

ВТОРИЧНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА

Лекция 5.

**ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ В
ЛАБОРАТОРИИ. *Продолжение***

ЛИТЕРАТУРА

МОНИТОРИНГ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

В ДВУХ ЧАСТЯХ

В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев

ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ



МЕТОДЫ В ХИМИИ

Ю.А.КАРПОВ А.П.САВОСТИН

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ



ПРОБОПОДГОТОВКА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Другов Ю.С.
Родин А.А.

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

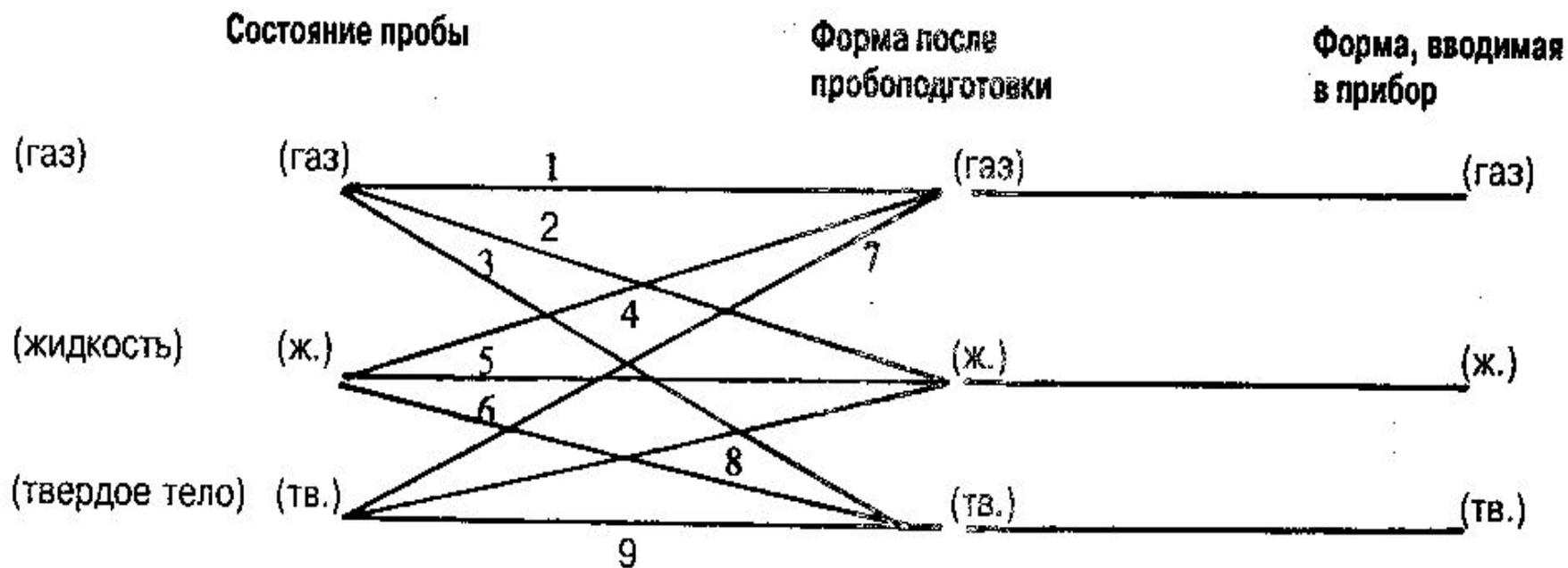
Книга 1

Общие
вопросы.
Методы
разделения

ВЫСШАЯ ШКОЛА

ОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила
Федоровна



Способы пробоподготовки:

1. Непосредственный ввод пробы в прибор.
2. Превращение газа в жидкость — конденсация или экстракция из газовой фазы.
3. Превращение газа в твердое тело — конденсация.
4. Превращение жидкости в газ — испарение.
5. Непосредственный ввод пробы в прибор или жидкостная экстракция.
6. Превращение жидкости в твердое тело — осаждение, выпаривание растворителя, лиофильное высушивание.
7. Превращение твердого тела в газ — испарение.
8. Превращение твердого тела в жидкость — растворение, мокрое разложение.
9. Непосредственный ввод пробы в прибор.

Вторичная пробоподготовка

ВСКРЫТИЕ ПРОБ ООС

Вскрытие проб анализируемого материала основано на разрушении его структуры в результате реакций взаимодействия входящих в него компонентов с введенными реагентами. В зависимости от состава, строения кристаллической решетки, плотности упаковок атомов в молекулах и других свойств подвергаемые вскрытию материалы различно относятся к реагентам, применяемым для вскрытия. Процесс вскрытия может выполняться при температуре окружающей среды и нормальном давлении, но чаще всего его проводят при нагревании, а иногда и повышенном давлении. В большинстве случаев вскрытие (разложение) пробы сводится к переводению ее в раствор. Получение раствора анализируемого объекта необходимо для последующего количественного определения элементов не только химическими и физико-химическими методами анализа, но и в ряде случаев и такими физическими методами, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с атомизацией в пламени, эмиссионный спектральный анализ с использованием плазматронов (ИСП) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Разложение анализируемой пробы

Целью разложения пробы материала для последующего анализа является переводение ее в состояние (преимущественно в раствор), обеспечивающее количественное определение соответствующих компонентов. Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот, солей и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил в отношении выбора способа разложения не существует, так как в каждом конкретном случае способ вскрытия определяется рядом соображений, главным из которых является *полнота* вскрытие анализируемого образца.

Минерализация пробы (разрушение органических веществ)

Определение различных элементов, входящих в состав органических соединений (или неорганических соединений, но смешанных в пробе с органическими соединениями), требует часто полного разрушения органических компонентов пробы. Для этой цели могут быть предложены различные методы, ни один из которых, однако, не является универсальным, пригодным для всех случаев анализа. Большинство методов минерализации основано на окислении органического вещества тем или иным способом.

Разложение образцов

- **«Сухие» методы разложения** (требуют дальнейшего растворения полученного остатка) – это термическое разложение (пиролиз и сухая минерализация), спекание и сплавление.
- **«Мокрые» методы разложения** (сразу происходит разложение и растворение пробы) – это разложение концентрированными кислотами и их смесями, парами азотной кислоты и другими реагентами.

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

Федоровна

«Сухие» методы.

Термическое разложение

Это разложение пробы при нагревании, сопровождающееся образованием одного или нескольких компонентов газообразной фазы:

- **Пиролиз** – термическое разложение в отсутствие веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Проводится в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме.
- **Сухая минерализация (озоление)** – термическое разложение в присутствии веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Бывает с окислением (сжжение в кислороде или на воздухе) и с восстановлением (сжжение в токе водорода или аммиака).

Термическое разложение некоторых материалов

Пробы	Способ разложения	Температура, °C	Определяемый компонент
Сульфаты	Пиролиз с выделением O_2 и SO_2	1350	Сера
Фенолформальдегидные смолы	Пиролиз	300—800	Фенолы
Поливинилхлорид	»	220—550	HCl
Мука	Сухое озоление в открытом сосуде	550	Металлы
Ткани животных	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой Li_2CO_3	650	Бор
Животные жиры	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой MgO	800	Фосфор
Стекла	Окисление в токе кислорода	1300	Сера
Органические соединения	Сухое озоление в токе воздуха в присутствии SiO_2	600—700	Галогены
Органические соединения	Сухое озоление в запаянной трубке, заполненной кислородом и содержащей медь	700	Элементный анализ, определение CO_2 , H_2O , N_2

«Сухие» методы. Сплавление и спекание

- **Сплавление** – измельченную пробу смешивают с 8 –10-кратным избытком реагента (плавня) и нагревают (300 -1000⁰С) до получения прозрачного плава.
- **Спекание** – измельченную пробу смешивают с 2 – 4-кратным избытком подходящего твердого реагента и нагревают (500 - 800⁰С). При этом смесь не расплавляется, а только спекается.

Классификация реагентов для сплавления и спекания

- **Плавни:**
- **Щелочные** (карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси).
- **Кислые** (пиросульфат и гидросульфат калия, V_2O_3).
- **Окислительные** (щелочные плавни с добавкой окисляющих веществ – KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$ и др.).
- **Реагенты для спекания:**
- **Пероксид натрия** – Na_2O_2 .
- **Карбонаты щелочных металлов.**
- **Оксиды металлов** (магния, цинка, кальция).
- **Смеси карбонатов с оксидами магния, цинка, кальция.**

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

Федоровна

Плавни, применяемые при сплавлении

Плавень	Температура плава, °С	Разлагаемые вещества	Материал тигля
Na_2CO_3	853	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
K_2CO_3	903	То же	То же
$\text{K}_2\text{CO}_3 +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3$	712	»	»
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1000—1100	Алюмосиликаты, кислородные соединения Al, Zr, Sn, Ta, Nb, минералы РЗЭ	»
NaOH	321	Природные силикаты стекла, бокситы, фториды	Никель, железо циркон
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	419	Оксиды металлов	Платина, кварц, фарфор
B_2O_3	577	Силикаты, оксиды металлов	Платина
Na_2O_2	495	Полиметаллические руды (хромовые, ниобиевые, вольфрамовые и т. д.), металлы, сплавы	Никель, железо, циркон

Оборудование для «сухих» методов разложения



Муфельная печь



Микроволновая печь



Нагревательная камера

МКОУ. УПК. № 3.

Попова Людмила
Федоровна

«Мокрые» методы. Разложение кислотами

- **Концентрированные минеральные кислоты** (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 , H_3PO_4 и др.).
- **Органические кислоты** (уксусная, щавелевая, винная, лимонная, муравьиная и др.).
- **Смеси, содержащие кислоты:**
- HCl (HNO_3 , H_2SO_4) + H_2O_2 ;
- HCl + H_2SO_4 + HClO_4 ;
- HNO_3 + H_2SO_4 ;
- HCl + HNO_3 (3:1) – царская водка и др.

МККОС. Л.К. № 5.

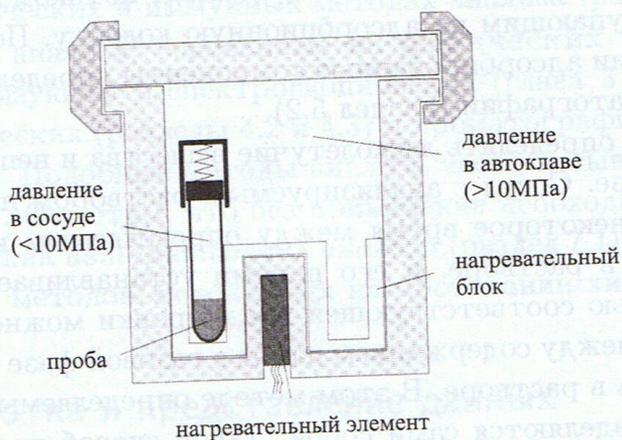
Попова Людмила

Федоровна

«Мокрые» методы. Другие способы

- *Водные растворы солей и оснований:*
- Гидроксиды (NaOH, KOH);
- Карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3);
- Аммиак и соли аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl).
- *Пары азотной кислоты.*

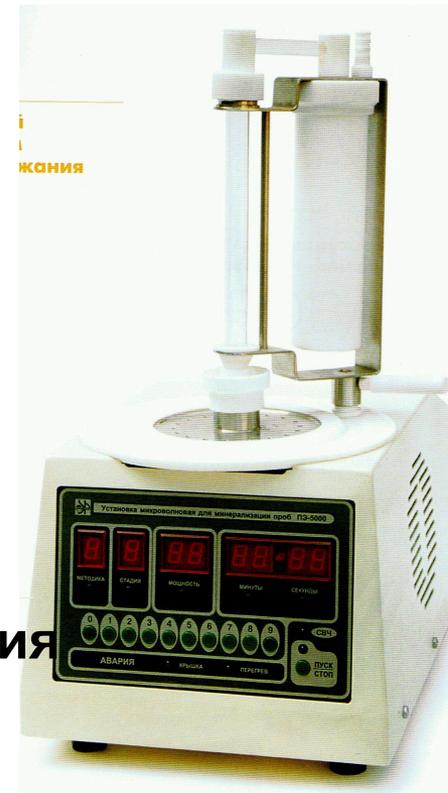
Оборудование для «мокрых» методов разложения



**Автоклав
для разложения
проб кислотами**



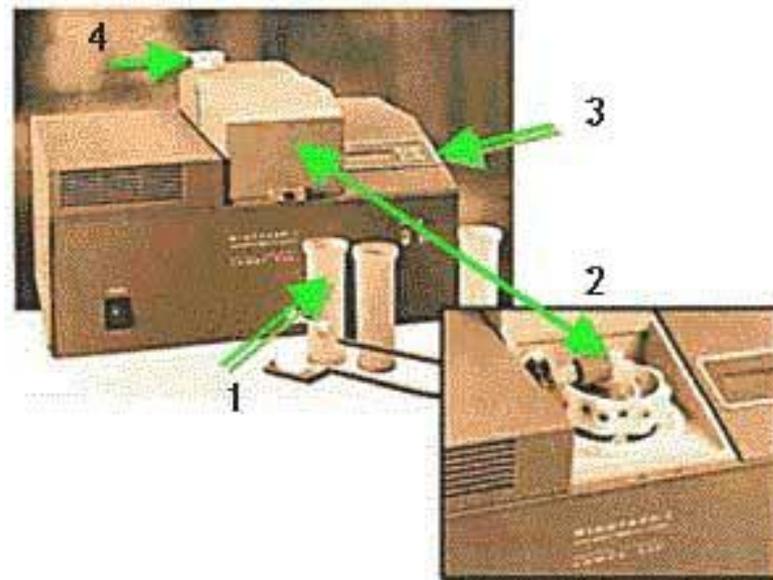
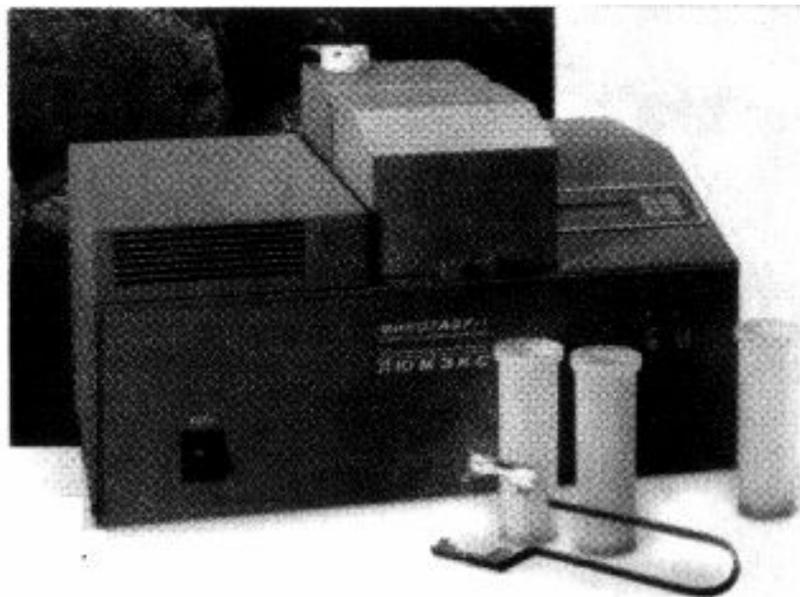
**Камера фотолизного окисления
пробы под действием
УФ –излучения**



**Микроволновая установка
для мокрой минерализации проб**

МККОС. Л.К. № 5.
Попова Людмила
Федоровна

«МИНОТАВР»



Прибор для «мокрой» минерализации проб

МККОС. Л.К. № 5.
Попова Людмила
Федоровна

Растворение пробы

Основные растворители:

- **Вода.**
- **Органические растворители.**
- **Водные смеси (с кислотами; органическими растворителями).**
- **Водные растворы кислот, щелочей.**
- **Буферные растворы.**
- **Концентрированные кислоты и их смеси (см. «мокрые» методы разложения).**
- **Другие растворители.**

Разделение и концентрирование

- **Разделение** – это операция, в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.
- **Концентрирование** – это операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

Концентрирование

Виды концентрирования:

- **Индивидуальное.**
- **Групповое.**
- **Абсолютное.**
- **Относительное.**

Способы концентрирования:

- **Удаление матрицы.**
- **Выделение микрокомпонентов.**

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

Федоровна

Индивидуальное концентрирование — это процесс, в результате которого из образца выделяется один микрокомпонент или последовательно несколько микрокомпонентов.

Групповое концентрирование — процесс, при котором за один прием выделяется несколько микрокомпонентов. Оно удобно для всех многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, искровая масс-спектрометрия и т. д.), индивидуальное же — для одноэлементных (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия).

Индивидуальное концентрирование — это более тонкий и сложный процесс. Исследователю приходится оперировать не только с различиями свойств микрокомпонентов и матрицы; необходимо одновременно использовать различия в свойствах микрокомпонентов или создавать такие различия искусственно.

Избирательность концентрирования повышается, если оно является многоступенчатым. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя различные хроматографические методы и зонная плавка.

Различают абсолютное и относительное концентрирование. Абсолютное концентрирование — это операция, в результате которой микрокомпоненты переходят из большой массы образца в малую; при этом повышается концентрация микрокомпонентов. Примером может служить упаривание матрицы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей.

Относительное концентрирование, называемое также обогащением, — это операция, в результате которой увеличивается соотношение между микрокомпонентом и главными мешающими макрокомпонентами, т. е. между элементом-примесью в концентрате и элементом-основой. К последней в этом случае не относят растворитель.

Концентрирование может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы и выделением микрокомпонентов. Под *выделением* понимают процесс, в котором нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу или часть фазы. Оба способа с успехом используют на практике. Трудно отдать предпочтение одному из этих вариантов вообще, безотносительно к объекту анализа и методу последующего определения.

Выбор приема работы в большой степени зависит от природы анализируемого объекта. Если матрица простая (содержит один-два элемента), легче удалить именно матрицу: в этом случае отделение матрицы удобно в сочетании с многоэлементными методами определения, например с атомно-эмиссионным спектроскопией. Особенно часто удаление матрицы используют в анализе металлов высокой чистоты. Если же основа многоэлементная (сложные минералы, сплавы, почвы), выделяют микрокомпоненты.

Выбор зависит также от используемого метода концентрирования. Например, соосаждение удобнее для выделения микрокомпонентов, чем для удаления матрицы, так как при этом микрокомпоненты могут частично соосаждаться с матрицей. Испарение удобно для отделения матрицы сравнительно простых и однородных легколетучих объектов: природных вод, летучих галогенидов, кислот, органических растворителей.

Для группового концентрирования используют как удаление матрицы, так и выделение микрокомпонентов; для избирательного концентрирования предпочтительно выделение микрокомпонентов. По сравнению с выделением микрокомпонентов удаление матрицы, как правило, связано с большими расходами реактивов, времени, с потерями концентрируемых микрокомпонентов.

Методы концентрирования ООС

Жидкие пробы:

- Упаривание.
- Вымораживание.
- Экстракционное концентрирование.
- Ионообменное концентрирование.

Твердые пробы:

- Сублимация (возгонка).
- Флотация.
- Другие методы.

Распространенность методов концентрирования при анализе ООС

Объект	Жидкостная экстракция	Газовая экстракция	Твердофазная экстракция	Сорбция	Упаривание и дистилляция	Криогенное концентрирование	Мембранное разделение	Микроволновая пробоподготовка	Дериватизация	Хроматографические методы	Электрофорез	СФЭ**
Вода	•••	••	••	•••	•••	•	••	•	•	••	•	
Воздух				•••		••	••		•			
Почва	••	••	•	•••			•	•••		••	•	•••
Растения	••	•	•	•••			•	••		••	•	••
Корма и пища	••	•	•	•••			•	••		••	•	•
Биоткани	••	•	•	•••			•	••		•••	••	•

* Число точек характеризует распространенность метода.

** Сверхкритическая флюидная экстракция.

Основные методы разделения и концентрирования

- **Осаждение и соосаждение.**
- *Методы испарения.*
- *Экстракционные методы.*
- *Сорбционные методы.*
- **Электрохимические методы.**
- **Селективное растворение.**
- **Другие методы.**

Методы испарения

Методы испарения основаны на переводе вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное. Они основаны на разной летучести веществ.

Классификация методов:

- ***Дистилляция*** – это перевод вещества из жидкого состояния в газообразное, с последующей его конденсацией.
- ***Отгонка*** – это выпаривание при котором удаляются летучие вещества. Разновидности отгонки – *лиофильная сушка, сухая и мокрая минерализация.*
- ***Сублимация (возгонка)*** – это перевод вещества из твердого состояния в газообразное и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкое состояние).

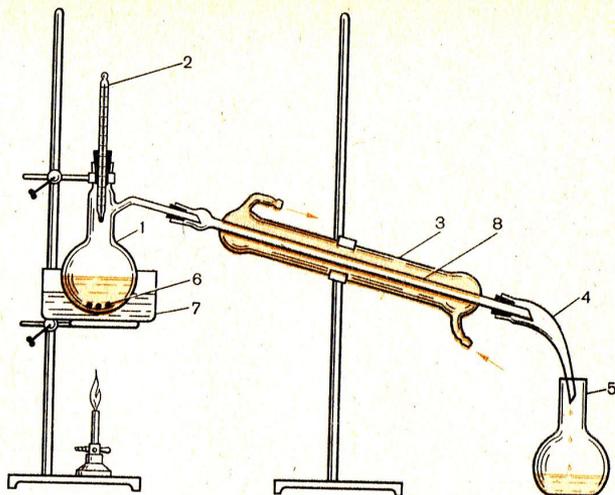
МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

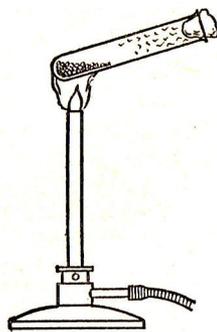
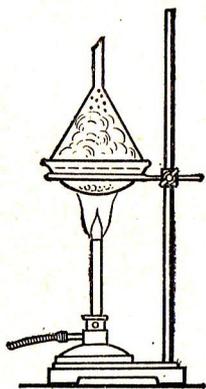
Федоровна

Дистилляция и сублимация — старейшие методы разделения в аналитической химии, но их широко используют и в современных методах определения следов элементов в самых различных объектах. Главные достоинства методов — простота, доступность, экспрессность, малая поправка на холостой опыт, большая степень *абсолютного концентрирования*. Эти методы часто объединяют под общим названием *методы испарения*, среди которых различают *простую отгонку (выпаривание)*, *ректификацию*, *молекулярную дистилляцию (дистилляцию в вакууме)*, *сублимацию (возгонку)*. Важное место занимают *сухая (озоление)* и *мокрая минерализация* органических и биологических проб, а также *отгонка неорганических веществ после химических превращений*. При этом, обычно при повышенных температурах, отгоняться может как основа (матрица), так и элементы-примеси.

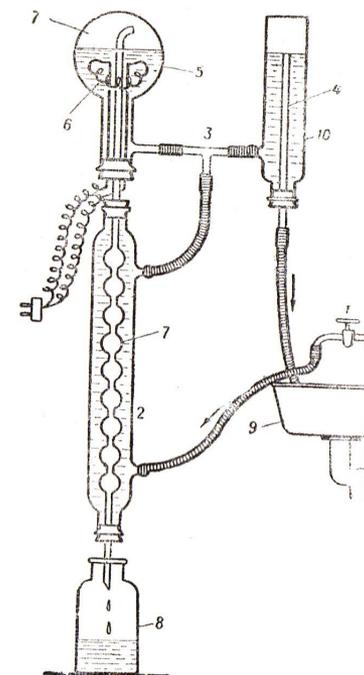
Оборудование, используемое в методах испарения



Отгонка



Сублимация
С. Л.К. № 5.



Дистилляция

Попова Людмила
Федоровна

Экстракция

Экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами (обычно между водой и органическим растворителем).

При экстракции протекают процессы:

- Образование экстрагируемых соединений;
- Распределение экстрагируемых соединений между двумя фазами;
- Реакции в органической фазе.

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

Федоровна

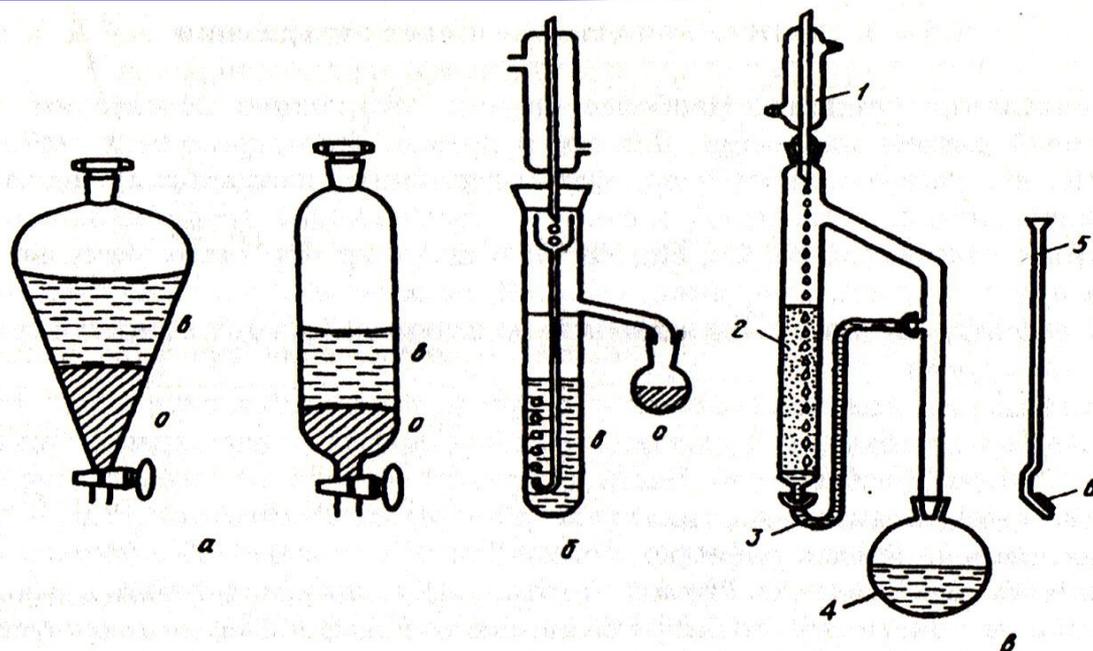
Основные понятия

- **Экстракция.**
- **Экстрагент.**
- **Разбавитель.**
- **Экстракт.**
- **Реэкстракция.**
- **Реэкстрагент.**

Рассмотреть на примерах:

- **Извлечение свинца или цинка дитизоном;**
- **Извлечение никеля диметилглиоксимом.**

Оборудование для проведения экстракции

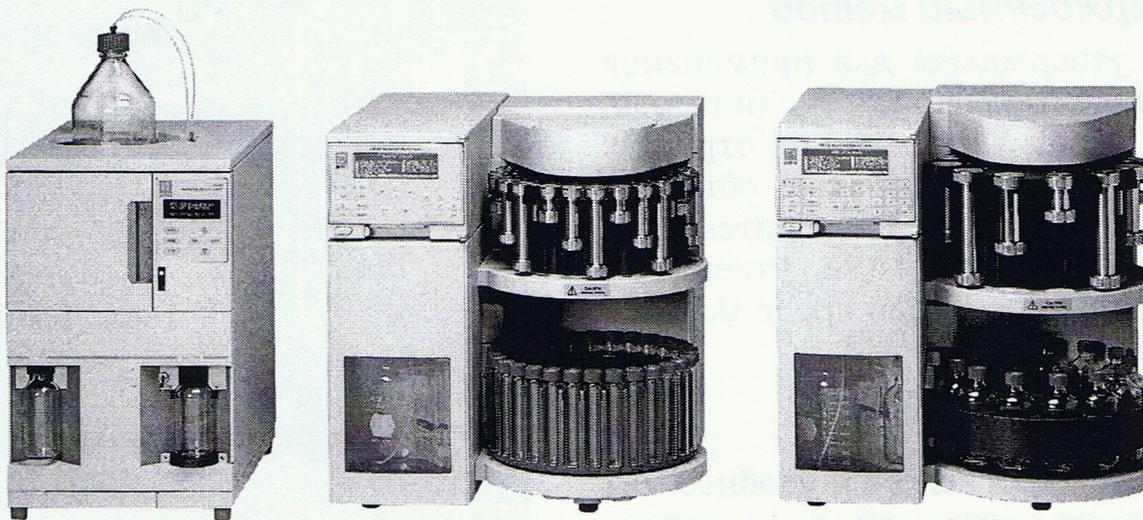


а – делительные воронки; ***б, в*** – приборы для непрерывной экстракции: 1 – холодильник; 2 – экстрагируемая жидкость; 3 – трубка возврата экстрагента; 4 – резервуар для экстрагента; 5 – воронка для диспергирования растворителя; 6 – пористый стеклянный диск

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила
Федоровна

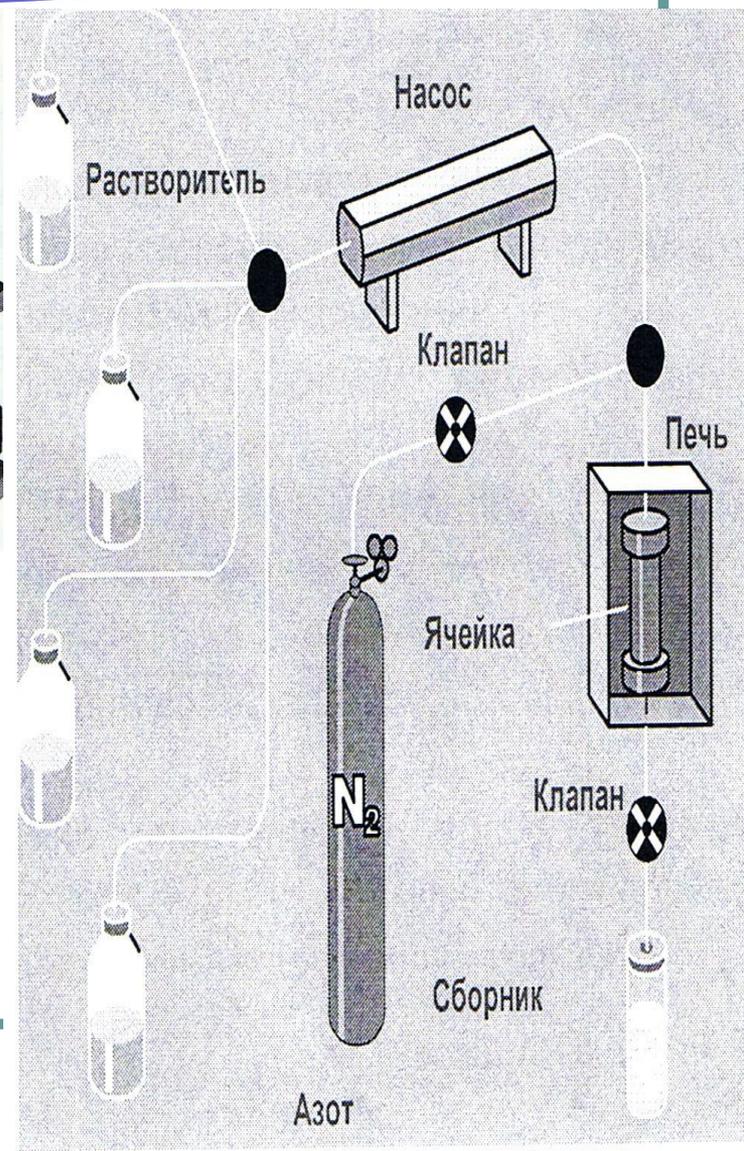
Автоматизированная система экстракционной пробоподготовки



Система для ускоренной
экстракции растворителями

Этапы экстракции

МККОС. Л.К. № 5.
Попова Людмила
Федоровна



Сорбция

Сорбция – это процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами).

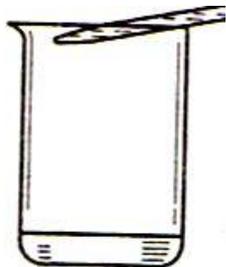
Виды сорбции:

- ◆ Физическая;
- ◆ Химическая (хемосорбция);
- ◆ Абсорбция;
- ◆ Адсорбция.

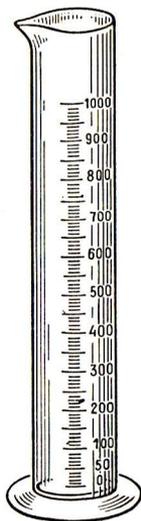
Способы сорбции:

- ◆ Статический;
- ◆ Динамический;
- ◆ Хроматографический.

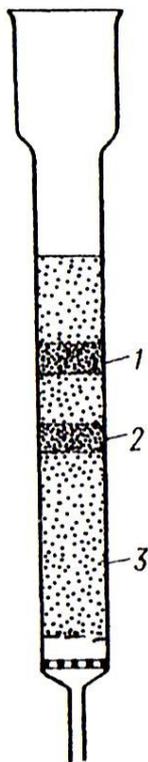
Оборудование для проведения сорбции



Стакан



Цилиндр

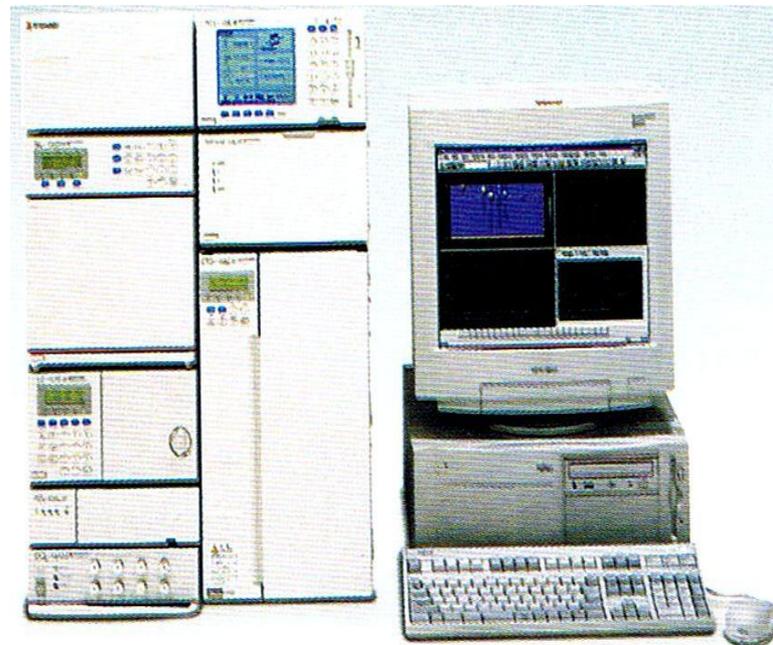


Хроматографическая колонка

МКРОС. Л.Р. № 5.

Попова Людмила

Федоровна



Хроматограф

Некоторые современные методы разделения и концентрирования

- ***Криогенное концентрирование*** – основано на вымораживании токсичных примесей.
- ***Твердофазная экстракция*** – разделение веществ в результате сорбционных или ионообменных взаимодействий.
- ***Сверхкритическая флюидная*** экстракция – выделение токсичных примесей сверхкритическими жидкостями-флюидами.
- ***Экстракция субкритической водой*** – извлечение примесей горячей водой под высоким давлением.
- ***Дериватизация*** – получение химических производных токсичных примесей.

МККОС. Л.К. № 5.

Попова Людмила

Федоровна

Устранение влияния мешающих примесей

Может быть осуществлено:

- **Разделением.**
- **Селективной экстракцией.**
- ***Маскированием.***
- **Хроматографией.**
- **Другими методами.**

Маскирование

Это устранение влияния мешающих ионов путем связывания их в устойчивые комплексные соединения.

Маскирующие реагенты:

□ *Неорганические:*

- Полифосфаты;
- Галагенид-ионы;
- Цианид-ионы;
- Тиосульфат-ионы;
- Аммиак.

□ *Органические:*

- Оксикислоты (винная, лимонная, салициловая);
- Комплексоны;
- Глицерин;
- Мочевина и тиомочевина.

Журнал. № 5.

Попова Людмила
Федоровна