



# Основные этапы анализа

**Гиндулина Т.М.**

Лекция по дисциплине «Аналитическая химия и ФХМА. Ч.2»

- **Анализ** - это выполнение всей последовательности аналитических операций, включая пробоотбор и пробоподготовку, с целью получения результата, отражающего содержание компонентов в исследуемом объекте
- Поэтому анализ конкретного объекта не ограничивается измерением АС, а зависит от его природы и состава
- Решение аналитической задачи – **выбор схемы и метода анализа** начинается с постановки задачи

# Постановка задачи

## Принимаются во внимание

- Качественный или количественный анализ проводится
- Полный или частичный (все компоненты определяются или некоторые)
- Основной компонент или примеси
- Можно ли разрушать объект анализа (выбор метода пробоподготовки)
- Какое число проб, можно ли повторить определение
- Затраты времени (единичный или серийный, экспрессный )
- Требуемая точность (полуколичественное определение или точное)
- Стоимость

# Выбор метода анализа

Здесь учитываются:


- Постановка задачи
- Физические и химические свойства объекта
- Присутствие мешающих компонентов
- Уровень содержания определяемого компонента
- Метрологические характеристики (чувствительность, точность)
- Наличие аналитических приборов
- Условия работы (лаборатория, поле, недоступные и опасные места –следует предпочесть дистанционные методы анализа)
- Квалификация аналитика, традиции аналитической лаборатории и т.д.

Так, если содержание определяемого компонента составляет  $p \cdot 10^{-2}\%$  и ниже, можно исключить из рассмотрения гравиметрические и титриметрические методы

- При низком содержании определяемого компонента (**примесь**) необходимо предотвратить его потери, свести к минимуму загрязнение из реагентов
- Наоборот, все это не столь важно, если определяют **главный компонент**. В этом случае можно привлечь и классические методы

# Стадии аналитического процесса

- Анализ складывается из нескольких стадий
- Основные этапы анализа
- Отбор и усреднение пробы
- Пробоподготовка
  - Разложение (растворение) пробы
  - Выделение определяемого компонента (устранение влияния мешающих компонентов), концентрирование - если это необходимо
- Количественное измерение аналитического сигнала
- Расчет результатов анализа и оценка достоверности, т.е. обработка результатов измерений

- 
- Не всегда реализуются все стадии, например,
  - если объект анализа – жидкость, исключается стадия перевода пробы в раствор
  - Если метод анализа селективен – не требуется устранять влияние мешающих компонентов
  - Если метод высокочувствительный – не требуется концентрирование определяемого компонента

- Все стадии анализа связаны между собой и влияют на его результат
- Основной вклад в общую погрешность анализа вносит стадия отбора пробы; считают, что проба отобрана идеально, если ее вклад в погрешность составляет 60-80%
- При правильном выборе метода анализа результаты могут быть неправильными, если проба неправильно отобрана и подготовлена к анализу
- В свою очередь, отбор и подготовка пробы зависят не только от природы образца, но и от способа измерения аналитического сигнала
- Приемы и порядок отбора проб описаны в специальных инструкциях и стандартах



# Отбор пробы

- **Проба** – часть объекта анализа, совпадающая с ним по составу и свойствам, т .е. проба должна быть *представительной* и не очень большой
- Различают пробы:
- **Генеральную** (первичную – ее получают, объединяя точечные или разовые пробы)
- **Лабораторную** (получают путем сокращения генеральной. Часть ее используют для предварительных исследований, часть сохраняют для возможных арбитражных анализов, часть – используют непосредственно для анализа)
- **Аналитическую** (в ней проводят определение компонентов)

## При отборе пробы надо учитывать:

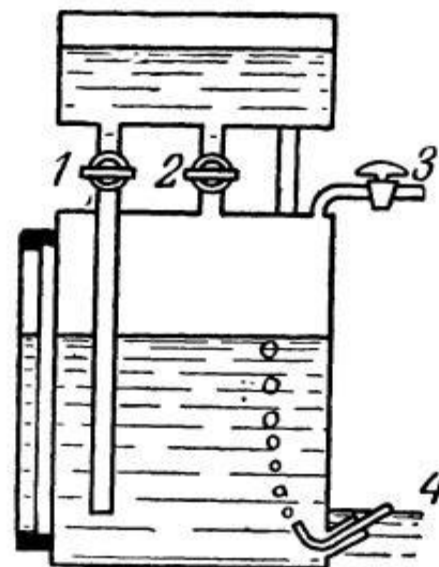
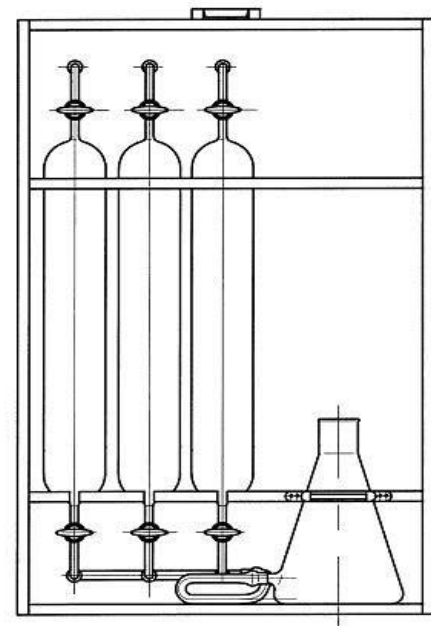
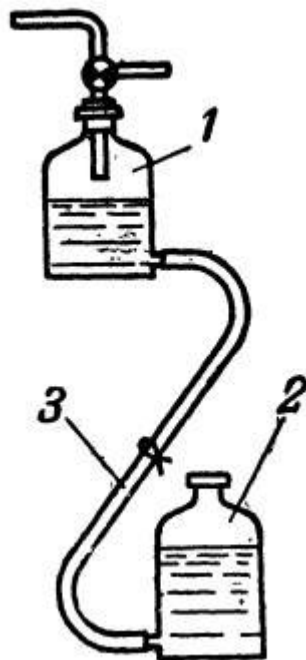
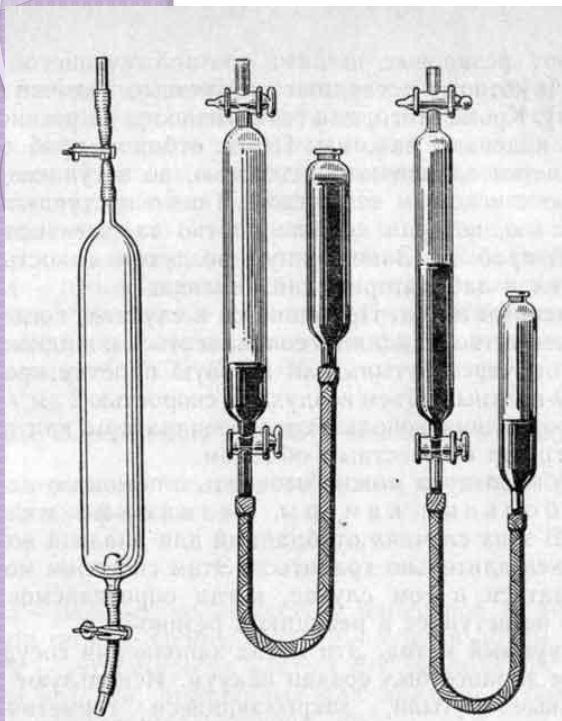
- *Агрегатное состояние* анализируемого объекта
- *Неоднородность* материала
- Поступает материал в таре или без **упаковки**
- **Задачу анализа** (среднее содержание компонента или распределение по глубине слоя)
- Требуемую *точность оценки содержания* (например, точность для определения активного компонента в лекарственном препарате должна быть выше, чем при анализе руды)
- *Возможность изменения состава объекта* и содержания компонента во времени (переменный состав воды в реке, колебания состава дымовых газов промышленного предприятия и т.п.)
- **Техника отбора** средней пробы зависит от агрегатного состояния материала и других его свойств и приводится в специальных инструкциях

## Отбор проб газов

- Степень однородности газов и смесей газов велика, неоднородность наблюдается на молекулярном уровне. Поэтому отбор пробы не представляет затруднений, генеральная проба может быть относительно небольшой
- Пробу газа отбирают при помощи
  - вакуумной мерной колбы
  - бюретки с соответствующей запорной жидкостью
- часто конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах

- В **воздухе рабочей зоны** пробы отбирают преимущественно **аспирационным** методом – пропускают воздух через поглотительную систему. Это может быть:
  - жидкая поглотительная среда (органические растворители, кислоты, спирты, вода и др.)
  - твердые сорбенты (силикагели, молекулярные сита, активный уголь, пористые полимерные сорбенты, наполнители хроматографических колонок и др.)
  - фильтрующие материалы (например, тонковолокнистый перхлорвинил, углеродные волокна)

# Устройства для отбора проб газов



- Для отбора проб **из потока газа** используют
- *Метод продольных струй*
- Если состав газа вдоль потока не меняется, отбор ведут в трех точках – верхняя, средняя и нижняя части горизонтальной трубы
- *Метод поперечных сечений*
- Если состав газа вдоль потока меняется, пробы берут на определенных расстояниях (часто через специальные отверстия в трубах) вдоль потока
- Если газ находится в системе под давлением, близким к атмосферному, то его засасывают каким-либо насосом или грушей

# Отбор проб жидкостей

- Способы отбора проб гомогенных и гетерогенных жидкостей различны
- При отборе проб учитывают агрессивность и летучесть жидкостей
- Пробоотборники изготавливают из инертного материала, не взаимодействующего с опробуемыми жидкостями (нержавеющая сталь, алюминий, стекло и др.)



- **Гомогенные жидкости** отличаются высокой степенью однородности, поэтому приемы относительно просты
- Пробы отбирают при помощи пипеток, бюреток, мерных колб
- *Индивидуальная проба* берется из одного места резервуара или из одной емкости
- **Среднюю** пробу получают смешиванием индивидуальных проб
- *Средняя проба* служит для определения среднего качества материала в одной или нескольких партиях



- Пробы **из потока** берут через пробоотборные краны в нижней части горизонтальной трубы
- Кран соединен внутри трубы с несколькими трубками разной высоты, загнутые концы которых направлены против хода текущей жидкости
- Специальные пробоотборные устройства – **батометры** – для отбора проб на разной глубине. Это цилиндр с крышками, его погружают в поток на стержне или цепи с нанесенными метками, отвечающими заданной глубине, затем крышки закрывают и сосуд с пробой поднимают на поверхность

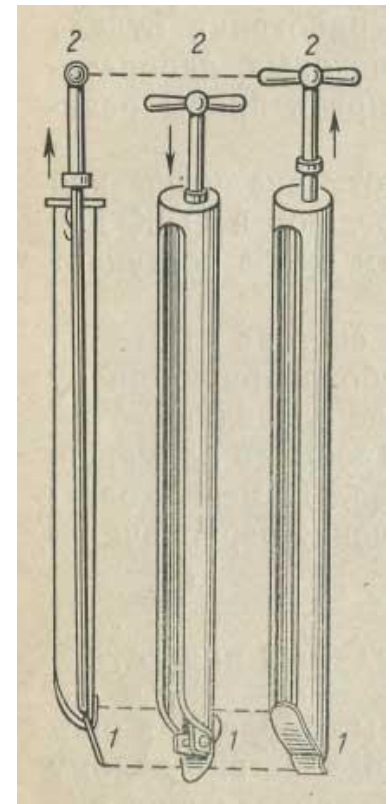
- **Гетерогенные жидкости** отбирают не только по объему, но и по массе
- Для отбора пробы жидкость гомогенизируют за счет изменения температуры, вибрации, или механического перемешивания
- Если жидкость гомогенизировать невозможно, ее расслаивают, и отбирают пробу каждой фазы, используя пробоотборники с большим числом забирающих камер
- Так отбирают пробы продуктов нефтеперерабатывающей промышленности

# Отбор проб твердых веществ

- Оптимальная **масса** представительной пробы (**Q, кг**) зависит от неоднородности объекта, **размера** частиц (**d, мм**), с которых начинается неоднородность
- **$Q = Kd^2$** , K – эмпирический коэффициент
- Для  $d = 1$  мм,  $Q = 0,02 - 1$  кг
- $d = 5$  мм,  $Q = 0,5 - 25$  кг
- $d = 40-50$  мм,  $Q = 50 - 3000$  кг
- Способы отбора генеральной пробы различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток, стержень, пруток и т.д.) или сыпучего продукта

# Отбор проб сыпучих веществ

- Для отбора проб на разной глубине используют щупы



- Целый твердый объект может быть неоднороден
- Например, состав слитка на поверхности и в глубине отличается, т.к. при затвердевании слитка примеси уходят в глубину
- Поэтому объект дробят, распиливают, либо высверливают через равные промежутки и из точечных (разовых) проб составляют генеральную пробу
- Для **каждого** вида материала есть инструкция или стандарт по отбору пробы

## Разделка пробы

- После отбора генеральную пробу твердого вещества **гомогенизируют** – измельчают и просеивают
- Крупные куски разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа
- В процессе измельчения периодически делят крупные и мелкие частицы *грохочением и просеиванием*, оставшиеся крупные частицы растирают отдельно
- Фракцию 0,1 мм для химического анализа получают в лабораторных условиях, применяя *шаровые мельницы и дисковые истиратели*
- Частицы меньшего размера получают растиранием в *ступках* из агата, яшмы, кварца, фарфора



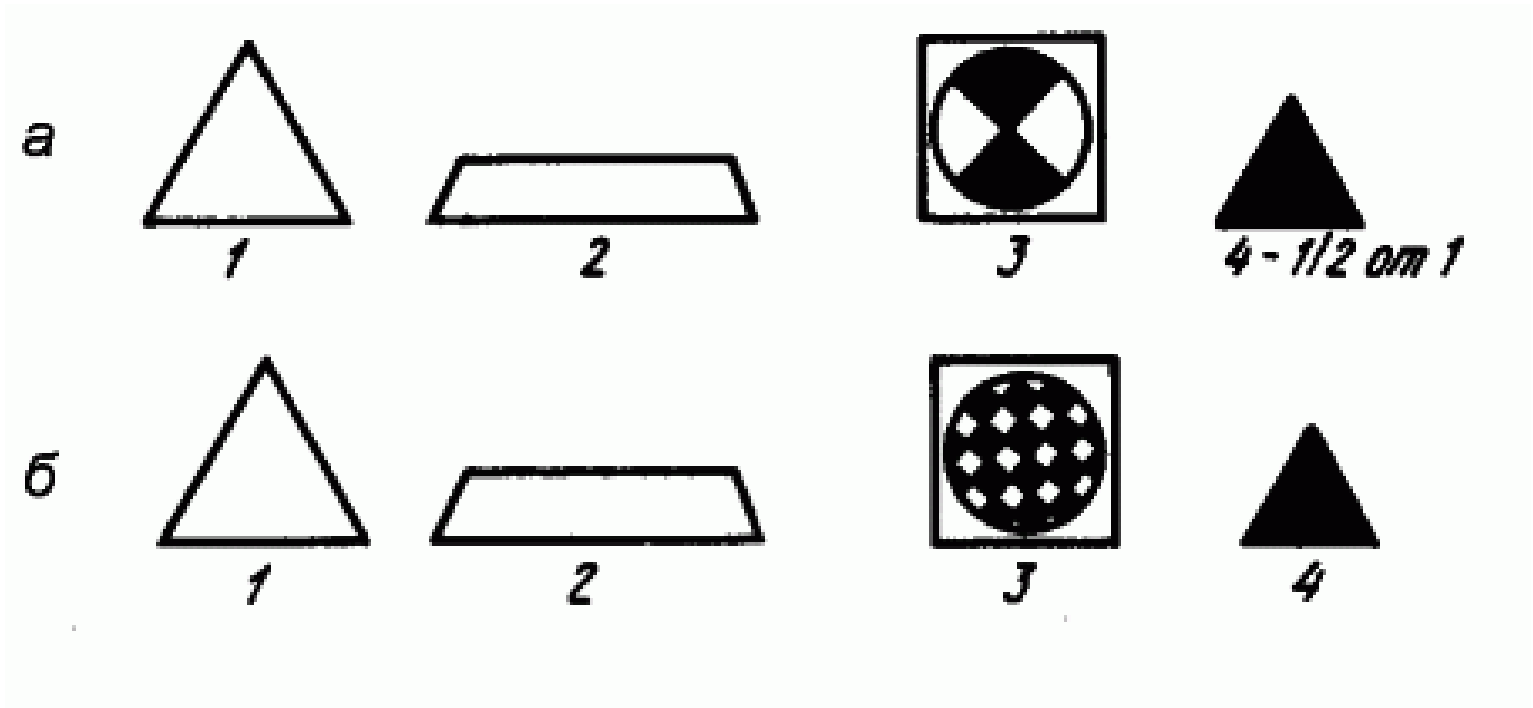
- **Перемешивание проб**
- При перемешивании происходит усреднение пробы
- Способы перемешивания:
- *Перелопачивание* - проводят в ящиках, коробах и т.д.
- *Перекачивание* с угла на угол на различных плоскостях –брезент, листы бумаги и т.п.
- *Способ кольца и конуса* (используют при ручном перемешивании пробы) – двигаясь по кругу, лопатой перебрасывают материал из кучи в кольцо, затем – из кольца в центр; повторяют 2-3 раза
- Малые пробы перемешивают в ступках одновременно с растиранием



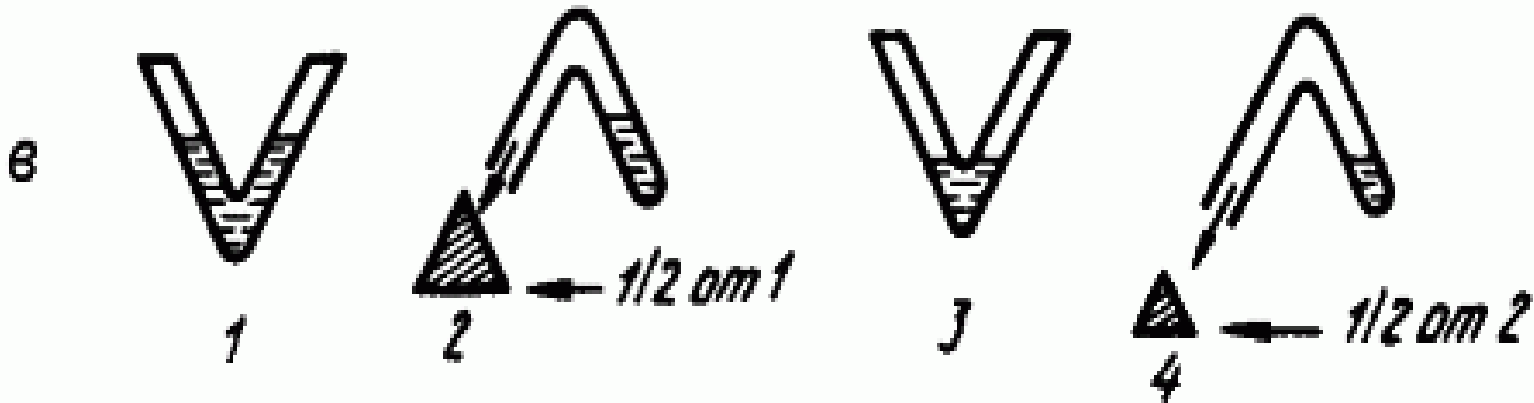
- **Сокращение пробы**
- Сокращение пробы – процесс многостадийный, проводится разными способами
- *Квартование* - пробу в виде усеченного конуса делят на 4 сектора; в зависимости от однородности материала 1, 2, 3 части отбирают, остальные отбрасывают, затем операцию повторяют
- *Вычерпывание (выборка)* – пробу рассыпают ровным слоем в виде квадрата и делят на 25 равных квадратов; из центра квадратов в шахматном порядке совком отбирают равные порции материала. Способ применяют на последних стадиях разделки пробы
- Использование механических и ручных делителей различных конструкций – уменьшает погрешность анализа

# Способы сокращения пробы:

- а- квартование
- б- шахматный способ отбора



- Ручной делитель





- Механические делители
- Предназначены для деления **проб (квартования)** песка, щебня и др. сыпучих материалов

# Подготовка пробы к анализу

- Включает три основные стадии:
- высушивание
- разложение
- устранение мешающего влияния ( по необходимости)
- **Высушивание**
- Чаще всего используют сушку в сушильном шкафу (105-120 °С) , иногда вакуумную сушку, микроволновое излучение (пищевые продукты, растения)
- После высушивания берут навеску – это **аналитическая проба**
- Масса навески зависит от содержания компонента и чувствительности метода: чем выше содержание и чувствительность метода, тем навеска меньше

- **Разложение пробы**
- Чаще всего пробу переводят в раствор. Лишь в некоторых спектроскопических и ядерно-физических методах для анализа используется твердая проба – порошок, таблетка и т.п.
- При выборе способа разложения учитывают:
- **а) природу основы** (матрицы) объекта – органическая или неорганическая, его химический состав, химические свойства определяемого компонента
- **б) цель анализа** – элементный или функциональный анализ органических соединений, суммарное содержание или определенная форма существования компонента, например, железо (II) или железо (III)
- **в) выбранный аналитический метод**

- **Способы разложения :**
- «сухие» - термическое разложение, сплавление, спекание
- «мокрые» - растворение, в т.ч. «мокрое озоление»
- **Растворение**
- В идеале растворитель должен растворять пробу быстро, в мягких условиях и не мешать при определении. Основной принцип при этом: подобное растворяется в подобном
- *основные растворители:* вода, органические растворители (спирты, хлор-углеводороды, кетоны, ДМФА, ДМСО, МИБК и т.п.) , кислоты и их смеси, в т.ч. при нагревании
- В случае кислот в пробу не вводятся лишние компоненты, а сами кислоты удаляются при нагревании

- Растворение кислотами-окислителями и их смесями при повышенной температуре называют *«мокрым озолением»*
- Растворение часто проводят в *автоклавах* под давлением и при повышенной температуре
- При этом
  - уменьшается количество реагентов
  - сокращается время разложения
  - исключаются потери продуктов реакции



- **«Сухой»** способ используют, когда растворение не дает результатов; он менее предпочтителен, т.к. погрешность выше
- **а) сплавление** чаще используют при анализе неорганических веществ ( силикатов, сульфатов, фосфатов, оксидов Al, Zr, Sn, Ta, Nb, минералов р.з.э.)
- Порошок пробы нагревают при 300-1000 °С с так называемыми «плавнями» -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др. до получения прозрачного плава, который растворяют в воде или кислотах

- **б) спекание** – пробу спекают со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с оксидом магния, или кальция, или цинка; спек обрабатывают горячей водой. Метод используется для разложения оксидов, сульфидов, силикатов
- **в) пиролиз** – проводят при температуре 300-700 °С в отсутствие веществ, реагирующих с объектом анализа, продукты пиролиза поглощают сорбентами и анализируют
- Метод используется для разложения органических веществ, особенно, полимеров
- **г) «сухое» озоление** – органическое вещество сжигают на воздухе или в токе кислорода с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$

# Современные способы подготовки пробы

- *низкотемпературная кислородная плазма* (ее получают, пропуская газообразный кислород под давлением через ВЧ-электрическое поле)
- Метод используется при анализе продуктов растительного и животного происхождения, медико-биологических образцов
- При этом исключается опасность загрязнения пробы материалом сосуда, реагентами, достигается селективность – отделение органической части от неорганической

- *Микроволновое излучение* - используется как источник тепла для мокрой минерализации веществ
- МВИ вызывает движение ионов, вращение диполей и приводит к быстрому разогреву всего объема образца
- В результате :
- увеличивается скорость реакций
- уменьшается время разложения (вместо 1-2 часов для полного разложения проб кислотой требуется 10-15 мин)
- уменьшается количество реагентов
- уменьшается загрязнение из атмосферы

- *Использование ультразвука* вызывает эффект *кавитации* – образования и схлопывания пузырьков в жидкости
- При схлопывании выделяется большое количество энергии, что может привести к образованию радикалов, изменению сольватации, разрыву водородных связей
- При УЗ-обработке гетерогенных систем Т-Ж и Ж-Ж происходит дробление частиц, увеличение поверхности, перемешивание, образование эмульсий с большой поверхностью контакта
- Процесс разложения становится более интенсивным