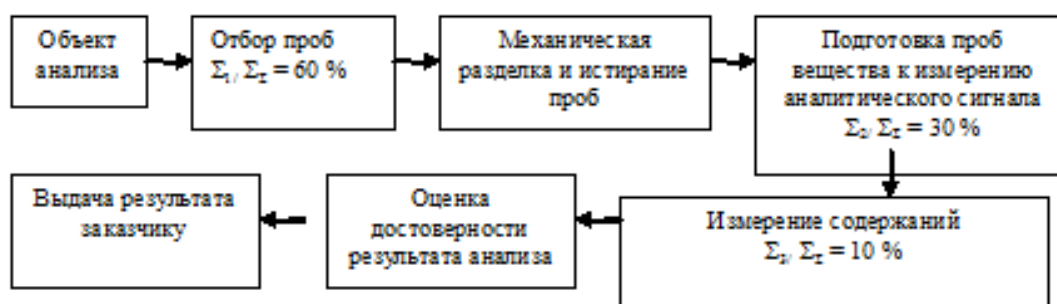


Рис. 4.3. Составляющие Σ_i/Σ_{Σ} общей погрешности методики анализа, Σ_{Σ} , возникающие на стадиях анализа проб твёрдого вещества геологического объекта

Как видно из приведённой схемы анализа, воспроизводимость технологической операции отбора рабочих проб в полевых условиях, например, с помощью скребка, рис. 4.4. формирует большую часть общей погрешности результата химического анализа.



Рис.4.4 Отбор проб золотосодержащей руды с помощью скребка

Уменьшить составляющую погрешности на стадии подготовки проб вещества к измерению аналитического сигнала можно за счет выбора более избирательного метода анализа, позволяющего определить компонент на фоне других без их отделения, маскирования, разделения лабораторными способами. Применение высокоточного метода, ошибки которого составляют меньше 20 – 30% от общей погрешности определяемой величины, является метрологически неоправданным, гораздо полезнее знать, с какой погрешностью сделано то или иное определение, чем применять «точный» метод, не имея представления об его истинной ошибке.

Следовательно, геолог и химик-аналитик для получения достоверных данных химического анализа проб, должны работать в тандеме: геолог должен иметь представление о возможностях методов химического анализа, а химик-аналитик о цели геологического анализа, априорную информацию о химическом составе поступивших для анализа в аналитическую лабораторию проб вещества, о месте и способе отбора проб.

4.2.3 Экономические характеристики, обеспечивающие конкурентоспособность методики химического анализа

К экономическим характеристикам, используемым в качестве критерия выбора метода и методики химического анализа, относятся число определяемых компонентов из одной навески аналитической пробы вещества, экспрессность и стоимость анализа.

Методы химического анализа различаются возможностью определять различное количество компонентов из одной навески аналитической пробы. Так некоторыми методами, например методом ионометрии, можно определить только один компонент, другими методами можно определить до ста компонентов из одной навески, например методом газовой или жидкостной хроматографии.

При проведении ряда геохимических работ требуется одновременное определение большого количества компонентов из одной навески. Так, для определения типа горных пород по породообразующим элементам проводится силикатный многокомпонентный анализ. Многокомпонентный анализ нужен для выполнения анализов металлотрических проб, анализа химического состава тысяч групповых проб вещества на комплекс сопровождающих основное оруденение элементов. Определить 20 – 30 элементов в одной навеске пробы вещества горной породы, руды и минерала, природной воды при их содержании от 1 до 10^{-4} % позволяет метод атомно-

эмиссионной спектроскопии с ИСП, рентгено-флуоресцентный метод. Микроследовый анализ таких же проб можно провести методами атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии с ИСП, однако число определяемых элементов из одной навески этими методами будет в 2 – 5 раз меньше.

Экспрессность анализа – быстрота выполнения анализа, иначе время, затраченное на анализ. Экспрессные анализы это те анализы, в которых затраты времени на подготовку проб к конечному определению и соответственно продолжительность анализа минимальны. Как правило, в них исключены операции подготовки проб вещества к измерению аналитического сигнала, связанные с химическими превращениями вещества, которые обычно трудоемки и требуют специальной подготовки химика-аналитика. Поэтому экспресс-методам должна быть присуща высокая избирательность.

Например, в элементном анализе требования к подготовке проб анализируемого вещества изверженной или осадочной горной породы, почвы, золы растений, природной воды для измерения аналитического сигнала зависят от применяемой модели средства измерения в выбранном методе анализа, рис. 4.5.



Рис. 4.5 Характер подготовки проб анализируемого вещества при определении сопутствующих и следовых содержаний элементов в зависимости от выбираемого метода химического анализа

Наличие операций перевода пробы природного вещества в необходимое для анализа агрегатное состояние, устранения влияния мешающих компонентов, концентрирование определяемого элемента определяет продолжительность определения элемента не только конкретным методом анализа, но и конструкцией средства измерения, реализующего один и тот же метод.

Экспрессность анализа может быть повышена за счет оптимальной организации анализа по групповому определению элементов. В этом случае затраты труда на подготовку пробы к измерению аналитического сигнала приходятся на целую группу элементов, что значительно сокращает время анализа. Тогда содержание щелочных металлов в пробе анализируемого вещества можно определить методом фотометрии пламени из одного и того же подготовленного раствора этой пробы. Из од-

ной навески пробы анализируемого вещества методом атомно-абсорбционной спектрометрии может быть определено содержание *Co, Ni, Cu, Zn, Cd*, а из другой – методом рентгеновской спектрометрии, может быть определено содержание *Pb, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, U, Th, Nb*.

В элементном анализе большого количества однородных проб предпочтение должно быть отдано методам химического анализа, не предполагающим растворение пробы анализируемого вещества. Например, методы ЭСА с искровым атомизатором, РСА, НАА должны быть выбраны в таких задачах не только из-за экспрессности, но также и потому, что исключается дополнительно возможное внесение загрязнений с используемыми для растворения реагентами, что значительно снизит погрешность результата анализа.

Однако в связи со спецификой проведения геологических исследований далеко не всегда наличие экспрессного метода позволяет организовать экспрессный анализ отобранных проб вещества. Для геологической партии, ведущей поиски за многие сотни километров от аналитической базы, экспрессность применяемого в лаборатории метода становится незначимой. Трудности транспортировки отобранных геологами проб вещества геологических объектов, неизбежная очередность выполнения анализов сводят на нет все преимущества скоростного анализа. Поэтому в геологоразведке следует выбирать такие методы и средства измерения, которые позволяют непосредственно в экспедиционных условиях выполнить элементный анализ, например, радиометрическим, рентгено-флуоресцентным, атомно-абсорбционным методами; молекулярный анализ органических веществ хроматографическими методами, для которых разработаны переносные портативные средства измерений. Своевременное получение результатов анализа способствует более качественному и целенаправленному проведению геологоразведочных работ и позволяет использовать эти данные для оперативного управления производственным процессом.

Стоимость анализа складывается из стоимости используемых средств измерений, стоимости расходных материалов и реактивов, оплаты труда оператора (квалификации оператора и трудоемкости проведения анализа). Обычно стоимость анализа рассчитывается на стоимость определения одного компонента. Поэтому стоимость многокомпонентного анализа одной пробы на содержание 20 элементов методами атомно-эмиссионной, рентгено-флуоресцентной, атомно-абсорбционной спектрометрии, γ -спектрометрии или масс-спектрометрии может оказаться намного дешевле, чем однокомпонентный анализ 30 проб на содержание этих же элементов слабо избирательными методами гравиметрии, титриметрии, фотоколориметрии, несмотря на то, что в этих методах используются простейшие дешевые средства измерения – аналитические весы, мерная посуда, фотоколориметр.

Иногда стоимость анализа становится определяющим критерием в выборе метода анализа по сравнению с точностными характеристиками методики анализа. При анализе большого числа однотипных по составу проб на широкий круг элементов (до 30 – 40) в лабораториях, выполняющих массовые анализы, должны применяться экспрессные, средней точности и достаточно дешевые методы химического анализа.

Комплекс используемых в аналитической лаборатории химических и физических методов анализа и достигнутый уровень методических разработок определяет её техническую оснащенность. Поскольку и средства измерения и методики анализа, в отличие от метода анализа, находятся постоянно в стадии совершенствования,

нельзя рекомендовать конкретный рациональный комплекс используемых методов для решения той или иной геохимической задачи, можно только указать основные положения, определяющие их выбор.

4.3 Требования к методам и методикам химического анализа

4.3.1 Требования к методикам химического анализа

Требования к методикам химического анализа обосновываются практически потребностями в результатах химического анализа. Потребности, в свою очередь, могут быть выражены как желание выполнить определённые виды химического анализа, как желание получить результаты анализа с заданными метрологическими характеристиками и за определённую стоимость.

Любая методика химического анализа содержит описание последовательности действий при выполнении анализа. Требования к содержанию методики химического анализа являются общими для методик выполнения измерения любых физических величин и изложены в [ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) выполнения измерений]. Согласно этому документу методика химического анализа содержит следующие разделы:

Вводная часть, содержит сведения о назначении и области применения документа на методику измерений, сведения о наименовании измеряемой величины, ее специфики и специфики измерений, сведения о диапазоне измерений измеряемой величины, название применяемого метода химического анализа; при необходимости представляется химическая формула определяемого по методике компонента, его молекулярная масса. Для компонентов, определяемых в объектах окружающей природной среды, приводится их токсикологическая характеристика и значение ПДК в конкретной природной среде.

Раздел *«Требования к показателям точности результата химического анализа»* содержит числовые значения показателей точности результата анализа – допускаемую и (или) приписанную неопределенность результата анализа или норму погрешности и (или) приписанные характеристики погрешности результата анализа;

Раздел *«Отбор проб»* содержит описание условий и способа отбора проб вещества или материала, описание способа их консервации, предварительной подготовки, транспортирования и хранения, если химический анализ проводится через определённое время после отбора пробы анализируемого вещества.

Раздел *«Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам»* содержит перечень всех средств измерений, вспомогательных устройств, материалов, реактивов, применяемых при выполнении измерений. В разделе приводят метрологические характеристики средств измерений и веществ сравнения (стандартных образцов состава вещества или химических реактивов), технические характеристики вспомогательных устройств и качественные характеристики материалов и реактивов с обозначением документов, в соответствии с которыми их выпускают, перечень применяемых растворов. В разделе приводят описание процедуры приготовления стандартных газовых, жидких или твёрдых аттестованных смесей из вещества сравнения, описание процедуры приготовления применяемых растворов, сроки и условия их хранения.

Раздел *«Метод (методы) измерений»* содержит описание приемов сравнения измеряемой физической величины с ее единицей в соответствии с принципом, по-

ложенным в основу метода.

Раздел *«Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и экологической безопасности»* содержит требования, выполнение которых обеспечивает при выполнении химического анализа безопасность труда, соблюдение норм производственной санитарии и охрану окружающей среды

Раздел *«Требования к квалификации операторов»* включают в методику при использовании сложных неавтоматизированных средств измерений и процедур обработки их результатов. Он содержит сведения об уровне квалификации (профессии, образовании, практическом опыте и др.) лиц, допускаемых к выполнению измерений.

Раздел *«Требования к условиям выполнения измерений»* содержит перечень внешних влияющих величин, их номинальных значений и (или) границ диапазонов возможных значений, а также другие характеристики влияющих величин, требования к объекту измерений. К числу внешних влияющих величин относят параметры окружающей среды, такие как температура, давление и влажность атмосферного воздуха, стабильность параметров питающей электрической сети, кондуктивные помехи и электромагнитные наводки, механические вибрации запыленность и загазованность в испытательной лаборатории.

Раздел *«Подготовка к выполнению измерений»* содержит описание подготовительных работ, которые проводят перед выполнением непосредственно прямых измерений. К этим работам относят предварительное определение значений внешних влияющих величин и их сведение к минимуму, подготовку проб анализируемого вещества к измерениям, подготовку градуировочных смесей при использовании физических методов анализа, подготовку и проверку режимов работы средств измерений и других технических устройств (установка нуля, выдержка во включенном состоянии, тестирование и т.п.). Если при выполнении количественного химического анализа предусматривается установление градуировочной характеристики, то в разделе приводят способы ее установления и контроля.

Раздел *«Порядок выполнения измерений»* содержит перечень, объем, последовательность операций выполнения прямых измерений, периодичность и число измерений, критерии приемлемости результатов промежуточных измерений, требования к представлению промежуточных и конечных результатов (число значащих цифр) измерений. Для методик химического анализа приводят также требования к массе и числу навесок аналитической пробы анализируемого вещества, а при необходимости, указания о проведении контрольного (холостого) опыта и описание операций по устранению влияния мешающих компонентов пробы.

Раздел *«Обработка результатов измерений»* содержит описание способов обработки полученных результатов прямых измерений и способов получения результатов косвенных измерений – способов расчета содержания компонента по формуле или получения результата анализа из градуировочного графика.

Раздел *«Оформление результатов химического анализа»* содержит указания к числу значащих цифр и требования к форме представления результатов химического анализа.

Раздел *«Контроль точности результатов химического анализа»* содержит указания о контролируемых параметрах, описание процедуры приготовления образцов для контроля точности получаемых результатов химического анализа, нормах контроля, рекомендации по периодичности контроля, средствах и процедурах внутрилабораторного оперативного контроля точности результата анализа.

4.3.2 Главные требования к методам и методикам химического анализа в геологии

Аналитические подразделения центральных геологических лабораторий и научно-исследовательских институтов, а также экспедиционные лаборатории и лаборатории полевых партий обеспечивают потребность геологов в результатах химического анализа отобранных геологами проб вещества геологических объектов. Аналитические службы работают по единой системе нормативных документов, включающих метрологические оцененные и утвержденные на отраслевом уровне инструкции, и методические указания, регламентирующие применение системы контроля качества выдаваемых результатов. Все типы лабораторий аккредитованы на выполнение соответствующих видов и методов химического анализа. Качество аналитических работ контролируется системой внутрилабораторного и внешнелабораторного контроля.

На практике в поисковой геологии выполняют три категории анализов, определяемых их метрологическими характеристиками:

- Рядовые анализы проб вещества с целью определения широкого круга металлов со сравнительно малым пределом определения порядка $n \cdot 10^{-4}$ % и с невысокой относительной воспроизводимостью в 20 – 50 %. Эта категория анализов выполняется обычно при поисках месторождений по первичным и вторичным ореолам рассеяния.

- Анализы проб вещества с целью определения широкого круга металлов или отдельных элементов со сравнительно малым пределом определения порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ % и с повышенной относительной воспроизводимостью порядка 5 – 10 %. Эта категория анализов выполняется при прогнозно-металлогенических, геологосъёмочных и экологических исследованиях.

- Высокоточные анализы проб вещества с пределом определения $10^{-5} - 10^{-7}$ % и относительной воспроизводимостью 2 – 5 %. Эта категория анализов выполняется обычно при изучении изотопного состава вещества, кларков элементов и решении широкого круга научных вопросов.

В поисковой геологии перед геологической аналитической службой выдвигается ряд требований, как общего, так и специфического характера, определяемых решаемыми геологами задачами. В настоящее время при изучении вещества геологических объектов и анализе добытого минерального сырья применяются практически все современные методы химического анализа.

Установление химического и фазового состава проб самых разнообразных, часто очень сложных природных, а также искусственных веществ геологических объектов может быть выполнен любым методом по методикам, удовлетворяющим следующим основным требованиям.

- Должны быть в наличии методики элементного и изотопного анализа проб вещества геологических объектов, охватывающие большой диапазон содержаний практически всех элементов, например, начиная от содержаний в $10^{-7} - 10^{-5}$ % для вещества горных пород, породообразующих минералов, растений, вод и до содержаний в несколько десятков процентов в веществе руд, аксессуарных минералов и продуктов их технологической переработки, а также содержаний или соотношений изотопов. Этот диапазон включает разницу в содержаниях компонентов до 6 – 8 и более математических порядков.

- Методики химического анализа должны обеспечивать доктларковый (для широкого круга элементов 10^{-5} – 10^{-3} %) предел определения элементов, а для отдельных элементов, таких как *Au, Ag, Bi, Pt* он должен быть от 10^{-6} и до $n \cdot 10^{-9}$ %.

- В сферу деятельности аналитических лаборатории геологической службы входит определение большинства элементов периодической системы, встречающихся во всем многообразии сочетаний, которые нам дает природа. При технологическом переделе сырья эти природные соотношения претерпевают существенные изменения, что усложняет задачу анализа, стоящую перед химиком-аналитиком. Кроме элементного анализа в настоящее время методики химического анализа должны обеспечивать возможность проведения функционального, молекулярного и фазового анализов проб вещества геологических объектов. Методики функционального анализа необходимы при изучении катионного и анионного состава горных пород, руд и минералов, качества природных вод по катионному и анионному составу, при изучении фракционного состава нефти на нефтяных месторождениях. Методики молекулярного анализа необходимы для определения молекулярного состава проб вещества при поиске месторождений нефти и природных газов. Методики фазового анализа необходимы для изучения форм нахождения элементов – металлов в минералах, в межзерновом пространстве, в газо-жидких и расплавных включениях.

- Многообразии качественного и количественного сочетания элементов периодической системы в природных образованиях и продуктах технологического передела минерального сырья, где эти природные соотношения претерпевают существенные изменения, требует разработки такого же многообразия методик химического анализа, что практически невозможно. Отсюда вытекает весьма важное требование к методикам химического анализа минерального сырья – высокая избирательность к определяемым компонентам, т. е. минимальная зависимость результатов анализа от содержания сопутствующих компонентов в пробе анализируемого вещества геологического объекта. Высокая избирательность может быть обеспечена применяемым методом анализа, подготовкой пробы вещества к измерениям и математическим обеспечением обработки результатов измерений аналитического сигнала.

- Методики должны обеспечивать химический анализ пробы вещества массой от нескольких килограммов, взятых с больших участков земной поверхности, с отдельных выходов рудных тел, с участков керна, до нескольких миллиграммов для зерен минералов и микровключений с сопоставимой достоверностью. Для этого в методике химического анализа должна быть четко описана процедура подготовки представительной аналитической пробы вещества.

- Аналитические данные используются для решения весьма различных геологических задач, следовательно, различны и требования к точности результата анализа – его правильности и прецизионности. Точность результатов анализа должна быть достаточной для решения поставленных геологических задач. Например, при установлении химического состава нового минерала или аттестационном анализе стандартного образца состава вещества, выполнения контрольных анализов требуется весьма высокая точность определения компонентов с использованием прецизионных методов. При массовых анализах рядовых геологических проб вещества такая точность будет не нужна и даже вредна, так как будет увеличивать стоимость анализа и сдерживать темпы

геологических работ. Методика химического анализа должна обеспечивать сопоставимость результатов анализов, выполняемых в многочисленных лабораториях при проведении региональных геологических работ на больших территориях и многими организациями. Поскольку геологическое изучение объектов это продолжительный процесс, в котором участвуют различные службы, то для длительного и разностороннего использования аналитической химической информации обязательным условием является наличие в методике химического анализа процедуры оперативного контроля точности результатов анализа.

- Для решения многих задач требуется одновременное определение большого количества компонентов в пробе анализируемого вещества. Так, для классификации горных пород проводится определение породообразующих элементов (силикатный анализ). Многокомпонентный анализ нужен также для выполнения исследования металлотрических проб, изучения химического состава групповых проб вещества на комплекс сопровождающих основное оруденение элементов. В то же время большие объемы химических анализов связаны с определением одного – двух основных компонентов. Следовательно, аналитические лаборатории должны иметь методики как для одновременного определения максимального числа компонентов в пробе анализируемого вещества из одной навески, так и для однокомпонентного анализа.

- Большое число анализируемых проб вещества обуславливает широкое использование методик, позволяющих быстрое получение результатов химического анализа. Эти методики основаны на применении высокопроизводительных экспрессных методов анализа, обычно физических, в которых операции химической подготовки пробы вещества к измерениям (перевод вещества в необходимое агрегатное состояние, устранение влияния сопутствующих компонентов, концентрирование компонента) сведены к минимуму.

- В связи со спецификой проведения геологических исследований далеко не всегда наличие экспрессного метода позволяет организовать экспрессный анализ отобранных образцов. Для геологической партии, ведущей поиски за многие километры от аналитической базы, экспрессность применяемого в лаборатории метода не дает ощутимого эффекта. Трудности транспортировки проб вещества геологических объектов, неизбежная очередность выполнения заказов в лаборатории сводят на нет все преимущества экспрессного метода анализа. Поэтому при геологических исследованиях имеется потребность проводить определение компонентов в веществе геологических объектов непосредственно в экспедиционных условиях. Своевременное получение результатов химического анализа способствует более качественному и целенаправленному проведению геологоразведочных работ и позволяет использовать эти данные для оперативного управления производственным процессом. Для этого должны быть методики, основанные на таких методах химического анализа и обеспеченные такими средствами определения химического состава вещества, которые позволяют проводить химический анализ по возможности с максимальным приближением к месту полевых работ, в том числе с портативными измерительными приборами.

- Геохимические методы поиска месторождений полезных ископаемых в основном связаны с отбором проб твердого, жидкого или газообразного вещества геологических объектов. Есть определённый круг задач в геологии при решении которых необходимо устанавливать наличие определённых компонентов и их

содержание в веществе геологических объектов без отбора пробы (дистанционный анализ). Такой вид анализа выполняют в полевых условиях по соответствующим методикам химического анализа. Например, для поисков месторождений радиоактивных руд проводят аэрогеохимические съёмки, выполняемые с самолёта, вертолёта или аэростата, основанные на применении гамма-спектрометрического метода анализа без отбора проб и на расстоянии. Рентгенорадиометрическим методом без отбора проб проводят определение элементного состава горных пород и руд по коренным и рыхлым отложениям, по стенкам горных выработок и естественных обнажений, по разрезу скважин при каротаже, по извлеченному бурением керну, штуфов, шлама. Дистанционный химический анализ без отбора проб выполняют также в некоторых геофизических методах поиска месторождений полезных ископаемых, основанных на измерении отражённого объектами радиоволнового излучения после облучения их искусственными источниками, либо измерения собственного излучения тел, либо измерения отражённого телами солнечного излучения в ультрафиолетовом диапазоне.

- Современные методики химического анализа должны обеспечивать максимально возможную автоматизацию химического анализа и прямой ввод результатов в ЭВМ с дальнейшей простотой и объективным характером документирования результатов химического анализа.

- Методики химического анализа должны обеспечивать оптимальное соотношение между минимально возможной стоимостью и экспрессностью анализа как при массовых анализах однотипных по химическому составу проб вещества, так и при анализе отдельных проб вещества совершенно разных по химическому составу и часто уникальных.

Как показывает анализ вышеприведённых требований, выдвигаемых в поисковой геологии перед геологической аналитической службой, некоторые из этих требований носят противоречивый и трудно совместимый характер. Например, низкий предел обнаружения или определения и высокая точность результатов анализа при низкой их стоимости; или портативность аппаратуры и максимальный перечень определяемых компонентов в пробе анализируемого вещества из одной навески трудно совместимы.

4.3.3 Главные требования к методам и методикам химического анализа в геоэкологии

В геоэкологии основное применение методов химического анализа связано с определением компонентов, загрязняющих окружающую природную среду при разработке и эксплуатации месторождений полезных ископаемых, и с оценкой истощения природных ресурсов.

Загрязнение атмосферного воздуха, природной воды и пахотного слоя почвы – это изменение химического состава названных объектов в результате производственной и непроизводственной деятельности человека, способных вызвать ухудшение качества этих объектов. Загрязнение происходит за счет выбросов газообразных отходов, сбросов сточных вод, жидких и твёрдых отходов промышленных предприятий, в том числе добывающих, жилищно-коммунального хозяйства, сельского хозяйства, транспорта.

Контроль за загрязнением атмосферного воздуха, природной воды и пахотного слоя почвы вредными химическими компонентами (атомами, изотопами, ионами, молекулами, группой родственных соединений) основан на сравнении результатов измерения их содержаний в пробах вещества объектов окружающей среды с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) этих компонентов.

ПДК – это максимальное количество вредного химического компонента, содержащееся в единице объема (воздуха, воды) или массы (почва), которое при ежедневном воздействии в течение неограниченно продолжительного времени не вызывает в живом организме каких-либо патологических отклонений, а также неблагоприятных наследственных изменений для потомства.

Величины ПДК химических компонентов в атмосферном воздухе выражаются $мг/м^3$; в природной воде в $мг/дм^3$; в пахотном слое почвы в $мг/кг$. ПДК для конкретных компонентов имеют различные величины в различных средах. Наряду с величинами ПДК указывается класс опасности и лимитирующий показатель вредности, по которому установлен ПДК.

Основным методом нормирования содержаний вредных химических компонентов в объектах окружающей природной среды является токсикологический эксперимент на животных, которые в специальных («затравочных») камерах подвергаются воздействию различных концентраций изучаемого токсичного вещества. В эксперименте участвуют традиционные животные – мыши, крысы, кролики, морские свинки. Применяют также расчетные методы и прогнозирование величин ПДК по аналогии с ПДК для родственных по химическим или токсикологическим свойствам соединений. Разработка ПДК и временных гигиенических нормативов вредных компонентов проводится в подразделениях научных учреждений, высших учебных заведений, санитарно-эпидемиологических станций, получивших аккредитацию Департамента Госсанэпиднадзора Минздрава России. Процесс установления (разработки) ПДК длителен (около 1 года) и дорог. Одновременно с проведением токсикологического эксперимента разрабатывается методика количественного химического анализа для периодического контроля за содержанием токсичного компонента, которая затем утверждается вместе с утверждением ПДК и публикуется в виде «Методических указаний» в соответствующих изданиях Министерства социального развития РФ (бывшего Министерства здравоохранения). ПДК являются гигиеническими нормативами, утверждаемыми постановлением Главного Государственного санитарного врача Российской Федерации. Список (перечень) ПДК для воздуха, воды и почвы периодически публикуется в официальных изданиях Минздрава России. Никакие другие издания (энциклопедии, справочники, научные монографии и др.) не могут служить источником надежной информации о величинах ПДК.

В прикладной геоэкологии к методикам химического анализа сформулирован ряд требований общего характера, таких же, как в геологии, так и специфического характера, определяемого решаемыми геоэкологами задачами. Главное специфическое требование к методикам химического анализа проб вещества объектов окружающей среды – предел обнаружения компонента должен быть ниже ПДК.

На сегодняшний день требования к методам анализа атмосферного воздуха установлены в «ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», к основным относятся следующие:

- Метод должен быть избирательным в присутствии постоянно и наиболее часто содержащихся в атмосфере вредных компонентов, например: SO_2 , NH_3 , CO , H_2S , NO_x , CO_2 , H_2O , взвешенных частиц.

- Погрешность методики не должна превышать $\pm 25\%$ во всем диапазоне измеряемых концентраций загрязняющего компонента.
- Методика должна обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего компонента в пределах величин от 0,8 до 10 ПДК.
- Поглотительные приборы и устройства должны обеспечивать эффективность поглощения исследуемого загрязняющего компонента не менее, чем 95%.
- В методике должно быть указано время, в течение которого стабильны (устойчивы) продукты химических реакций, предшествующих определению загрязняющего компонента.

Требования к методикам анализа природных вод установлены в [ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств], и относятся только к погрешности результата анализа.

Например, в стандарте установлены нормы погрешности измерений ($\pm \delta_n, \%$) показателей состава природных вод в зависимости от диапазона содержания определяемого компонента в воде ($мг/дм^3$): до 0,00001 $мг/дм^3$ – $\pm 80\%$; от 0,00001 до 0,0001 $мг/дм^3$ – $\pm 70\%$; свыше 0,0001 до 0,001 $мг/дм^3$ – $\pm 60\%$; свыше 0,001 до 0,01 $мг/дм^3$ – $\pm 50\%$; свыше 0,01 до 0,1 $мг/дм^3$ – $\pm 40\%$; свыше 0,1 до 1 $мг/дм^3$ – $\pm 35\%$; свыше 1 до 10 $мг/дм^3$ – $\pm 30\%$; свыше 10 до 100 $мг/дм^3$ – $\pm 25\%$; свыше 100 до 500 $мг/дм^3$ – $\pm 20\%$; свыше 500 до 1000 $мг/дм^3$ – $\pm 15\%$.

Требования к методам анализа почв установлены в [ГОСТ 17.4.3.03-85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ] и в [ГОСТ 17.4.3.04-85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения]. К основным требованиям относятся следующие:

- обеспечивать определение количества загрязняющего компонента на порядок ниже его предельно допустимого количества (ПДК - санитарно-гигиеническое);
- воспроизводимость результатов анализа, обеспечиваемое методикой анализа, не должна превышать 30%;
- обеспечивать селективность относительно анализируемого компонента.

Сложность задач, стоящих перед геоэкологами, а также то обстоятельство, что природные объекты являются самыми трудными объектами для анализа, также требуют применения практически всех имеющихся в настоящее время методов химического анализа.

4.4 Самостоятельная работа:

Решение типовых задач по выбору метода химического анализа

Задача 1.

Ознакомьтесь с текстом стандарта [ГОСТ Р 53657-2009 Национальный стандарт Российской Федерации. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (II) в пересчете на оксид], например, по ссылке <http://kodeks.lib.tpu.ru/kodeks/#>

Какой метод анализа использован в методике, изложенной в ГОСТ Р 53657-2009, для определения железа (II) в пробе вещества железной руды? С какого раздела и по какой изложена методика химического анализа в стандарте? Перечислите

стадии химического анализа пробы вещества железной руды на содержание железа (II). В какое агрегатное состояние и как переведена проба анализируемого вещества железной руды для измерения аналитического сигнала железа (II)? Какой способ концентрирования используется при определении железа (II) методом дихроматометрии по методике? Какие способы отделения, разделения или маскирования использованы в методике? В какую форму нахождения переведён элемент Fe при измерении аналитического сигнала? Какой способ сравнения с эталоном применён в данной методике? Как находят содержание иона железа (II) в пробе анализируемого вещества железной руды? Каким способом подтверждают достоверность полученного результата анализа?

Задача 2.

В лабораторию доставлены пробы вещества промывочной жидкости и керна из пробурённой скважины для установления наличия признаков месторождения нефти. Сформулируйте аналитическую задачу, обозначьте анализируемые вещества и определяемые в них компоненты по прямым и косвенным признакам наличия месторождения нефти. Укажите критерии выбора методов анализа и предложите и обоснуйте перечень методов анализа определяемых компонентов в пробах промывочной жидкости и керна, с помощью которых задача может быть решена.

Рекомендуемый источник информации по объектам анализа, анализируемому веществу и по определяемым компонентам: <http://www.npcgeo.ru/files/page/page3-file-teoreticheskieosnovy.pdf>

Задача 3.

Сформулируйте аналитическую задачу для определения форм нахождения элемента меди в подземной воде; обозначьте критерии выбора метода анализа и предложите и обоснуйте перечень методов анализа, с помощью которых задача может быть решена. Рекомендуемая литература по формам нахождения меди в поверхностных водах [Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах /П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 268 с.].

Вопросы для самоконтроля

Стадии химического анализа пробы вещества объекта анализа

1. В чём заключается сложность и трудность химического анализа проб вещества геохимических объектов?
2. Перечислите последовательность стадий при проведении химического анализа проб вещества для решения геологических задач.
3. Кто, где, чем и как отбирают литохимические пробы для решения геологических задач?
4. Кто, где, чем и как отбирают гидрохимические пробы для решения геологических задач? С какой целью и чем консервируют некоторые гидрохимические пробы в полевых условиях?
5. Кто, где, чем и как отбирают атмосферические пробы для решения геологических задач?
6. Кто, где, чем и как отбирают биогеохимические пробы для решения геологических задач? В какое агрегатное состояние переводят далее биогеохимические пробы?

7. Что такое рабочая, лабораторная и аналитическая проба вещества объекта анализа? Где и как получают лабораторную пробу вещества из литохимических, гидрохимических, атмосферических и биохимических проб?
8. Что такое представительная проба вещества? В чём заключается сложность её приготовления? Какие способы механической разделки твердых проб горных пород, руд и минералов применяют для получения представительной лабораторной пробы? Какие способы сокращения пробы твердого вещества используют при получении лабораторной и аналитической пробы?
9. Что такое подготовка лабораторной пробы анализируемого вещества к измерениям аналитического сигнала определяемого компонента, и зачем её проводят при выполнении химических анализов веществ различных объектов анализа?
10. Какие операции может включать в себя подготовка пробы вещества к измерению аналитического сигнала определяемого компонента?
11. В каком случае требуется растворение пробы вещества?
12. В каком случае требуется разделение, отделение или маскирование каких-либо компонентов пробы вещества?
13. В каком случае требуется концентрирование определяемого компонента в пробе анализируемого вещества?
14. Что такое аналитическая форма определяемого компонента, и в каком случае требуется её получить?
15. Какую роль играет стандартный или стандартизованный раствор титранта в химическом методе количественного химического анализа – титриметрии? Как их готовят и как называется эта стадия химического анализа?
16. Какую роль выполняет градуировочный график, построенный в координатах «Интенсивность измеренного физического свойства – концентрация определяемого компонента в градуировочных растворах» в физических методах количественного химического анализа? Как называется стадия химического анализа, связанная с градуировкой средства измерения?
17. Что является аналитическим сигналом определяемого компонента в методе гравиметрии, методе титриметрии и в любом физическом методе химического анализа? Каким образом из измеренного значения аналитического сигнала находят содержание определяемого компонента в пробе анализируемого вещества и как называется эта стадия химического анализа?
18. Какая стадия предшествует оформлению результата химического анализа и зачем её проводят?
19. Как распределяются обязанности геолога и химика-аналитика при выполнении химического анализа с целью получения достоверных результатов о составе вещества объекта анализа?

Критерии выбора метода химического анализа

1. Какими критериями пользуются при выборе метода химического анализа вещества объекта анализа?

2. Какие виды анализа определяют выбор метода анализа, а какие – методику анализа?
3. Перечислите метрологические характеристики методов и методик химического анализа веществ. С какой целью их используют?
4. Что такое диапазон определяемых содержаний компонента в пробе вещества объекта анализа? Почему в некоторых методиках указывают только нижнюю или только верхнюю границу определяемых содержаний компонента в пробе вещества объекта анализа?
5. Чем отличаются предел обнаружения и предел определения компонента в пробе вещества объекта анализа?
6. Что такое правильность результата химического анализа?
7. Что такое воспроизводимость результатов химического анализа? Какой количественной характеристикой оценивается воспроизводимость результатов химического анализа?
8. Опишите Ваше представление о селективности (избирательности) метода анализа.
9. Перечислите экономические характеристики методик химического анализа веществ, дополнительно используемые для выбора метода и методики химического анализа. Чем определяется стоимость химического анализа?
10. Какое число определяемых компонентов можно определить из одной навески? Приведите примеры однокомпонентных и многокомпонентных методов анализа.
11. Что такое экспрессность химического анализа? Какие стадии химического анализа определяют его экспрессность?
12. Как выбирают метод и методику химического анализа геологи?

Требования к методам и методикам химического анализа в геологии и геоэкологии

1. Какую информацию отражает методика химического анализа.
2. Перечислите разделы методик химического анализа.
3. Перечислите главные требования к методам и методикам химического анализа в геологии.
4. Перечислите главные требования к методам и методикам химического анализа в геоэкологии.

Рекомендуемая литература

1. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство. / Под ред. В.В. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
2. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. – М.: Лаб-Пресс, 2005. – 754 с.
3. Карпов Ю.А. Аналитический контроль в металлургическом производстве: учебное пособие. – М.: Академкнига, 2006. – 352 с.
4. Карпов А.Ю., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
5. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых: Лабораторный практикум. – М.: Недра, 1989. – 94 с.

6. Каждан А.Б. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Производство геологоразведочных работ: Учебник. – М.: Недра, 1985. – 88 с.
7. Петров В.И. Руководство к практическим занятиям по методике поисков и разведки месторождений полезных ископаемых: учебное пособие для техникумов. – М.: Недра, 1993. – 4 с.
8. Алексеенко В.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник. – М.: Логос, 2005. – 54 с.
9. Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник. – М.: Недра, 1985. – 94 с.
10. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 191 с.
11. Плякин А.М. Опробование твёрдых полезных ископаемых: метод. указания. – Ухта: Изд-во УГТУ, 2009. – 23 с.
12. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов /Под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, 1979. – 400 с.
13. Поцелуев А.А., Архангельский В.В. Дистанционные методы исследования окружающей среды. Учебное пособие для вузов. – Томск: STT, 2001. – 184 с.
14. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учебное пособие /Под ред. В.В. Гавриленко. – СПб.: Изд-во СПб-го горного инс-та, 1997. – 137 с.
15. Физические и физико-химические методы анализа при геохимических исследованиях: Труды ВНИГИ, Новая серия, т.338. – Л.: Недра, 1986. – 263 с.
16. Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю. Геоэкологический мониторинг: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 276 с.
17. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия: учебное пособие. – С-Пб.: изд-во «Анатолия», 2002. – 464 с.
18. Остроумов Г.В. Анализ геологических объектов: состояние и задачи //Журнал аналитической химии – 1992, Т.47. – вып.9.
19. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечений измерений. Методики (методы) измерений
20. РД 52.24.391-2008 Руководящий документ. Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом
21. ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
22. ГОСТ Р 51592-2000 Государственный стандарт Российской Федерации. Вода. Общие требования к отбору проб
23. ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия
24. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уважаемые студенты, прочитав вдумчиво учебное пособие «Аналитическая химия и химический анализ», рамках учебных занятий или самостоятельно, Вы приобрели знания:

- о современном состоянии, проблемах и направлении совершенствования методов химического анализа, в том числе проб вещества геологических объектов;
- о базовых понятиях аналитической химии и химического анализа;
- об элементном, изотопном, функциональном, молекулярном, структурно-групповом и фазовом составе вещества объекта анализа и соответствующих видах химического анализа;
- о специфике вида измерений – ихмерения химического состава вещества, с позиции метрологии и об основополагающих принципах, лежащих в основе химических и физических методов химического анализа вещества;
- о методах анализа химического состава вещества объекта анализа различной природы и происхождения;
- о принципах химических методов количественного химического анализа – титриметрии и гравиметрии;
- о принципах физических методов химического анализа – атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной, рентгено-флуоресцентной спектрометрии, ядерно-физических; масс-спектрометрических; электрохимических и хроматографических;
- о возможностях методов атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной, рентгено-флуоресцентной спектрометрии, ионометрии и газовой хроматографии в решении геологических задач;
- об основных средствах измерения химического состава вещества в современных аналитических лабораториях;
- о стадиях химического анализа пробы вещества, в том числе проб вещества геологических объектов;
- об основных способах отбора проб вещества геологических объектов и об основных способах подготовки пробы вещества к идентификации содержащихся в нём компонентов и определению их содержания;
- о методиках химического анализа, о нормативных документах, содержащих методики химического анализа, об аккредитованных аналитических геологических лабораториях, выполняющих химические анализы проб вещества геологических объектов анализа;
- о метрологических характеристиках методов и методик химического анализа проб вещества;
- о критериях выбора методов химического анализа при анализе проб вещества, в том числе вещества геологических объектов.
- о месте знаний о химическом составе вещества при дальнейшем изучении геологических дисциплин и решении в практической деятельности проблем геологии и в геологической практике;

Проделав лабораторные работы и решив самостоятельно предлагаемые задачи Вы овладели опытом:

- обнаружения химических элементов в пробах твердого анализируемого вещества путём проведения качественных реакций (микрохимический анализ);
- способы выражения содержания компонента в пробе анализируемого твердого, жидкого и газообразного вещества;
- приготовления стандартного раствора компонента заданной концентрации и приготовления градуировочных растворов из вещества сравнения путём разбавления стандартного раствора;
- определения содержания компонентов в пробах анализируемого вещества титриметрическим методом (путём химического взаимодействия, подчиняющегося закону эквивалентов);
- обнаружения химических соединений (молекулярный анализ) в пробах анализируемого вещества хроматографическим методом;
- определения содержания компонентов в пробах анализируемого вещества любым физическим методом путём градуировки средства измерения по определяемому компоненту и использования градуировочной зависимости между измеряемым физическим свойством определяемого компонента и его содержанием в градуировочных смесях для определения этого компонента в пробе анализируемого вещества;
- оценки качества полученного результата анализа пробы анализируемого вещества, используя методы теории вероятности и математической статистики;
- правильного представления результата анализа пробы анализируемого вещества в отчете о проделанной экспериментальной работе;
- пользования справочной литературой по аналитической химии.

Вам, как будущим специалистам, полученные Вами знания и приобретенные навыки понадобятся для обеспечения высокого качества геологических работ при поиске месторождений полезных ископаемых, оценке их запасов и истощения в процессе добычи полезных ископаемых. Они также могут быть использованы в геохимических исследованиях.

Дерзайте!

С уважением к Вам, авторы пособия
Чернышова Нина Николаевна
и Воронова Олеся Александровна

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Методы лабораторных минералого-петрографических и геохимических исследований

В Приложении 1 указаны УДК для поиска книг по методам лабораторных минералого-петрографических и геохимических исследований в библиотеках:

383.41 Методы лабораторных минералого-петрографических и геохимических исследований.

383.41.01 Общие вопросы.

383.41.01.02 Общие проблемы лабораторных минералого-петрографических и геохимических исследований.

383.41.01.07 Теория, методология и комплексные методы исследований в геохимии, минералогии и петрографии.

383.41.01.33 Справочники, словари по методам изучения минералов и горных пород.

383.41.15 Подготовка минералов и горных пород к исследованию.

383.41.15.15 Выделение мономинеральных фракций минералов.

383.41.15.17 Изготовление шлифов минералов и прочих препаратов.

383.41.17 Магнитный и квадрупольный резонанс минералов.

383.41.17.15 Электронный парамагнитный резонанс минералов.

383.41.17.17 Ядерный квадрупольный резонанс минералов.

383.41.17.19 Ядерный магнитный резонанс минералов.

383.41.17.21 Ядерный гамма-резонанс (ЯГР).

383.41.19 Оптические методы исследования минералов. Спектроскопия и люминесценция минералов.

383.41.19.15 Оптические методы.

383.41.19.19 Люминесценция минералов.

383.41.21 Рентгеноструктурный анализ минералов.

383.41.23 Электронография и электронная микроскопия минералов.

383.41.23.15 Электронография минералов.

383.41.23.17 Электронная микроскопия минералов.

383.41.25 Ядерно-физические методы исследования минералов, горных пород и руд.

383.41.25.15 Нейтронно-активационный анализ минералов, горных пород и руд.

383.41.25.17 Анализ минералов, горных пород и руд методом гамма-спектрометрии.

383.41.25.19 Анализ минералов, горных пород и руд методом масс-спектрометрии.

383.41.25.99 Анализ минералов, горных пород и руд другими радиометрическими методами.

383.41.27 Физико-химические методы исследований минералов, горных пород и руд.

383.41.27.15 Термический анализ минералов.

- 383.41.27.17 Методы окрашивания минералов.
- 383.41.27.19 Методы определения удельного веса минералов.
- 383.41.27.99 Другие физико-химические методы исследований минералов.
- 383.41.29 Химические методы исследования. Спектральный анализ минералов, горных пород и руд.**
 - 383.41.29.15 Экстракция элементов из минералов, горных пород и руд.
 - 383.41.29.17 Разделение химических минералов, горных пород и руд.
 - 383.41.29.19 Гравиметрический анализ минералов.
 - 383.41.29.21 Титрометрический анализ минералов.
 - 383.41.29.23 Потенциометрический анализ минералов.
 - 383.41.29.25 Полярографический анализ минералов.
 - 383.41.29.27 Хроматографический анализ минералов.
 - 383.41.29.31 Амперометрический анализ минералов.
 - 383.41.29.33 Квантометрический анализ минералов.
 - 383.41.29.35 Пламенно-фотометрический анализ минералов.
 - 383.41.29.39 Колориметрический анализ минералов.
 - 383.41.29.45 Спектроскопические методы исследований минералов.
 - 383.41.29.45.01 Общие вопросы.
 - 383.41.29.45.13 Количественный спектральный анализ минералов.
 - 383.41.29.45.15 ИК-спектроскопия минералов.
 - 383.41.29.45.17 Рамановская спектроскопия.
 - 383.41.29.45.19 Эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия.
 - 383.41.29.45.21 Рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный анализ минералов.
 - 383.41.29.45.23 Электронно-зондовый микроанализ.
 - 383.41.29.45.25 Синхротронное излучение.
 - 383.41.29.45.27 Лазерные методы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Руды, их основной минералогический и химический состав

Тип руды	Основные минералы и их основной химический состав (главные компоненты)
Железные руды	Магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 , Красный железняк (гематит) Fe_2O_3 , Железный колчедан (пирит) FeS_2 , Магнитный колчедан FeS
Медные руды	Малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, Азурит $CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$, Халькопирит $CuFeS_2$, Халькозин Cu_2S
Свинцовые руды	Галенит PbS , Англезит $PbSO_4$, Церуссит $PbCO_3$
Оловянные руды	Касситерит SnO_2 , Оловянный колчедан $CuFeSn_4$
Полиметаллические сульфидные руды	Сфалерит ZnS , Цинкит ZnO и др.
Марганцевые руды	Пирролюзит MnO_2 , Гаусманнит Mn_3O_4 , Марганцевая обманка MnS Марганцевый колчедан MnS_2
Никелевые руды	Никелевая обманка NiS , Никелин $NiAs$
Циркониевые руды	Циркон $ZrSiO_4$, Цирконовая земля ZrO_2

Минералы различаются по типу кристаллических решеток и химических связей между компонентами (табл. 2). Это различие является причиной применения разных способов перевода пробы вещества минерала в раствор при анализе (см. тему 4.1), и оно же лежит в основе фазового анализа руд (см. тему 3.5.2).

Классификация минералов

Тип решетки	Тип связи	Природные минералы
Атомная	Металлическая	Самородные серебро, золото, мышьяк
Атомная	Гомополярная	Сульфидные (пирит, колчеданы)
Ионная	Гетерополярная с отсутствием комплексных анионов	Оксидные (корунд, гетит), фторидные (флюорит), хлоридные (каменная соль)
Ионная	Гетерополярная с наличием комплексных анионов	Силикаты, алюмосиликаты, боратные, фосфатные, ванадатные, карбонатные, сульфатные, вольфраматные, молибдатные, хроматные и др.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Формулы пересчета концентрации компонента в растворе

Определяемая концентрация	Исходная концентрация компонента в растворе			
	$\omega, \%$	$C_M; \text{моль/дм}^3$	$C_{\text{Э}}; \text{моль/дм}^3$	$T; \text{г/см}^3$
Процентная концентрация компонента в растворе $\omega, \%$	$\frac{m}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100$	$\frac{c_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_{\text{Э}} \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация компонента $C_M, \text{моль/дм}^3$	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	$\frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}$	$C_{\text{Э}} \cdot f_{\text{экв}}$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Молярная концентрация эквивалентов компонента $C_{\text{Э}}, \text{моль/дм}^3$	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f_{\text{экв}}}$	$\frac{c_M}{f_{\text{экв}}}$	$\frac{m \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{экв}} \cdot V}$	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{экв}}}$
Титр компонента $T, \text{г/см}^3$	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{c_M \cdot M}{1000}$	$\frac{C_{\text{Э}} \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{1000}$	$\frac{m}{V}$
Примечание	ρ – плотность раствора, г/см^3 ; $f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности компонента в соответствующей химической реакции; M – молярная масса растворённого компонента, г/моль ; m – масса компонента, г , V – объем, см^3			

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Формулы для расчета массового содержания определяемого методом титриметрии компонента в растворе анализируемого вещества

Способы титрования	Способ титрования отдельных навесок	Способ титрования аликвоты
<p>Прямое титрование</p> $A+B \rightarrow \text{продукты реакции}$	$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000}$	$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$
<p>Титрование избытка (обратное)</p> $A + D \xrightarrow{\text{избыток}} \text{продукты}$ $D + B \xrightarrow{\text{ост}} \text{реакции}$	$m_A = \frac{[(c_H \cdot V)_D - (c_H \cdot V)_B] \cdot M_3(A)}{1000}$	$m_A = \frac{[(c_H \cdot V)_D - (c_H \cdot V)_B] \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$
<p>Титрование заместителя</p> $A+E \rightarrow L^+ \dots$ $L+B \rightarrow \text{продукты реакции}$	$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000}$	$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$
<p>Примечание</p>	<p>C_H – молярная концентрация эквивалента компонента; V – объём титранта, пошедший на титрование; $M_3(A)$ – молярная масса эквивалента компонента A; V_K и V_a – объёмы мерной колбы и аликвоты соответственно. При определении процентного содержания компонента A в веществе объекта анализа во все формулы определения m_A добавляется множитель $100/m_{\text{вещ}}$, где $m_{\text{вещ}}$ – навеска анализируемого вещества, г</p> $\omega(A) = m_A \cdot \frac{100}{m_{\text{обп}}}, \%$	

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Декадная таблица для весовых кларков элементов

декада	Пределы содержания, %	Элементы и их кларки
1	10	O (49,13); Si (26,0)
2	1,0 – 10 ($10^0 - 10^1$)	Al (7,45); Fe (4,20); Ca (3,25); Na (2,40); Mg (2,35); K (2,35); H (1,0)
3	0,1 – 1,0 ($10^{-1} - 10^0$)	Ti (0,61); C (0,35); Cl (0,20); P (0,12); S (0,10); Mn (0,10)
4	0,01 – 0,1 ($10^{-2} - 10^{-1}$)	F (0,8); Ba (0,05); N (0,04); Sr (0,035); Cr(0,03); Zr (0,025); V (0,02); Ni (0,02); Zn (0,02); B (0,01); Cu (0,01)
5	0,001 – 0,01 ($10^{-3} - 10^{-2}$)	Rb ($8 \cdot 10^{-3}$); Li ($5 \cdot 10^{-3}$); Y ($5 \cdot 10^{-3}$); Be ($3 \cdot 10^{-3}$); Ce ($2,9 \cdot 10^{-3}$); Co ($2 \cdot 10^{-3}$); Th ($2 \cdot 10^{-3}$); Nd ($1,75 \cdot 10^{-3}$); Pb ($1,6 \cdot 10^{-3}$); Ga ($1 \cdot 10^{-3}$); Mo ($1 \cdot 10^{-3}$); Br ($1 \cdot 10^{-3}$);
6	0,0001 – 0,001 ($10^{-4} - 10^{-3}$)	U ($9 \cdot 10^{-4}$); W ($9 \cdot 10^{-4}$); Yb ($8 \cdot 10^{-4}$); Dy ($7,5 \cdot 10^{-4}$); Gd ($7,4 \cdot 10^{-4}$); Sm ($7 \cdot 10^{-4}$); Er ($6,5 \cdot 10^{-4}$); La ($6,5 \cdot 10^{-4}$); Sn ($6 \cdot 10^{-4}$); Sc ($6 \cdot 10^{-4}$); Cr ($5 \cdot 10^{-4}$); Cd ($5 \cdot 10^{-4}$); As ($5 \cdot 10^{-4}$); Pr ($4,5 \cdot 10^{-4}$); Hf ($4 \cdot 10^{-4}$); Ar ($4 \cdot 10^{-4}$); Lu ($1,75 \cdot 10^{-4}$); Hg ($1 \cdot 10^{-4}$); Tu ($1 \cdot 10^{-4}$); Tb ($1 \cdot 10^{-4}$); I ($1 \cdot 10^{-4}$); Ge ($1 \cdot 10^{-4}$); Ho ($1 \cdot 10^{-4}$)
7	0,00001 – 0,0001 ($10^{-5} - 10^{-4}$)	Se ($8 \cdot 10^{-5}$); Sb ($5 \cdot 10^{-5}$); Nb ($3,2 \cdot 10^{-5}$); Ta ($2,4 \cdot 10^{-5}$); Eu ($2 \cdot 10^{-5}$); In ($1 \cdot 10^{-5}$); Bi ($1 \cdot 10^{-5}$); Te ($1 \cdot 10^{-5}$); Ag ($1 \cdot 10^{-5}$)
8	0,000001 – 0,00001 ($10^{-6} - 10^{-5}$)	Pb ($8 \cdot 10^{-6}$); Pt ($5 \cdot 10^{-6}$); Ru ($5 \cdot 10^{-6}$); Os ($5 \cdot 10^{-6}$); Po ($5 \cdot 10^{-6}$); Au ($5 \cdot 10^{-6}$); Rh ($1 \cdot 10^{-6}$); Ir ($1 \cdot 10^{-6}$); Te ($1 \cdot 10^{-6}$); He ($1 \cdot 10^{-6}$)
В последующих декадах		Ne ($5 \cdot 10^{-7}$); Re ($1 \cdot 10^{-7}$); Te ($1 \cdot 10^{-7}$); Ks ($2 \cdot 10^{-8}$); X ($3 \cdot 10^{-9}$); Ra ($3 \cdot 10^{-10}$); Pa ($7 \cdot 10^{-11}$)

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Допустимые относительные стандартные отклонения ($\sigma_{\text{отн}}$) результатов
элементного анализа проб вещества горных пород, руд и минералов

Интервал содержаний %	σ , <i>отн</i>										
	Al ₂ O ₃	FeO	Zn	Sn	Pb	Cu	WO ₃	Mo	Hg	Ni	Au
60,0 – 60,9	1,1										
50,0 – 50,9	1,2										
40,0 – 49,9	1,6	0,7									
30,0 – 39,9	2,1	0,8									
20,0 – 29,9	2,8	1,0	1,4	1,4							
10,0 – 19,9	3,5	1,6	2,5	1,8	2,5						
5,0 – 9,9	5,4	3,0	3,5	2,8	3,5	2,5	6,0				
2,0 – 4,9	8,0	5,6	6,0	4,3	6,0	4,5	7,0				
1,0 – 1,9	11	9,0	11	5,7	8,5	5,5	8,0	2,8	5,4	5,0	
0,5 – 0,99	15	11	11	7,5	11	8,5	9,0	6,0	7,0	7,1	
0,2 – 0,49	20	15	13	10	13	13	11	8,5	8,5	9,6	
0,1 – 0,19	25	20	14	15	14	14	16	13	9,0	13	
0,05 – 0,009	28	23	18	16	17	20	18	18	11	17	3,2
0,02 – 0,049	30	27	21	20	21	25	19	23	14	20	5,4
0,01 – 0,019	30	30	25	24	25	30	25	24	17	23	8,2
0,005 – 0,0099	30	30	27	30	30	30	30	30	25	25	12
0,002 – 0,0049	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	18
0,001 – 0,0019	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	27
0,0002 – 0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

Учебное издание

ЧЕРНЫШОВА Нина Николаевна
ВОРОНОВА Олеся Александровна

**ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
(ДЛЯ ГЕОЛОГОВ)**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
доктор химических наук, профессор
Е.И. Короткова

Дизайн обложки Т.А. Фатеева


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 26.12.2012. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 35,83. Уч.-изд. л. 32,4.
Заказ 1523-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru