

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ

Лекция 11-12

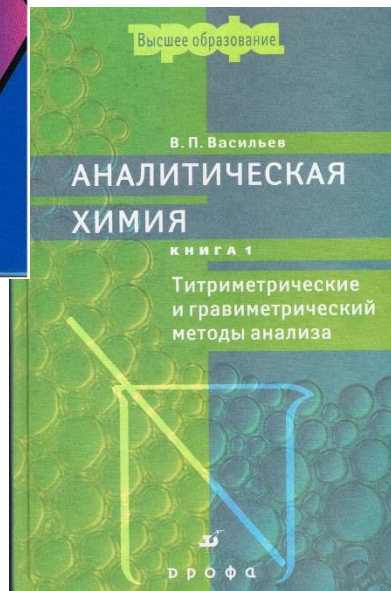
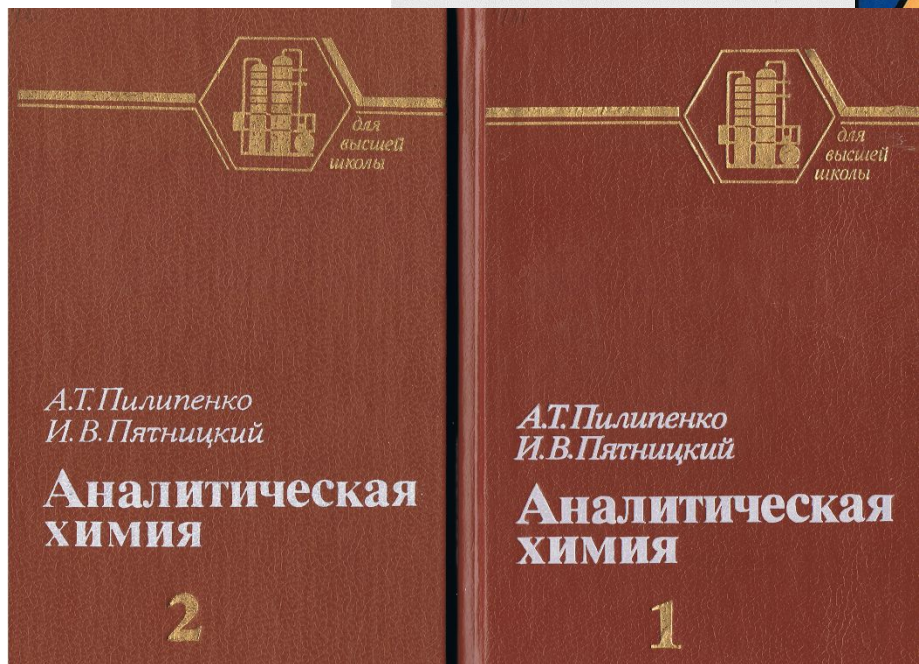
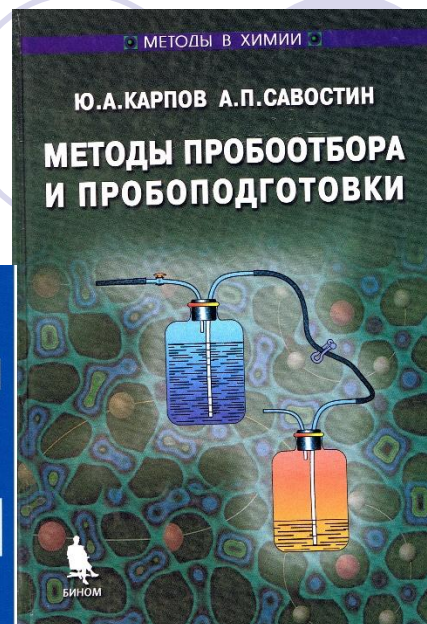
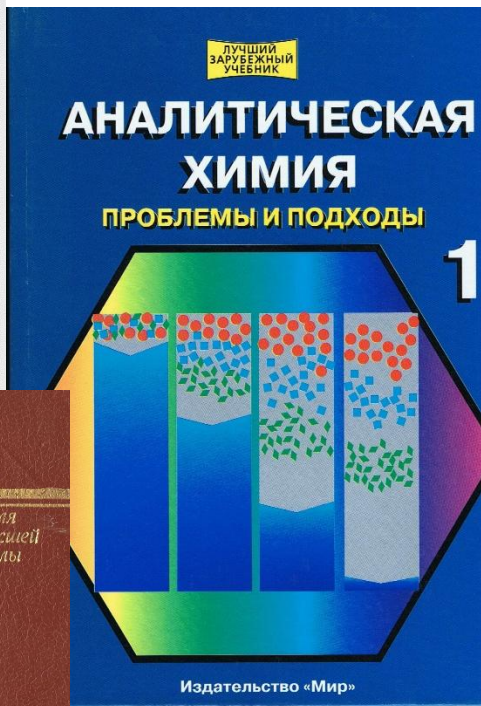
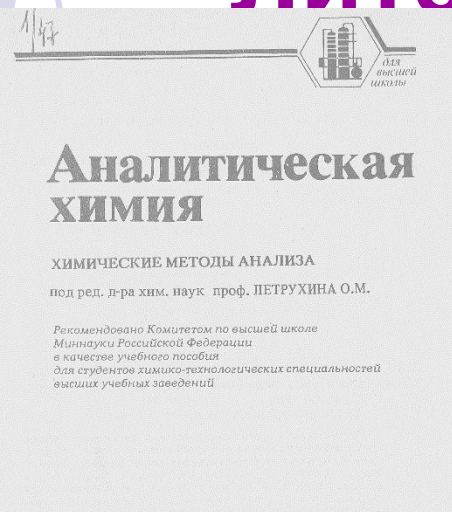
ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 1

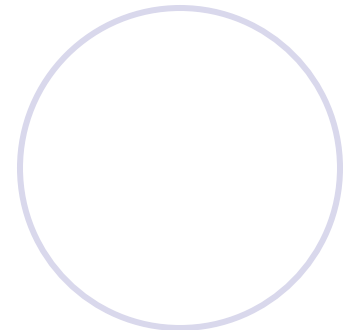
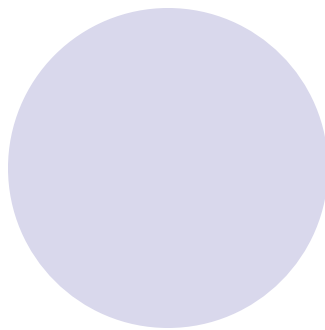
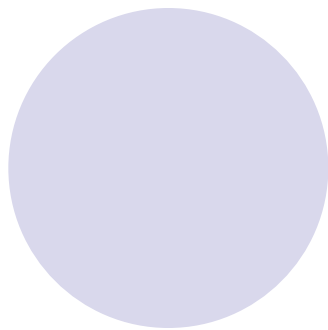
Общие
вопросы.
Методы
разделения

ВЫСШАЯ ШКОЛА

Литература



Отбор, транспортировка и хранение проб для химического анализа



Главные принципы отбора проб

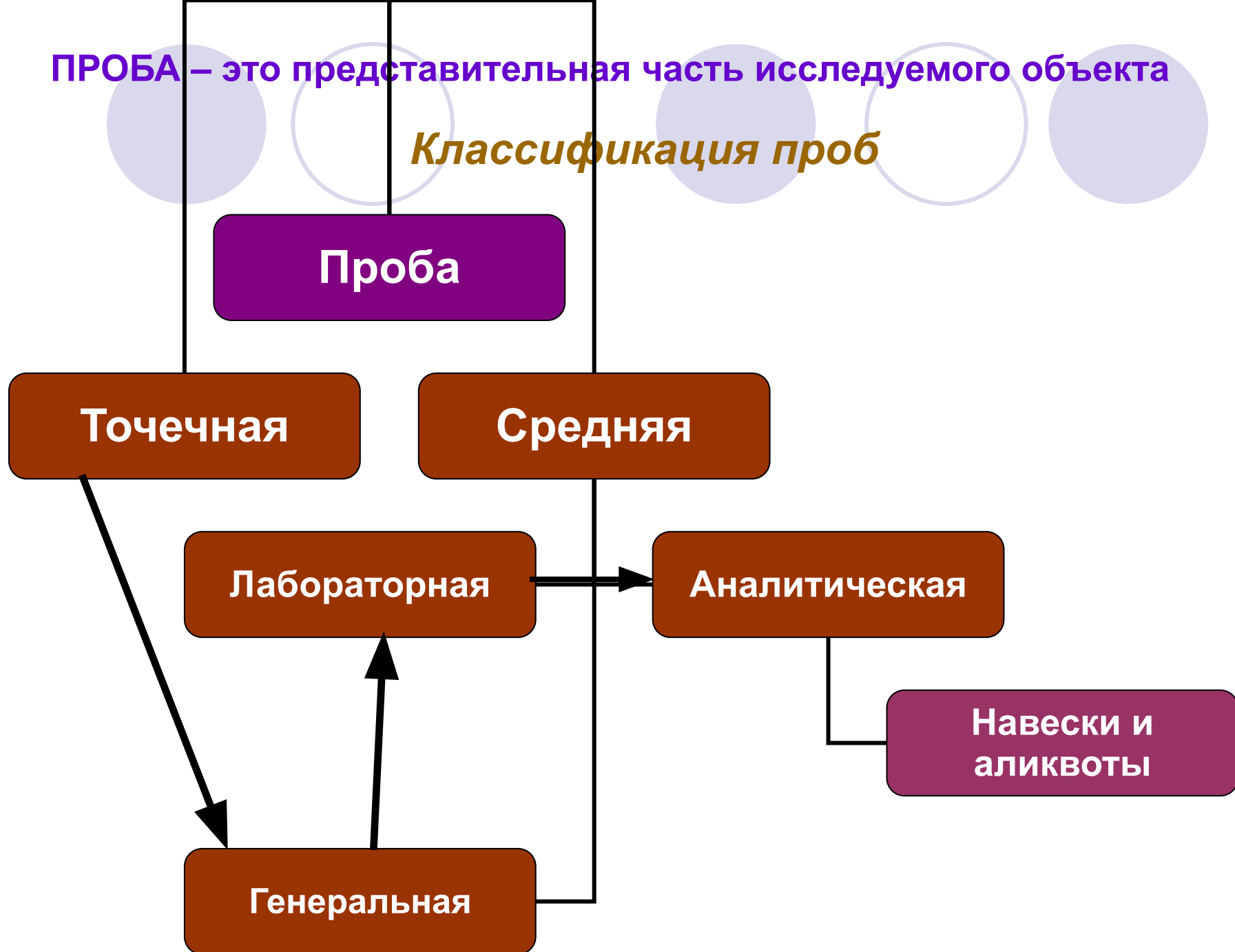
- **Проба природного объекта должна отражать условия и место взятия.**
- **Отбор пробы, транспортировка, хранение и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов и в свойствах анализируемого объекта.**
- **Количество взятой пробы должно быть достаточным для анализа и соответствовать применяемой методике анализа.**

ТЕХНИКА ОТБОРА ПРОБ

- ❖ *Выбор места для отбора проб* зависит от целей анализа.
- ❖ *Виды отбора проб* бывают:
 - Разовый пробоотбор;
 - Серийный пробоотбор: зональный и временной.
- ❖ *Виды проб* бывают:
 - Простые;
 - Смешанные.

ПРОБА – это представительная часть исследуемого объекта

Классификация проб



Для каждого рода материала существуют специальные правила пробоотбора, регламентирующие порядок проведения отдельных операций (прописаны ГОСТ).

ПРОБЫ

Средняя проба – часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта:

Генеральная проба – первичная большая и грубая проба, взятая из природного объекта путем объединения необходимого числа точечных проб.

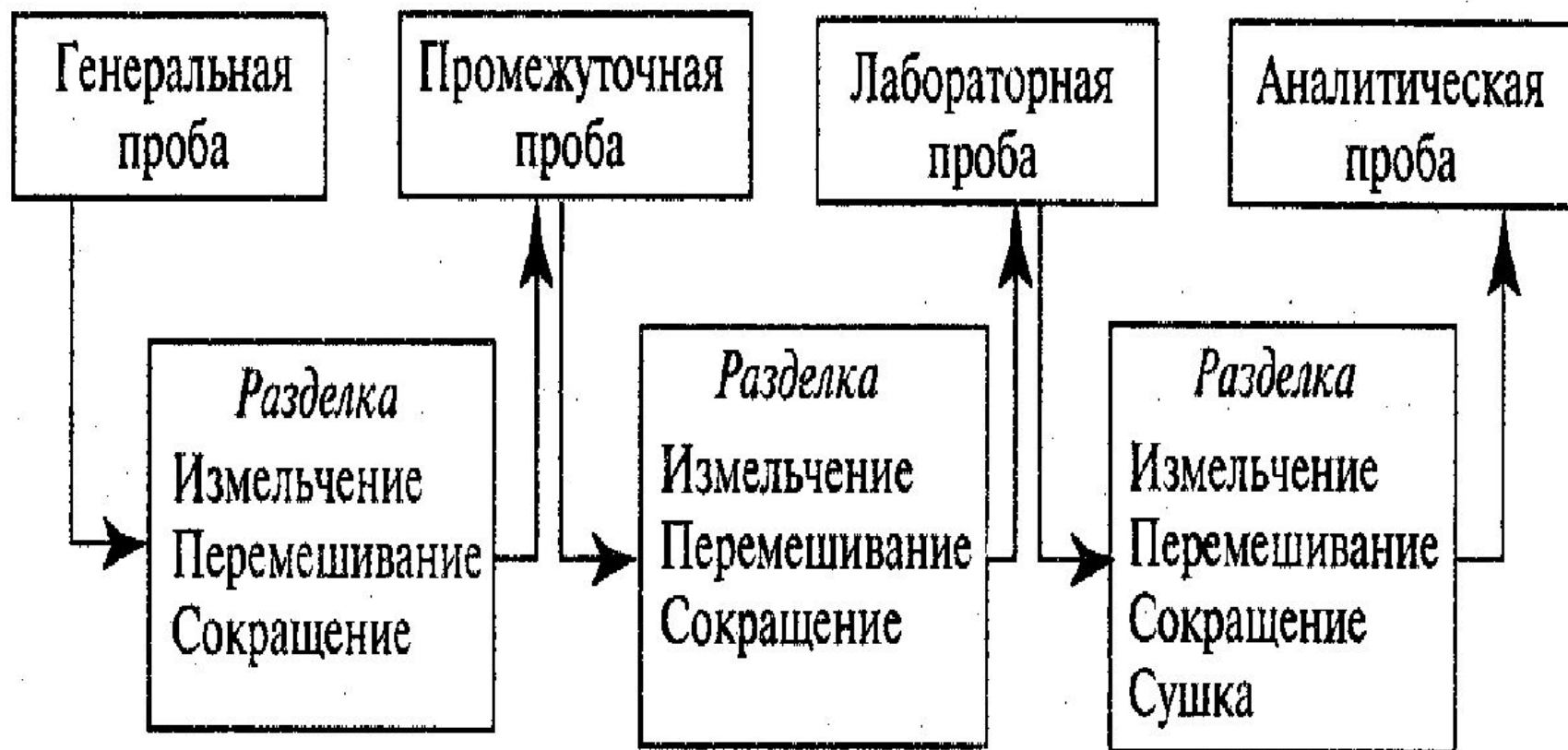
**Лабораторная
проба**

**Проба для
предварительн
ых
анализов**

**Проба для
арбитражных
анализов**

**Анализируемая
(аналитическая)
проба**

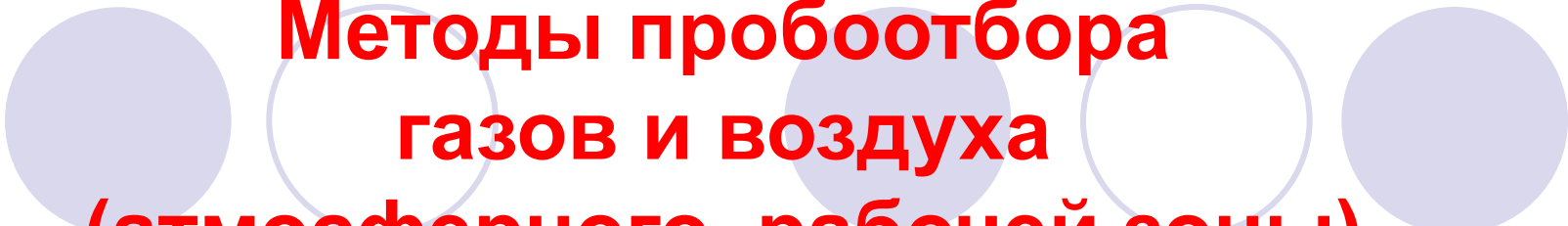
- **Лабораторная проба** – конечная промежуточная проба, полученная при сокращении генеральной пробы и поступившая в лабораторию для анализа (25-1000 г). В лаборатории ее делят на три части: **проба для предварительных испытаний**; **проба для арбитражных анализов**; анализируемая проба.
- **Анализируемая проба** – часть лабораторной пробы (1-25 г), применяемая для выполнения аналитических определений всех контролируемых компонентов (согласно заказу). Из нее берутся отдельные **навески** (10-1000 мг) (для твердых веществ) или **аликвоты** (для жидкостей и газов).



Отбор проб конкретных природных объектов. ГАЗЫ. ВОЗДУХ

Основные требования к пробоотбору:

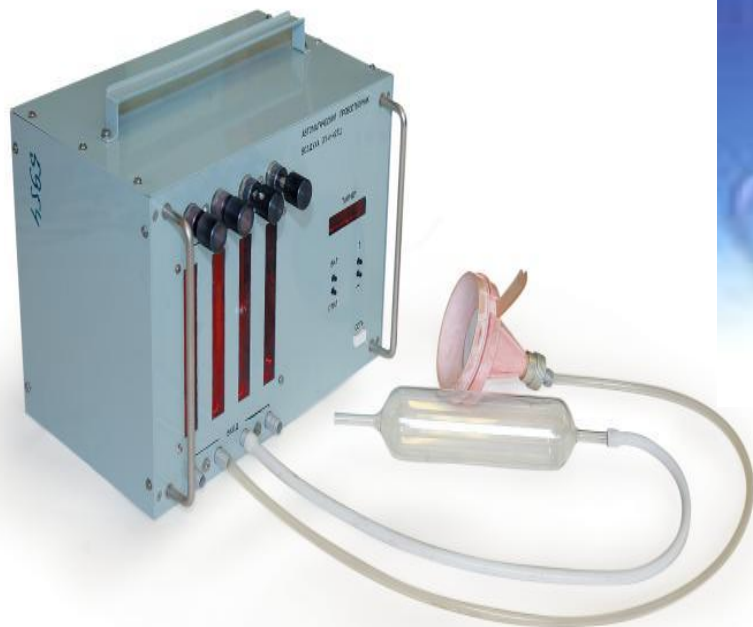
- **Предохранять** пробы от потери в результате растворения в конденсационной влаге.
- **Гарантировать неизменность** давления и температуры, для предотвращения ошибок, обусловленных сорбцией и десорбцией.
- **Регулировать** температуру пробы так, чтобы она не сильно отличалась от температуры ОС.
- **Обеспечить герметичность** контейнера для отбора проб.



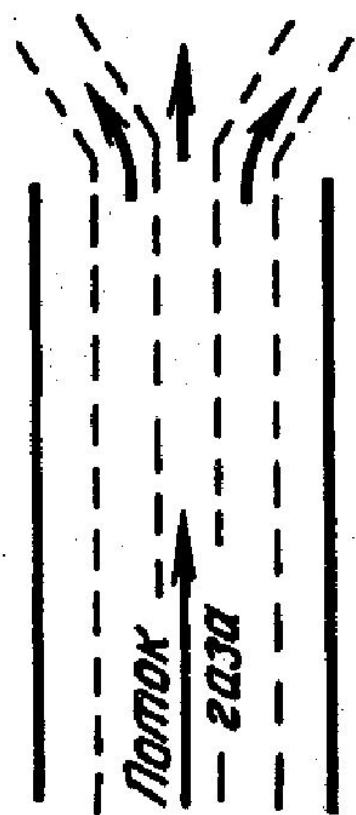
Методы пробоотбора газов и воздуха (атмосферного, рабочей зоны)

- *Вакуумные (без концентрирования)*
основаны на заборе небольших объемов воздуха в специальные емкости.
- *Аспирационные (с концентрированием)*
основаны на пропускании известного объема воздуха с помощью различного рода аспирационных устройств через поглотительную среду или через трубку с сорбентом.

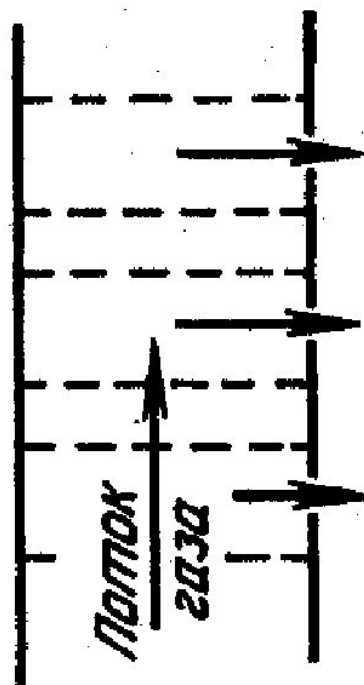
Вакуумные методы



Аспирационные методы



a



б

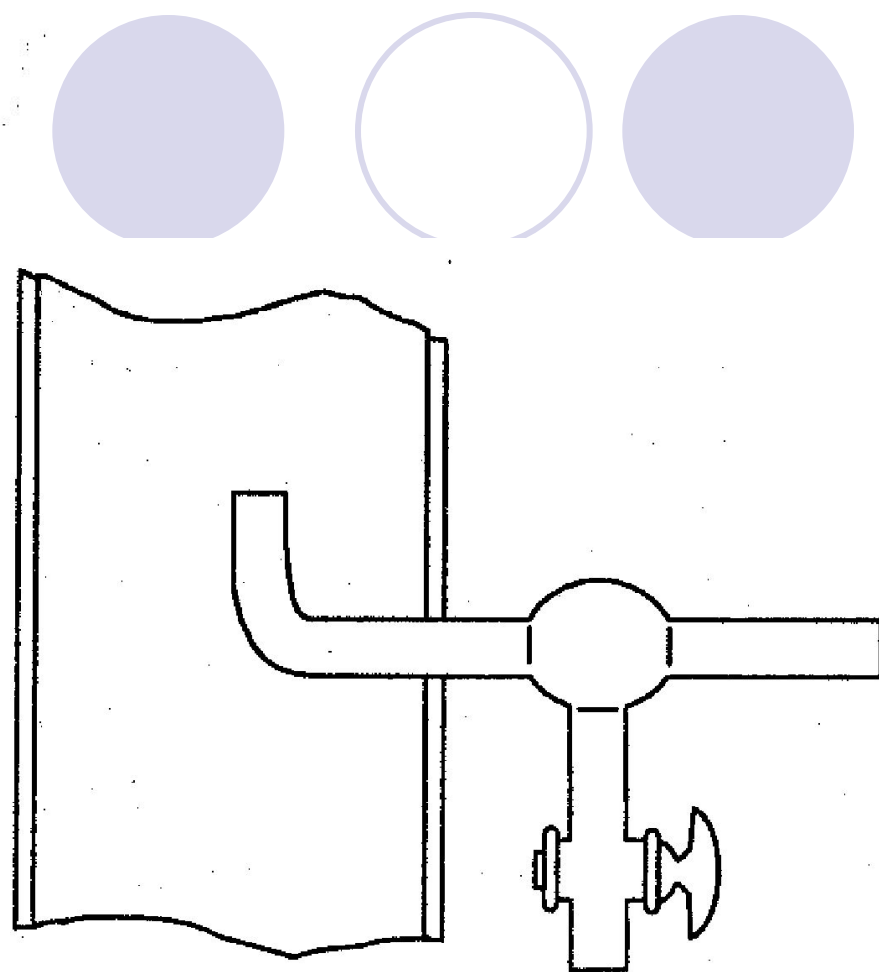


Рис. 8. Трубка для отбора пробы газа

Рис. 3.1. Отбор пробы газа в потоке:
a — метод продольных струй; *б* —
метод поперечных сечений (стрел-
ками показаны места отбора проб)

Жидкости (гомогенные и гетерогенные), адки

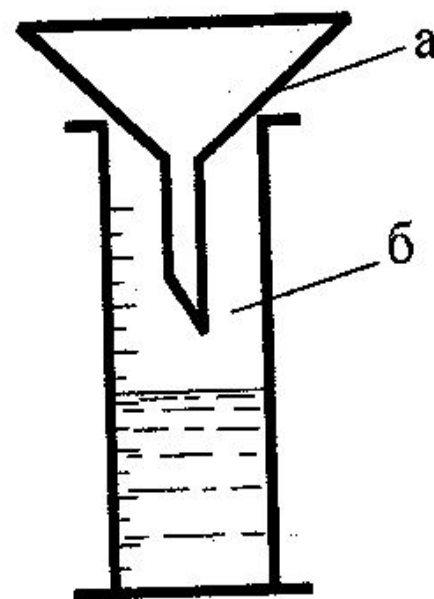
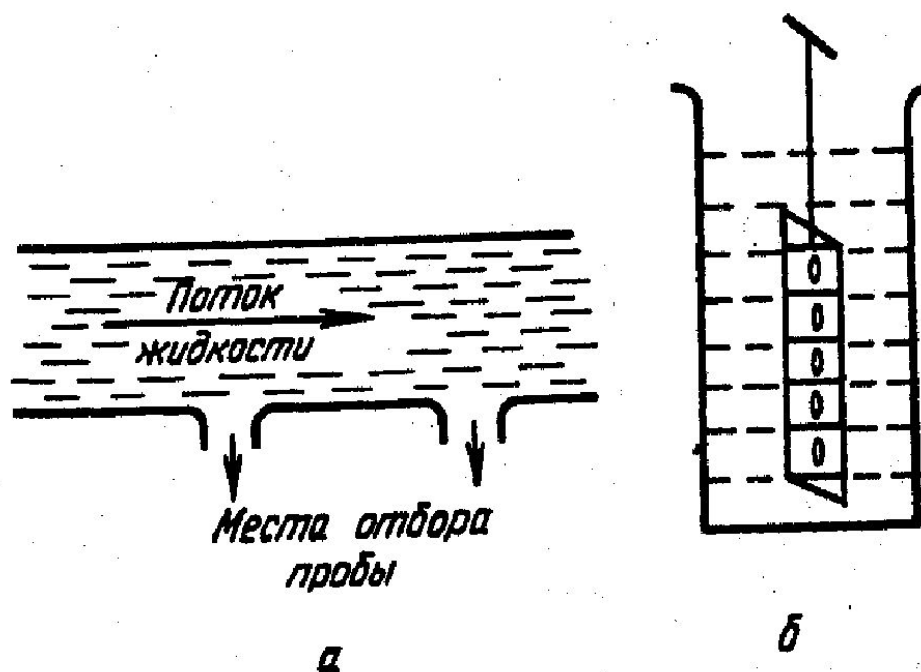


Рис. 3.2. Отбор пробы:
а — жидкости в потоке; **б** — гетерогенной жидкости пробоотборником с изолированными ячейками

Пробоотборники воды



Пробоотборный
сосуд



Автоматические
пробоотборники



Батометр

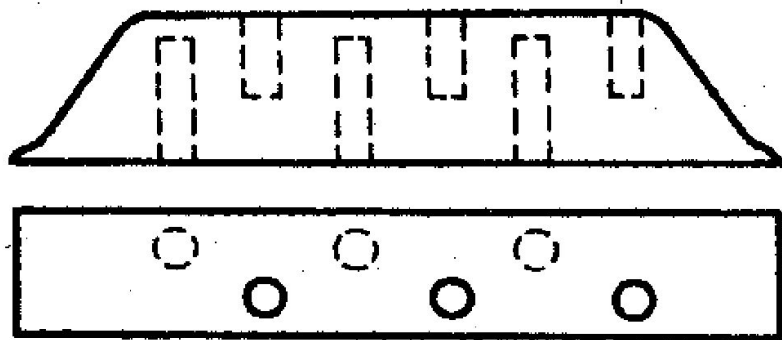


Требования к пробоотборным устройствам

Они не должны:

- Являться причиной загрязнения пробы.
- Абсорбировать или адсорбировать определяемые компоненты.
- Вступать в реакцию с определяемыми компонентами, содержащимися в пробе.

Для мытья пробоотборников не использовать хромпик; СМС, содержащие фосфаты; органические растворители.



Твердые пробы

Рис. 3.4. Отбор средней пробы металла или сплава высверливанием

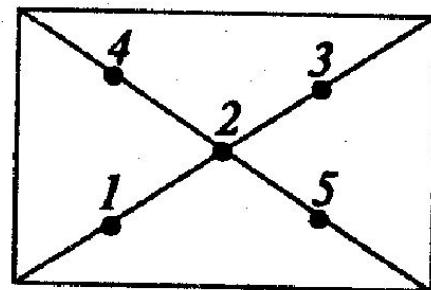
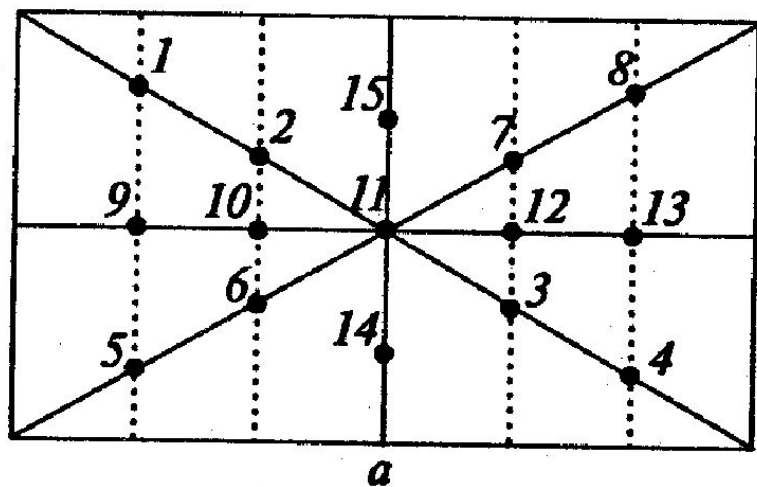
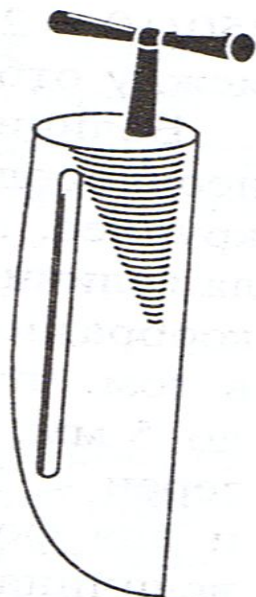
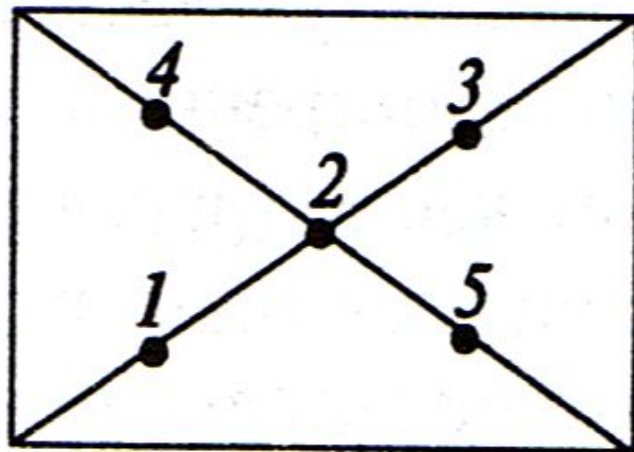


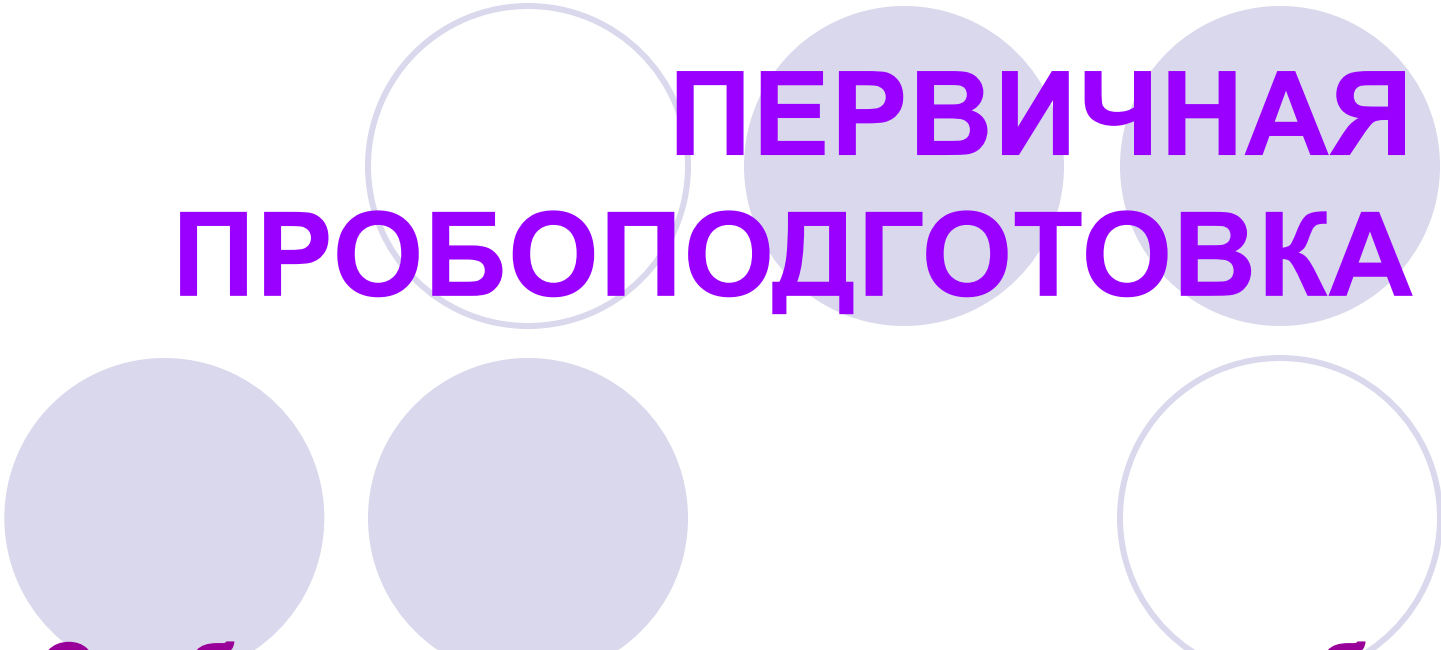
Рис. 3. Схема расположения точек отбора проб из вагонов (а) и вагонеток (б). Цифры — точки пробоотбора

Донные отложения, почва, грунты



veselo.shop.by





ПЕРВИЧНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА

Стабилизация и хранение проб



Способы стабилизации проб

- **Применение максимально инертной посуды.**
- **«Захолаживание» пробы.**
- **Затемнение пробы.**
- **Продувка пробы инертными газами.**
- **«Тренировка» поверхностей.**
- **Консервация пробы.**
- **Для отдельных видов проб применяется высушивание.**

Правила консервации

- Используемые для консервации **реагенты-стабилизаторы** должны быть высочайшей чистоты (ОСЧ, ХЧ, ЧДА).
- **Материалы**, из которых изготовлены сосуды, устройства и инструменты для пробоотбора должны быть устойчивы к действию образца и реагента.
- **Посуду** нужно готовить непосредственно перед отбором проб.
- Хорошо знать свойства используемых **консервантов**.
- **Время хранения** законсервированных проб должно быть минимальным.

Примеры консервации воды

<i>Анализируемый показатель</i>	<i>Количество консерванта на 1 л воды</i>	<i>Максимальное время хранения пробы</i>	<i>Особенности хранения пробы</i>
Железо общее	3 мл HCl! (до pH=2)	2 суток	Бутыли без воздуха
Тяжелые металлы	3 мл HNO ₃ ! (до pH=2)	3 суток	Только в стеклянных бутылках
Нитраты	2-4 мл хлороформа	3 суток	Хранить при 4 ⁰ С
Фенолы	4 г NaOH	1-2 суток	Хранить при 4 ⁰ С в стеклянных бутылках

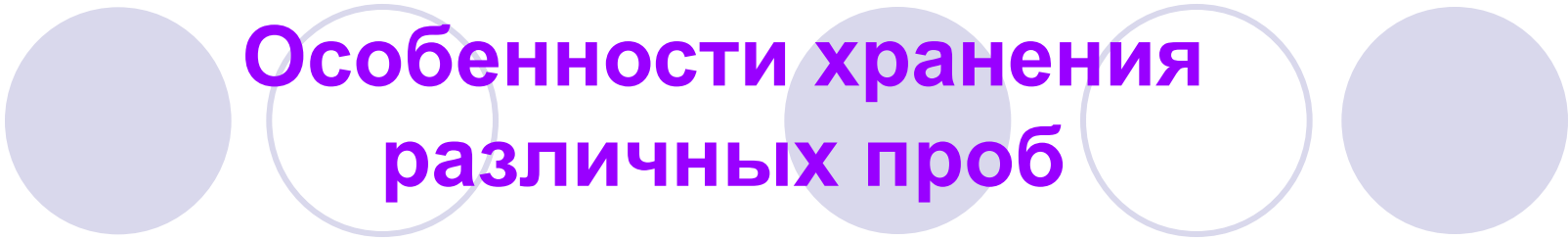


Транспортировка проб

Должна быть:

- *быстрой;*
- *в соответствующей таре, гарантирующей сохранность пробы.*

Для транспортировки проб часто используются специальные герметичные металлические защитные *контейнеры*, сконструированные по принципу *«матрешки»*.



Особенности хранения различных проб

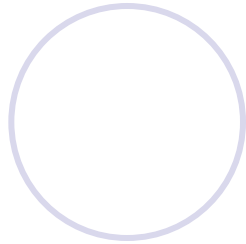
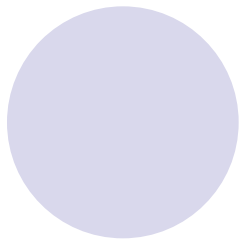
ВОЗДУХ

- **Пробы воздуха в контейнерах практически не хранятся.**
- **Могут храниться пробы взятые из воздуха аспирацией:**
- **Абсорбированные в жидкость (хранятся как жидкие пробы).**
- **Адсорбированные на твердом сорбенте (хранятся как твердые пробы).**

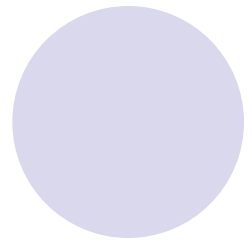
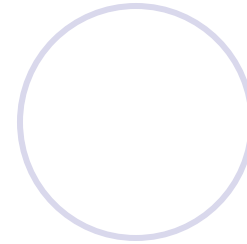
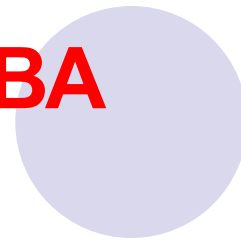


ВОДА

- **Без стабилизации вода не хранится (способы стабилизации см. ранее).**
- **Перед хранением вода обязательно консервируется.**
- **Применяемые консерванты сугубо индивидуальны.**
- **Консерванты добавляются в тару перед пробоотбором. Почему?**
- **Есть некоторые компоненты, которые можно определить только сразу (активный хлор, pH, карбонаты и гидрокарбонаты, общая жесткость, мутность и др.).**



ПОЧВА



Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- **Высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре.**
- **Хранят в холодильнике без высушивания при +4⁰С в стеклянной таре.**



РАСТЕНИЯ

Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- **Высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в плотных бумажных пакетах или в стеклянной таре, закрытой пробками.**
- **Хранят в холодильнике (погребе) без высушивания при $+4^{\circ}\text{C}$.**
- **Хранят в замороженном виде (до -20°C).**
- **Хранят в консервированном виде в стеклянной таре. Способы консервации сугубо индивидуальны.**

ОБРАБОТКА ГЕНЕРАЛЬНОЙ ПРОБЫ (ТВЕРДОЙ)

Гомогенизация – получение однородного материала. Состоит из двух чередующихся операций:

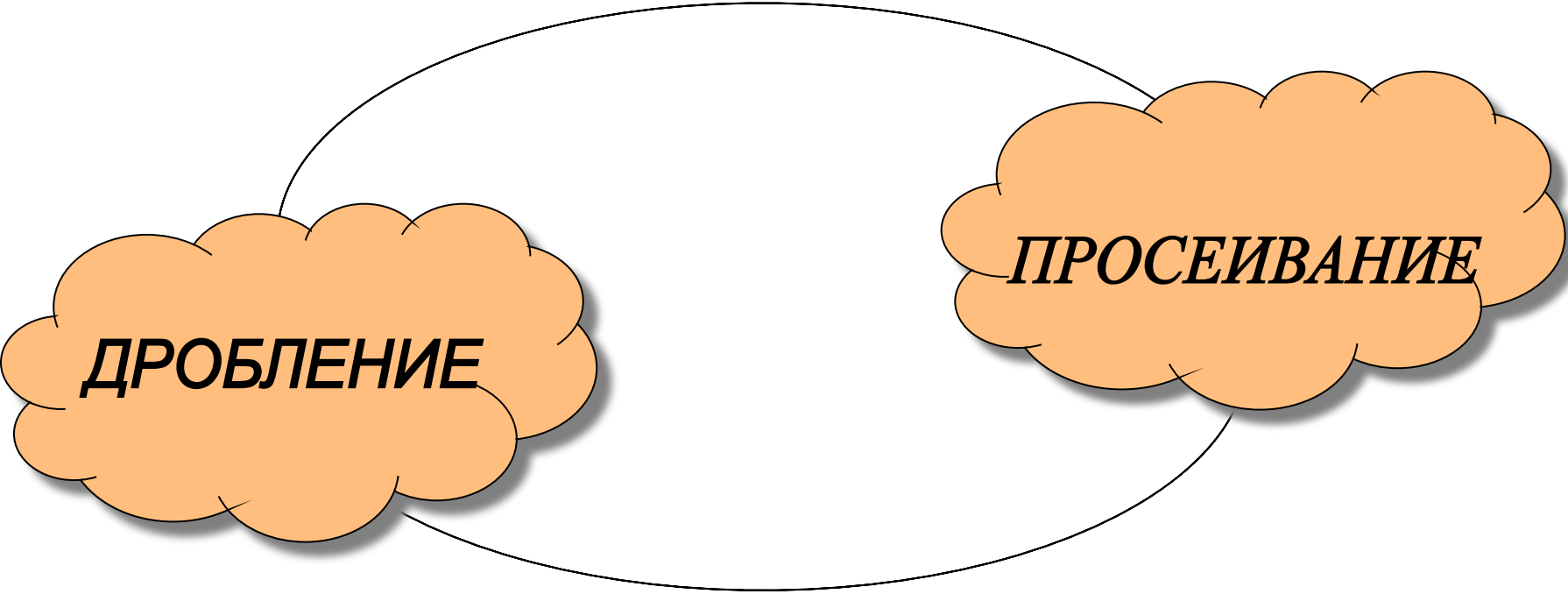
- **Дробление;**
- **Просеивание.**

Усреднение – получение средней пробы меньшего количества. Состоит из двух чередующихся операций:

- **Перемешивание;**
- **Сокращение**



ГОМОГЕНИЗАЦИЯ



ДРОБЛЕНИЕ

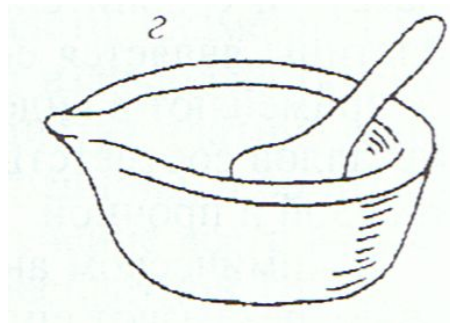
ПРОСЕИВАНИЕ

Гомогенизация пробы

ДРОБЛЕНИЕ



Механическая ступка



Фарфоровая ступка



*Измельчители
(мельницы, блендер)*

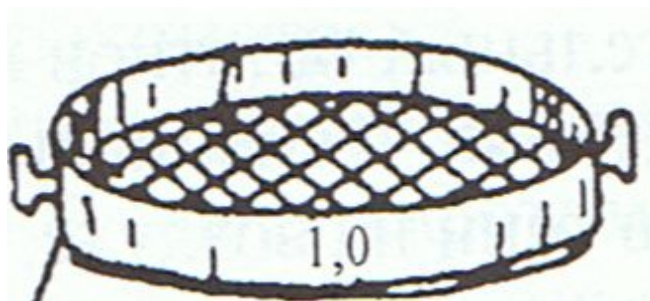


Гомогенизация пробы

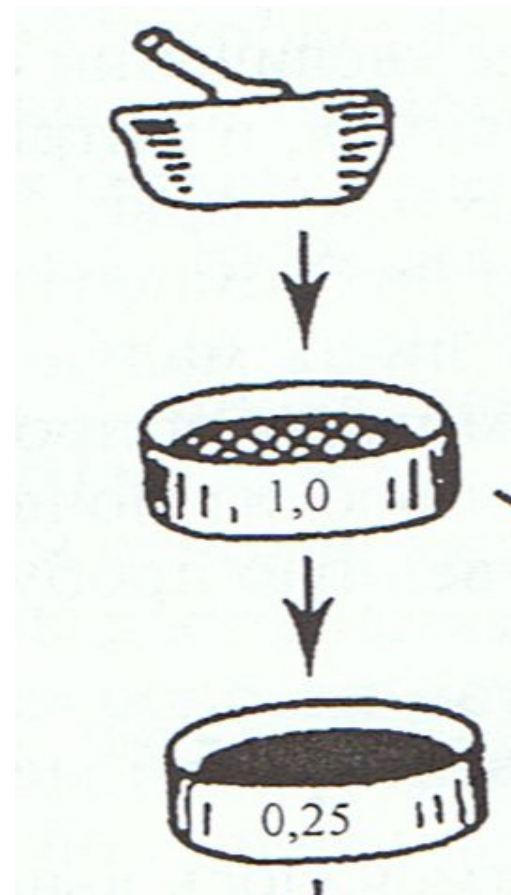
ПРОСЕИВАНИЕ



Просеивающая машина



Сито



Процесс гомогенизации



УСРЕДНЕНИЕ



ПЕРЕМЕШИВАНИЕ



СОКРАЩЕНИЕ

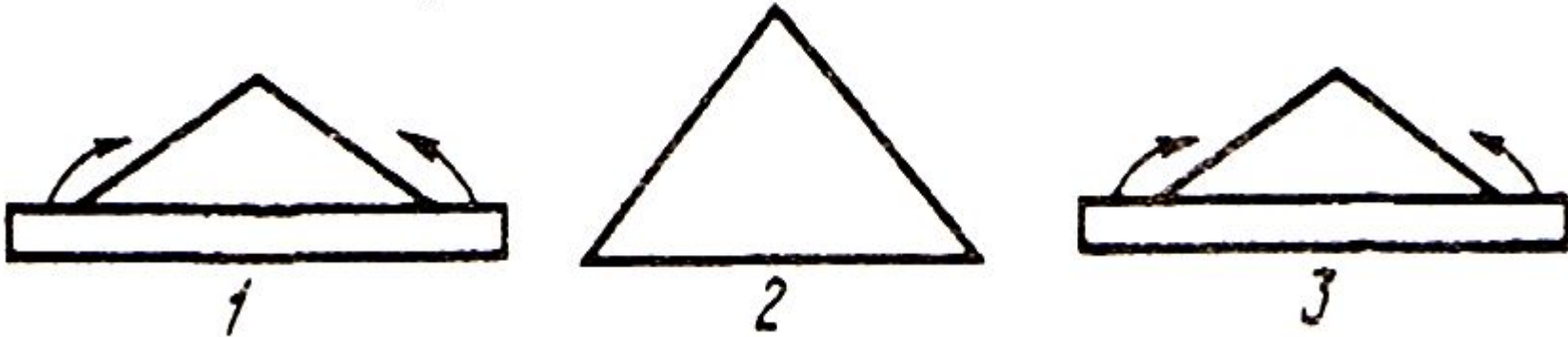
Усреднение пробы

Перемешивание

Способы перемешивания:

1. Механически в емкостях.
2. Перекатыванием из угла в угол на различных плоскостях.
3. Метод конуса и кольца.
4. Перемешивание при растирании в шаровых мельницах (для малых объемов пробы).

Метод конуса и кольца



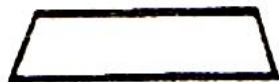
Усреднение пробы

Сокращение

а



1



2



3



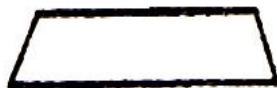
4 - 1/2 от 1

Квартование

б



1



2



3



4

Шахматный способ

в



1



2

← 1/2 от 1



3

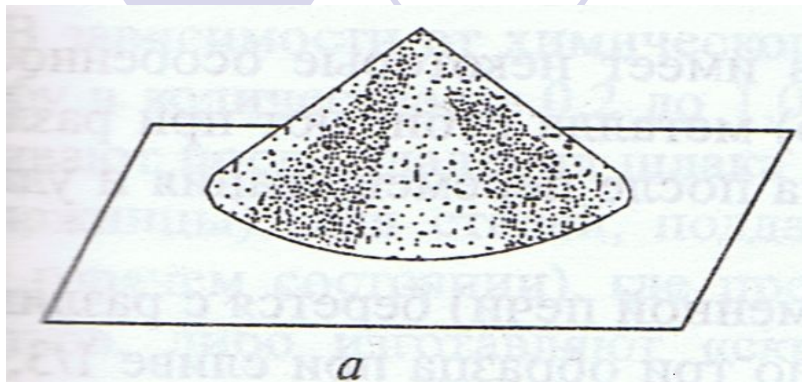


4

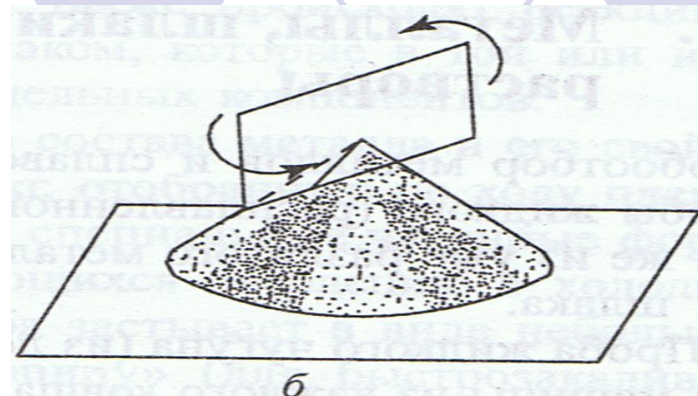
← 1/2 от 2

Механический делитель

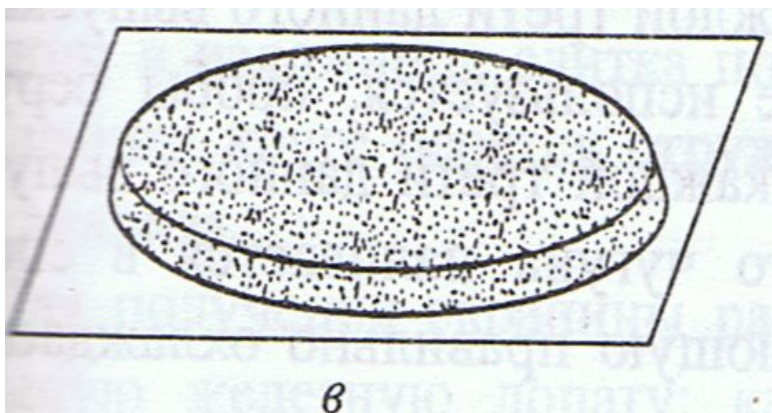
Схема квартования средней пробы



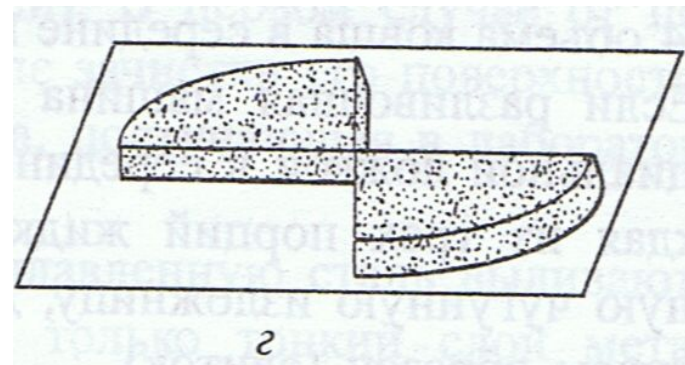
Перемешанная куча



Расплющивание кучи

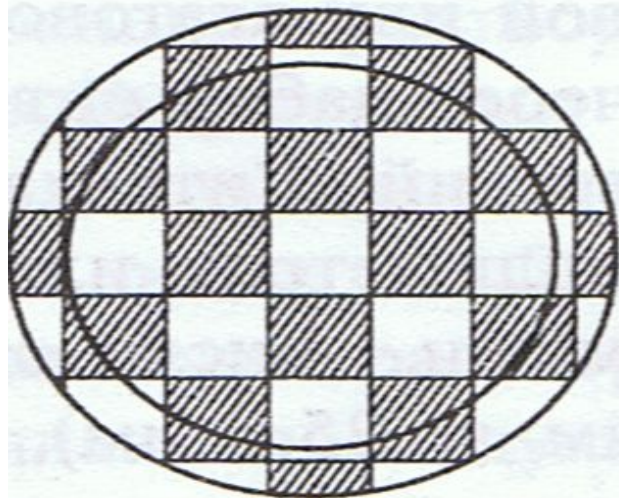


Расплющенная куча



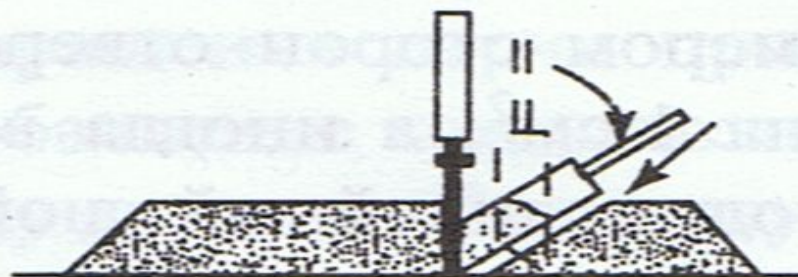
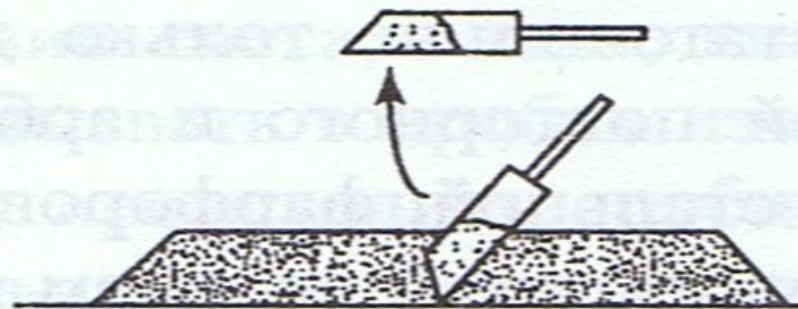
Куча, разделенная на секторы

Получение лабораторной пробы из генеральной шахматным способом



а

**Разделение пробы
на квадраты**



б

**Отбор проб из
квадратов совком**



ВТОРИЧНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА

**Подготовка пробы к
химическому анализу**

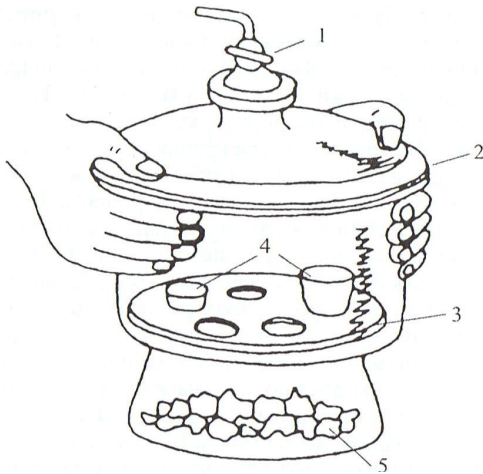
Задачи вторичной пробоподготовки

- **Высушивание пробы** (удаление воды).
- **Вскрытие** (разложение пробы) и перевод ее в раствор.
- **Обогащение пробы** (ее концентрирование).
- **Устранение влияния мешающих примесей** (удаление или маскирование примесей).

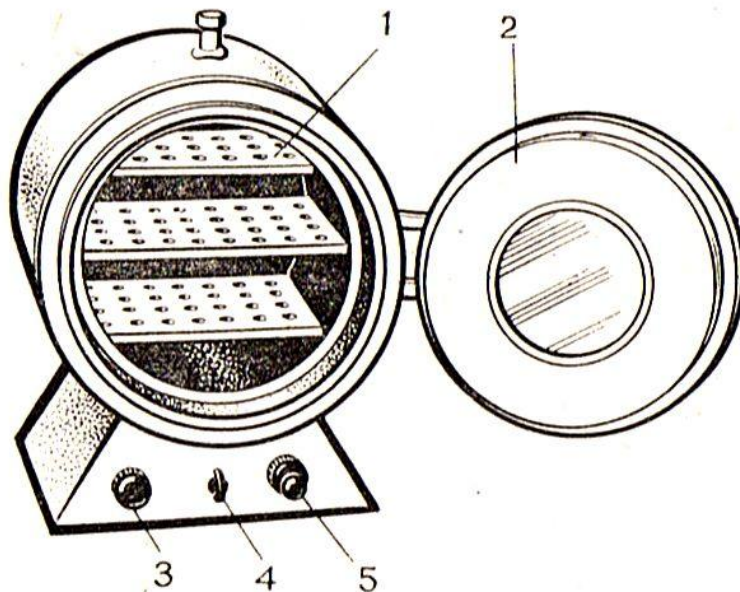
Вода в пробах

- *Химически несвязанная вода* (как загрязнение пробы):
- *Адсорбированная* на поверхности пробы твердого вещества.
- *Сорбированная* щелями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок).
- *Окклюдированная* полостями минералов, руд, горных пород.
- *Химически связанная вода:*
- Кристаллизационная ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- Конструкционная $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}]$.

Высушивание образцов



Эксикатор: 1 – кран;
2 – шлифованная крышка;
3 – керамический вкладыш;
4 – тигли;
5 – водоотнимающее вещество (CaCl_2 ; P_2O_5 ; H_2SO_4).



Сушильный шкаф
(110°C ; ~ 3 часа)

Разложение или вскрытие пробы

Методы вскрытия проб:

- **«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.

«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. Газообразные продукты пиролиза поглощаются реагентами и затем анализируются (для органических веществ).
- **Сухая минерализация (озоление)** – термическое разложение в присутствии веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Бывает:
 - с окислением (сжжение в кислороде или на воздухе). Для ускорения процесса добавляют H_2O_2 ; HNO_3 .
 - с восстановлением (сжжение в токе водорода или аммиака).

Применение термического разложения

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
Стекля	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_5).
- **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.

Применение спекания и сплавления

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



«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.

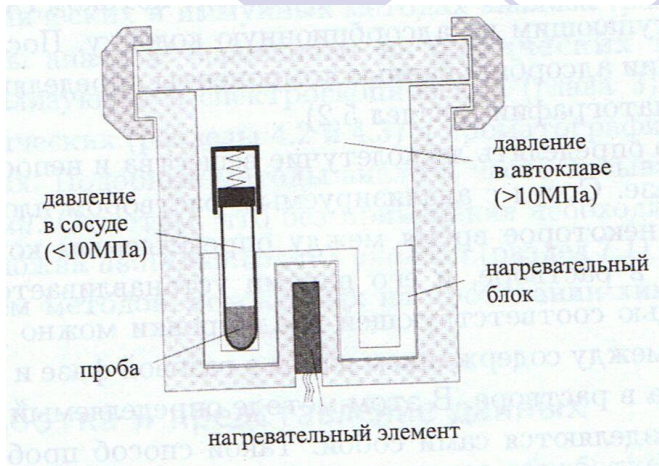
Кислота	Растворяемый объект	Примечание
H_2SO_4 (конц.)	Металлы (сурьма, олово), оксиды металлов, арсениды, ферротитан, органические соединения	Окислитель, возможно разрушение стекла посуды
$HClO_4$ (конц.)	Сплавы железа, нержавеющая сталь	Сильный окислитель, взрывоопасна!
$HNO_3 + H_2SO_4$	Большинство неорганических веществ, органические соединения	Используют смесь HNO_3 и H_2SO_4 переменного соотношения
$HF + HNO_3$	Сплавы вольфрама, молибдена, тантала, циркония, силикаты, ферромolibден	Образуются фторидные комплексные соединения
$HF + H_3BO_3$	Сплавы многих редких металлов, природные фосфаты, керамические материалы	1. Смесь кислот часто используют в автоклавах 2. В присутствии H_3BO_3 заметно ускоряются многие процессы растворения
$HCl + HNO_3$ (3: 1, царская водка)	Металлы (Au, Pt, Pd), сплавы, сульфидные руды, органические соединения	Сильные окислительные свойства
$H_2SO_4 + HClO_4 + H_3PO_4$	Ферросплавы, железные руды	Связывание Fe^{3+} в фосфатные комплексы
$HCl + H_2SO_4 + Br_2$	Металлы (индий, сурьма), некоторые органические соединения	



«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**

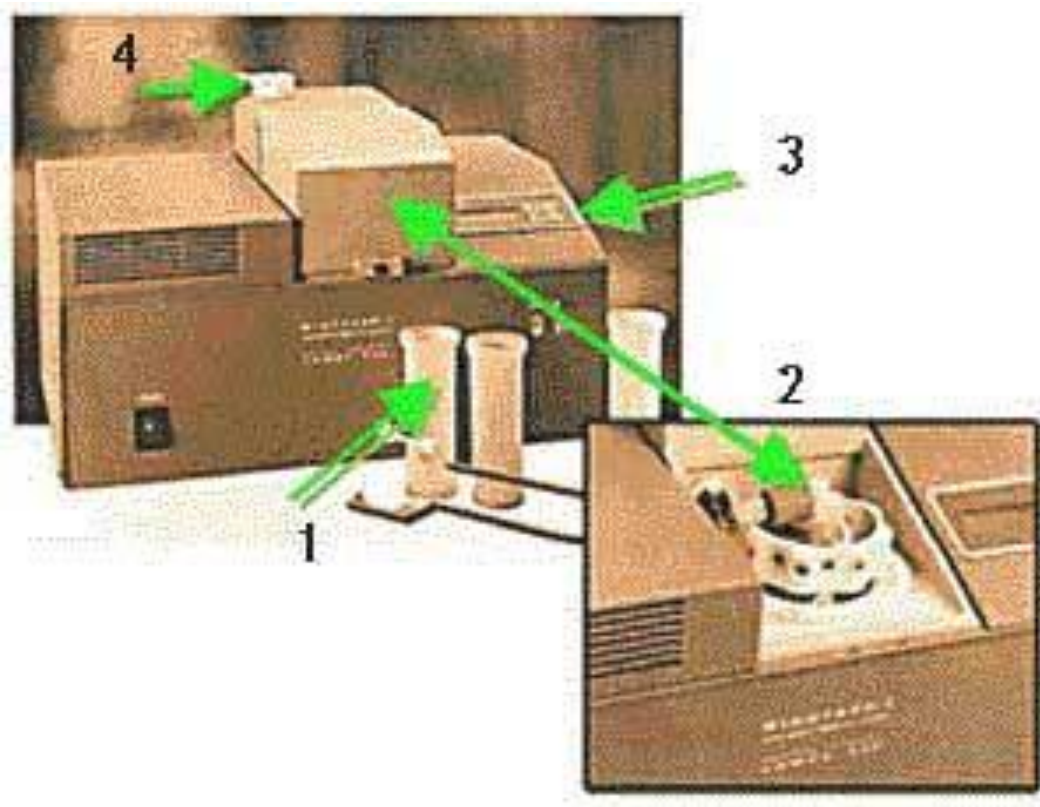
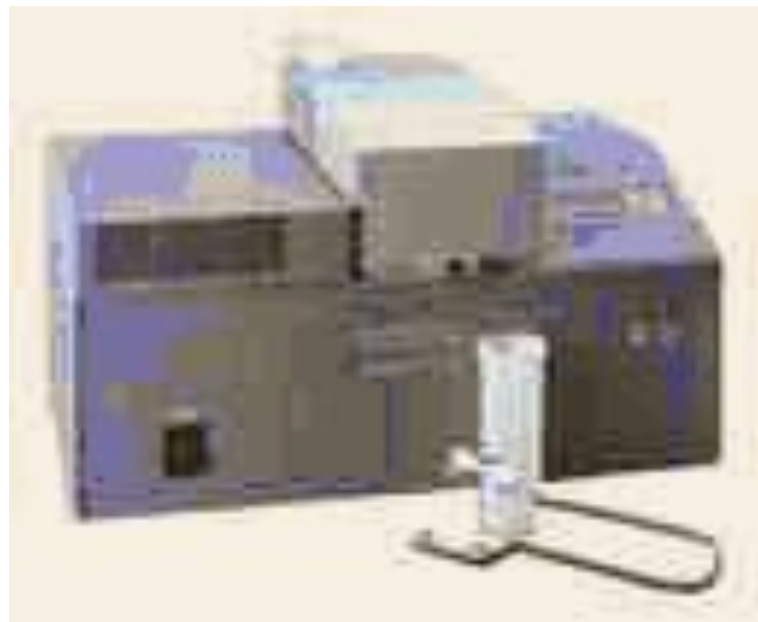


**Камера фотолизного
окисления
пробы под действием
УФ –излучения**

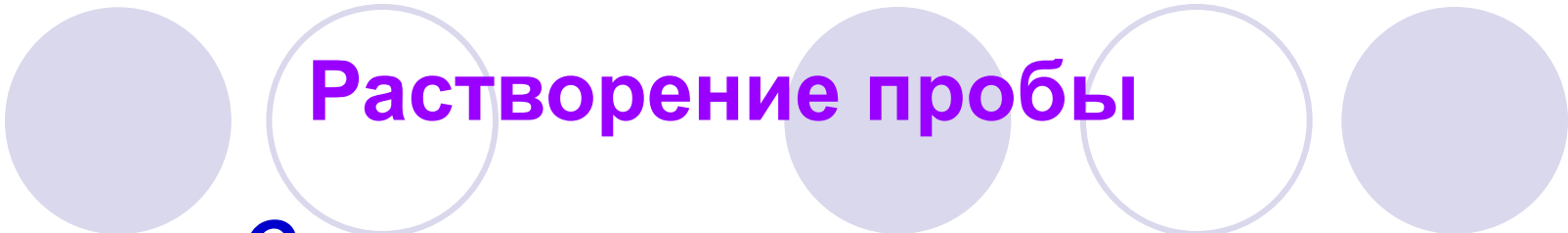


**Микроволновая установка
для мокрой минерализации проб**

«МИНОТАВР»



Прибор для «мокрой» минерализации проб



Растворение пробы

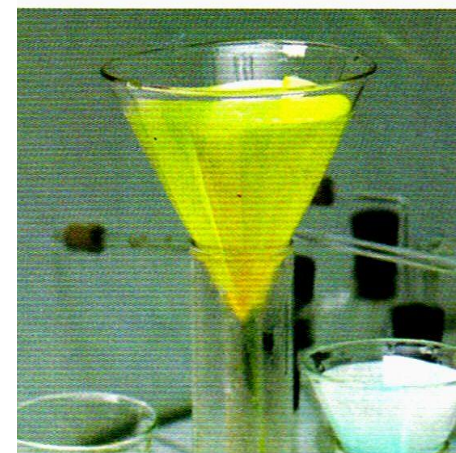
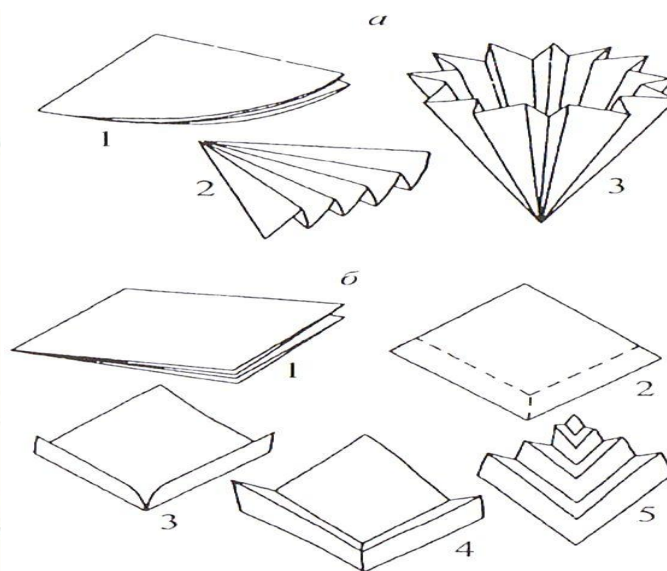
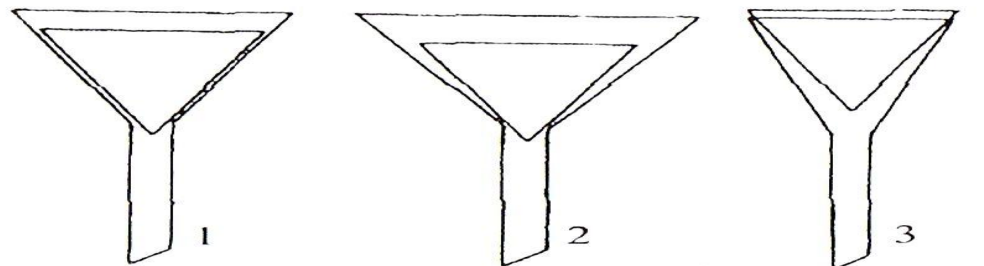
Основные растворители:

- **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.**

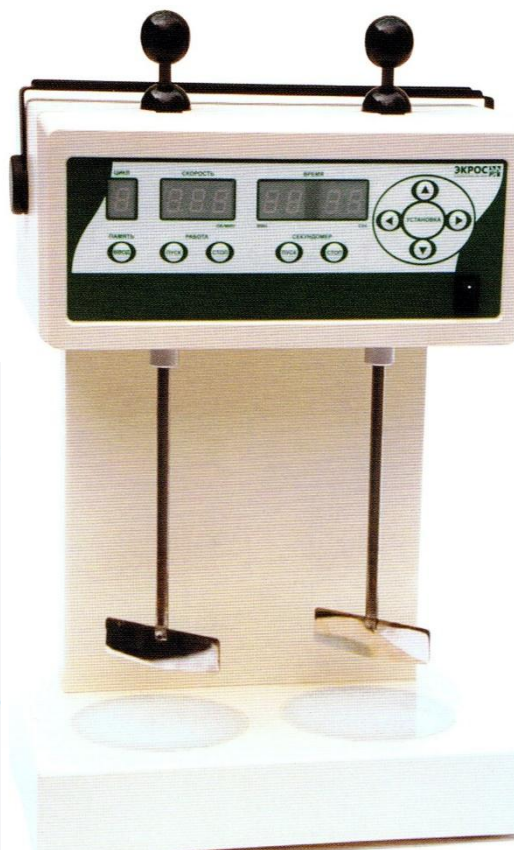
Специфические способы подготовки к анализу ООС

- *Почвы:*
- Вытяжки (водные, солевые, кислотные, буферные).
- *Растения:*
- Сок.
- Вытяжки и выжимки.
- Настои, настойки, отвары.

Оборудование для приготовления почвенных вытяжек



Перемешивающие устройства





Концентрирование

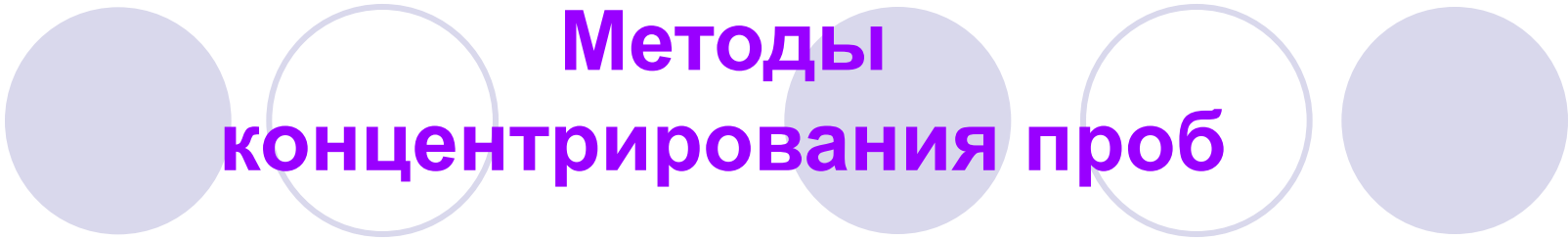
Концентрирование – это операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

Виды концентрирования:

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

Способы концентрирования:

- Удаление матрицы.
- Выделение микрокомпонентов.



Методы концентрирования проб

Жидкие пробы:

- Выпаривание и упаривание.
- Вымораживание.
- Экстракционное концентрирование.
- Ионообменное концентрирование.

Твердые пробы:

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