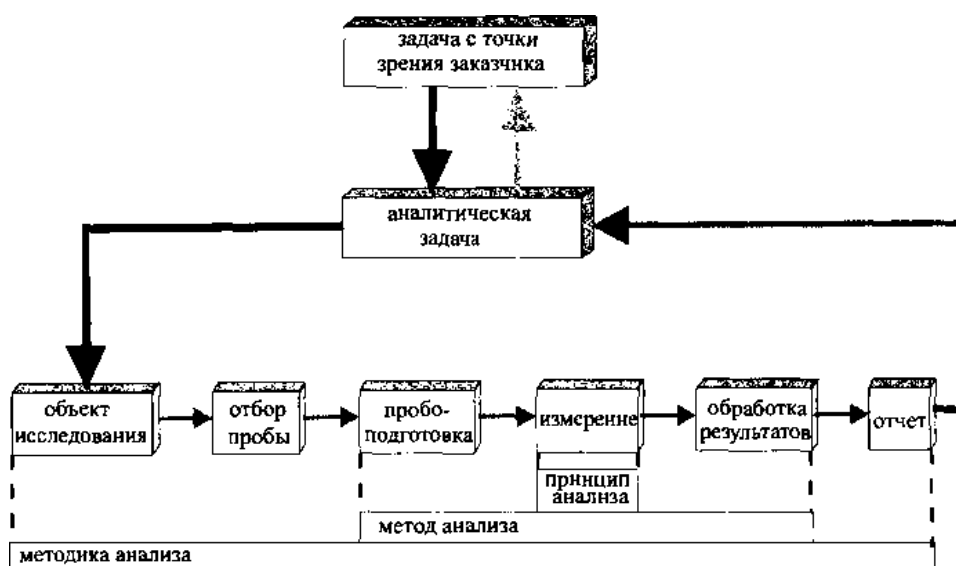


Стадии химического анализа: пробоотбор, пробоподготовка

Химический анализ сложный многостадийный процесс. Выделим основные стадии анализа любого образца:

1. Постановка задачи
2. Выбор метода и методики анализа
3. Отбор представительной пробы
4. Пробоподготовка
5. Проведение определения (измерение аналитического сигнала)
6. Обработка результатов анализа (измерения), составление отчета.



В качественном анализе при обнаружении компонента фиксируют появление аналитического сигнала. При количественных определениях компонента измеряют величину аналитического сигнала и его интенсивность (например, в гравиметрии – масса осадка, в титриметрии – объем титранта). Затем рассчитывают содержание определенного компонента.

1. Отбор пробы. Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Мы рассмотрим главным образом отбор пробы для определения среднего состава компонента в образце. Проба должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, она должна быть *представительной* по отношению к объекту анализа. Это предполагает, что проба должна быть *гомогенной*, а

если она гетерогенна, то ее следует гомогенизировать. В качестве примера можно сказать, что для анализа руды с размером зерен порядка 1 мм следует отобрать не менее 8 кг пробы, чтобы ее можно было сделать действительно гомогенной и представительной. Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. *Время отбора пробы* может определяться временем года или суток, а при отборе биологических проб существенно зависеть от биоритмов исследуемого пациента. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (здесь важно, какие части растений анализировать - листья, корни, цветы и т.д.).

Во-вторых, проба не должна содержать *никаких загрязнений* - ни из устройства пробоотбора, ни из материала контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.

В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть *устойчивой*. Для этого ее иногда приходится специально *консервировать*. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны проникать внутрь пробы. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.

В-четвертых, проба должна быть представлена в *количестве, достаточном для анализа*. При исследовании вод и минерального сырья отбор достаточного количества пробы не представляет проблем. Однако совершенно иначе обстоит дело, например, при анализе крови у младенца или изделия микроэлектроники.

Количество пробы, отбираемой для анализа, определяется погрешностями пробоотбора и требуемой точностью результатов. Чем выше погрешность пробоотбора и чем выше требования к точности, тем больше должна быть проба. Разумеется, каждая проба должна быть

промаркирована, а все действия с ней - запротоколированы.

Отбор проб газов, жидкостей и твердых тел

Газы и жидкости изначально представляют собой гомогенные объекты. Поэтому отбор таких проб осуществлять намного проще, чем твердых тел, которые, как правило, гетерогенны.

Отбор проб жидкостей

Отбор жидкой пробы фактически сводится к помещению ее в закрытый сосуд из стекла, кварца или полиэтилена. Чтобы избежать нежелательных фотохимических превращений, часто используют сосуды из темного стекла.

Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до 2 - 5°C или замораживая до -15-20°C. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения $pH < 2$ или добавляют специальные консервирующие реактивы, например, хлорид ртути для предотвращения биохимических процессов.

Отбор проб газов. При отборе проб воздуха и других газов следует исходить из того, требуется ли анализ самой *газовой фазы* или содержащихся в ней *аэрозольных частиц*, например, частиц пыли.

Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рис. 1. Газ, подлежащий анализу, прокачивают насосом в течение определенного времени через сосуд, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществить через вентили или с помощью шприца через прокладку (из силиконовой резины).

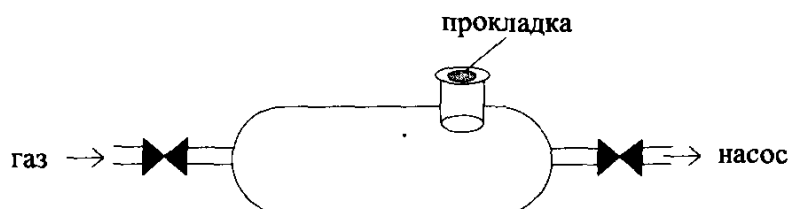


Рис. 1. Устройство для отбора проб газов

Газы, поглощаемые жидкостями, можно улавливать, пропуская их через *капилляр* или *пористый стеклянный фильтр*.

Для отбора проб воздуха в полевых условиях используют *адсорбирующие патрончики* разнообразных конструкций. Газы или пары, содержащиеся в воздухе, адсорбируются на активной поверхности адсорбента. Для анализа их смывают подходящим растворителем. В частности, пары бензола можно эффективно адсорбировать на активированном угле.

Для сбора взвешенных частиц и аэрозолей можно использовать *фильтры* (рис. 2). В качестве материалов фильтров обычно используют тефлон или стекло. При этом собираются все частицы независимо от их размера. Для *фракционированного пробоотбора* используют *каскадные фильтры* (ипмакторы). Ток воздуха проходит через каскадный фильтр, содержащий систему насадок с разным диаметром отверстий. Таким образом, частицы сортируются по их размеру. Для снятия частиц с фильтра используют кислотное разложение, вымывание или экстракцию, например, в аппарате Сокслета.

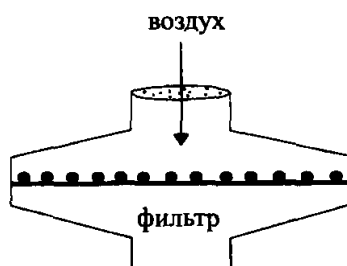


Рис. 2. Фильтр для отбора взвешенных частиц из воздуха

Отбор твердых проб. Твердые тела лишь в редких случаях (например, стекло) являются гомогенными. Руды, горные породы, суспензии, почвы, таблетки или промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем более неоднороден объект, тем больше должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробы ее размалывают, растворяют или разлагают, а также сплавляют в стеклообразную массу.

Очень часто погрешность пробоотбора превосходит погрешности всех

последующих стадий анализа. Ее обязательно нужно учитывать при оценке общей погрешности результатов анализа.

2. Диапазоны количеств пробы и определяемого компонента

В количественном анализе необходимый размер пробы зависит от диапазона определяемых содержаний компонента. Так, титриметрическим методом можно определять миллиграммовые количества. Диапазон от наименьшего до наибольшего содержания, определяемого данным методом, называется *рабочим диапазоном*. Диапазон количеств определяемого компонента, m_A , называемый *абсолютным*, и диапазон количеств матрицы, m_M , в сумме составляют *диапазон количеств пробы P*: $P = m_A + m_M$

Как правило, содержание *макрокомпонентов* в твердом образце выражают в виде отношения количества компонента к количеству пробы (г/г (кг/кг) или массовых процентов). Диапазон их содержаний составляет от 0,01 до 1 г/г, т.е. от 1 до 100%. Содержание *сопутствующих компонентов* составляет порядка 0,0001-0,01 г/г (0,01-1%). Если содержание компонента ниже 0,01%, он называется *следовым*; в предельном случае это может быть единичный атом.

Концентрацию определяемого компонента выражают, согласно системе СИ, как массовую (г/л, кг/л) или через количество вещества (моль/л, сокращенно М).

3. Пробоподготовка

Следующий этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. Для этого используют *физические* приемы, а также перевод пробы в раствор путем ее *растворения, разложения, плавления* или *элюирования*. Часто определяемый компонент (*аналит*) приходится отделять от сопутствующих компонентов, *матрицы*. При определении следовых количеств столь же часто приходится применять *концентрирование*.

Физические методы пробоподготовки. При пробоподготовке наиболее распространены следующие физические приемы: удаление влаги, измельчение и обработка поверхности.

Для удаления влаги из образца можно использовать простое высушивание на воздухе, например, высушивание слоя почвы толщиной 1-2 см. Высушивание на воздухе может, однако, занять несколько суток. Очень часто используют высушивание при 105°C. При этом может также происходить потеря массы вследствие удаления газов и испарения части пробы. Этого можно избежать, если проводить лиофильное высушивание в замороженном состоянии, при температурах до - 85°C. При этом проба распыляется и ее поверхность значительно увеличивается. Вследствие этого пробы, высушенные методом лиофильной сушки, часто весьма гигроскопичны.

Для измельчения твердых проб служат *мельницы*, в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц (обычно менее 0,1 мм). Чтобы предотвратить загрязнения, детали мельниц изготавливают из твердого инертного материала, например, агата или корунда. Для отбора фракций порошкообразных материалов с определенным размером частиц используют *сита*. Для непосредственного анализа твердых проб их *разделение на фракции* часто бывает столь же необходимо, как и обработка поверхности. Например, при анализе металлов их поверхность *шлифуют* или *полируют*.

Растворение, разложение, плавление и элюирование - эти способы пробоподготовки применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто бывает необходим для последующих аналитических операций, а также вымывания из образца определенных компонентов.

Для растворения твердых проб используют воду, кислоты (например, для растворения металлов и сплавов), щелочные растворы или органические растворители.

Элюирование (выщелачивание) - характерный прием при анализе почв. Например, твердый образец массой 100 г смешивают с 1 л воды, встряхивают в течение 24 ч, отделяют нерастворившуюся часть, а раствор анализируют.

Разложение (вскрытие) проб проводят при нормальном и повышенном давлении, а также используют «сухое» разложение. В открытых системах для разложения используют жидкие реагенты, обычно окислители или восстановители. Например, разложение проб почв и донных отложений для определения в них металлов можно проводить путем кипячения с царской водкой с обратным холодильником. Поскольку *разлагающий реагент* берется в большом избытке, к его чистоте предъявляются повышенные требования.

Для разложения можно использовать *микроволновые печи*, излучающие обычно при 2,45 ГГц, или *УФ-излучение* ртутной лампы высокого давления. В последнем случае к пробе обычно добавляют небольшие количества пероксида водорода и кислот.

Биологические материалы, продукты питания, пластмассы, угли, смазочные масла требуется разлагать в особо жестких условиях. Для этого служат *методы разложения при повышенном давлении*. В устройстве Кнаппа (рис. 3) твердая проба пребывает в течение нескольких часов в автоклаве в атмосфере азота под давлением 13 МПа при температуре до 320° С в контакте с концентрированной азотной кислотой. По окончании процесса и охлаждении пробы в кварцевом сосуде для разложения остается давление порядка 2 МПа. При стравливании избыточного давления из сосуда удаляется азот, диоксид углерода, оксиды азота и остается прозрачный раствор, окрашенный в темно-зеленый цвет за счет остаточных количеств растворенных оксидов азота.

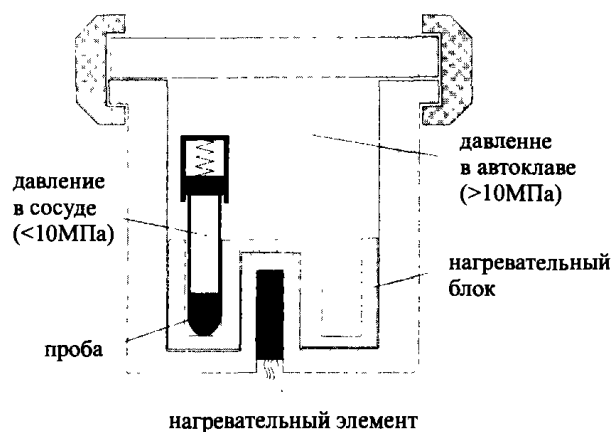


Рис. 3. Устройство Кнаппа для разложения пробы под давлением

Разложение под давлением можно ускорить, если использовать микроволновые печи. Однако полнота разложения при этом может оказаться ниже.

Помимо применения жидких реагентов, для разложения используют и «сухие» способы, например, *сжигание* пробы или ее *плавление*. Для элементного анализа органических веществ пробу можно сжигать в токе кислорода при 950°C . Органические вещества, экстрагируемые пентаном или гексаном, можно полностью сжечь в кислородно-водородном пламени методом Викбольда. При *озолении в холодной плазме* пробу обрабатывают атомарным кислородом, образующимся в высокочастотном электромагнитном поле. В таком состоянии кислород является особенно сильным окислителем. При определении мышьяка, сурьмы, теллура и селена в органических и биологических пробах можно использовать их способность образовывать легколетучие соединения.

Разделение и концентрирование. Как для отделения определяемого компонента от матрицы, так и для его концентрирования можно применять одни и те же способы. Концентрированием называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.

Важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;

- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа при определении следов металлов;

- экстракция и ионный обмен;
- электролитическое выделение;
- колоночная хроматография и сорбция.

Разделение и концентрирование газовых проб можно осуществить непосредственно в ходе пробоотбора, используя *абсорбцию* жидкостью или *адсорбцию* твердой фазой. Так, на тенаксе - разновидности активированного угля - хорошо адсорбируются пары спиртов, сложных эфиров, кетонов и ароматических соединений.

Выделение легколетучих органических веществ из водных растворов можно осуществить с помощью следующего приема. Раствор пробы кипятят на водяной бане и продувают потоком газа-носителя (гелий), поступающим на адсорбционную колонку. После термической десорбции адсорбированные компоненты определяют методом газовой хроматографии.

Возможно определять легколетучие вещества и непосредственно в паровой фазе. Сосуд с анализируемым раствором плотно закрывают. Через некоторое время между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и его парами устанавливается равновесие. С помощью соответствующей градуировки можно установить зависимость между содержанием паров в газовой фазе и концентрацией вещества в растворе. В этом методе определяемый компонент и матрица разделяются сами собой. Такой способ пробоподготовки используют, например, при определении летучих углеводородов в водах или содержания алкоголя в крови.

Удаление матрицы. Рассмотренные методы разделения и концентрирования принципиально возможно применить и для удаления матрицы образца.

На практике наиболее распространен сорбционный метод. Жидкую (или переведенную в раствор) пробу пропускают через стеклянную или пластмассовую колонку, заполненную соответствующим сорбентом; при

этом компоненты пробы сорбируются. Мешающие компоненты матрицы затем удаляют путем промывания колонки подходящим элюентом. Затем другим элюентом вымывают из колонки определяемый компонент.

Измерение. Для получения аналитической информации соответствующим образом подготовленную пробу необходимо подвергнуть измерительному процессу в соответствии с выбранным методом. В методах, основанных на химических реакциях, сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект, например, возникновение окраски) используют для целей *качественного анализа*. Если измерить количество вещества, вступившего в реакцию (в титриметрии, гравиметрии), либо скорость реакции (в кинетических методах), то можно извлечь и *количественную информацию*.