

# МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ

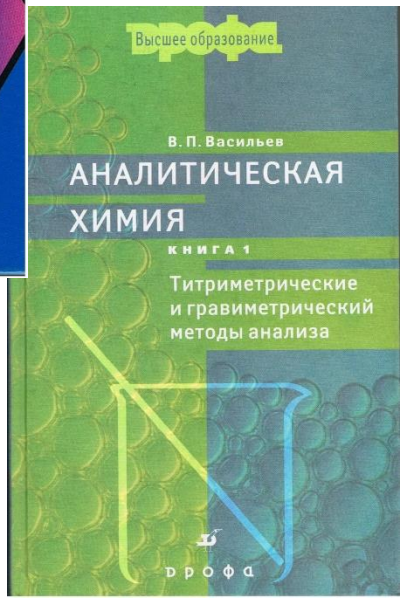
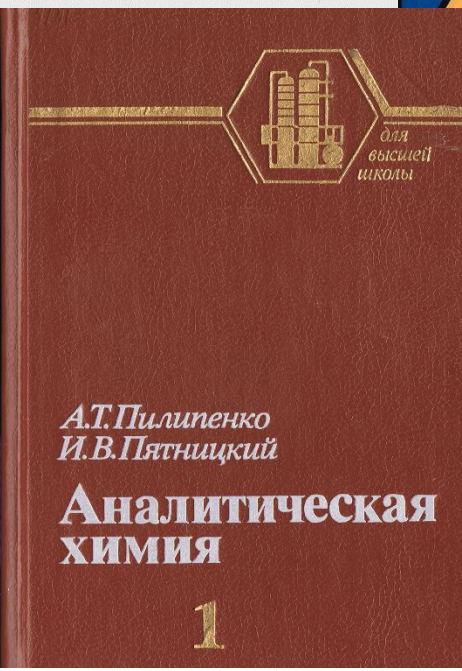
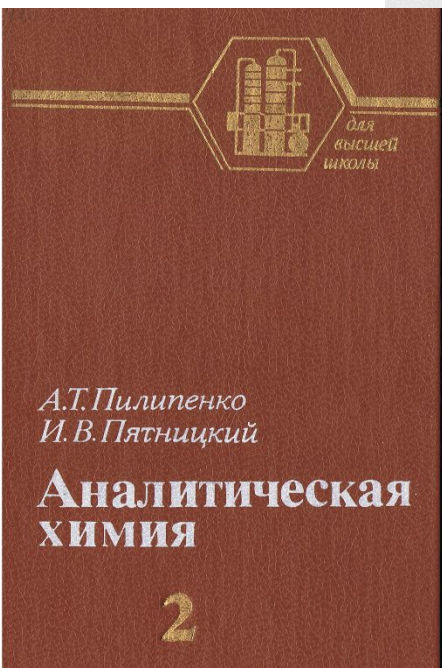
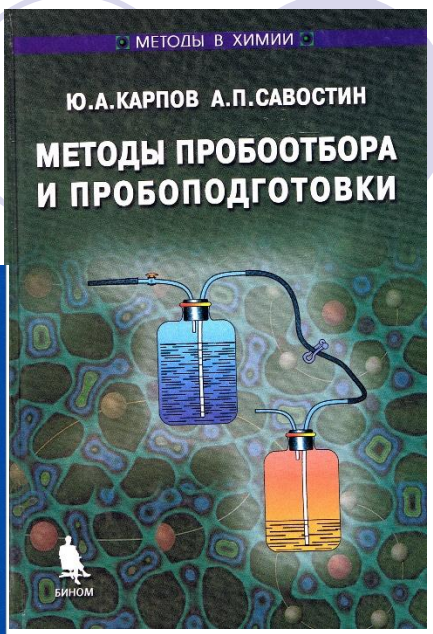
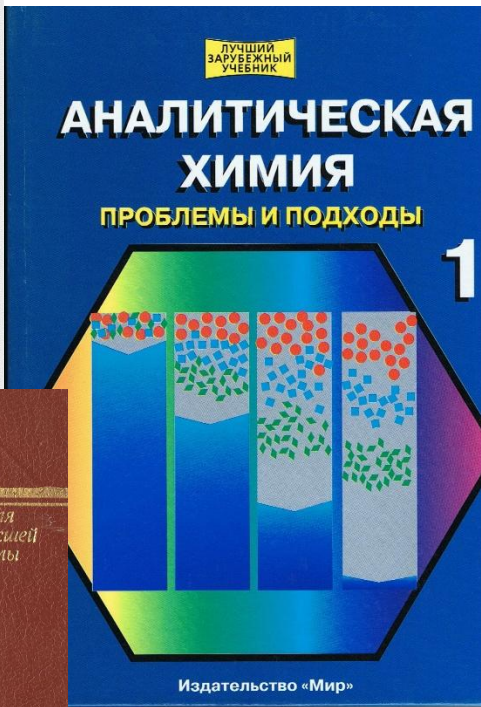
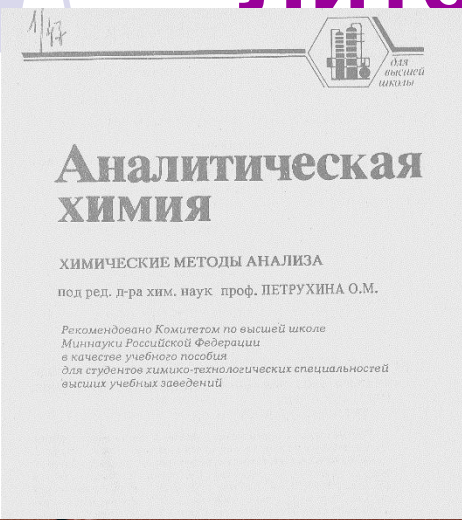
**Лекция 11-12**

# ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

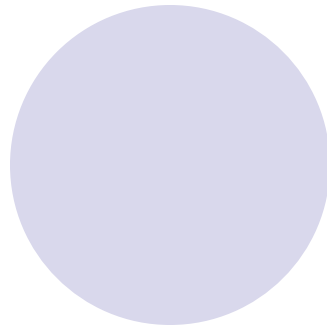
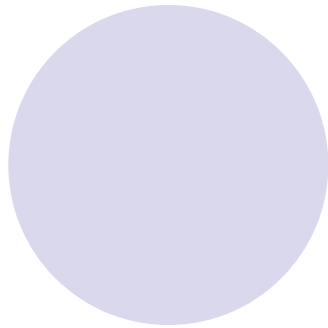
Книга 1  
Общие  
вопросы.  
Методы  
разделения

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**

The diagram features a central orange rounded rectangle at the top. A vertical line descends from its bottom center and splits into three horizontal lines, each leading to a rounded rectangle below. The leftmost box is light orange, the middle one is yellow, and the rightmost one is light orange. In the background, there are four circles: two solid light purple and two hollow light purple, arranged in a row behind the top box.

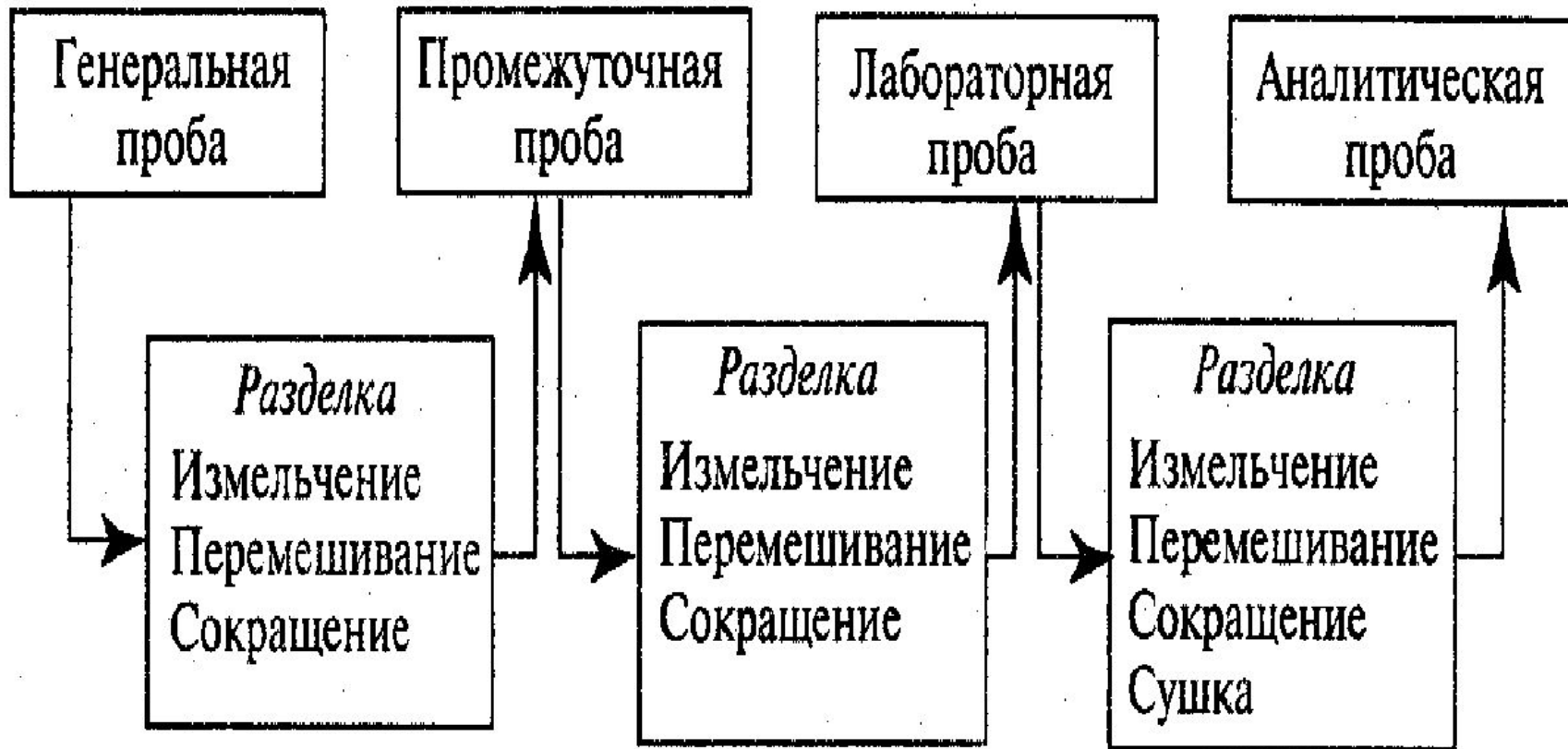
**Проба для  
предварительн  
ых  
анализов**

**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

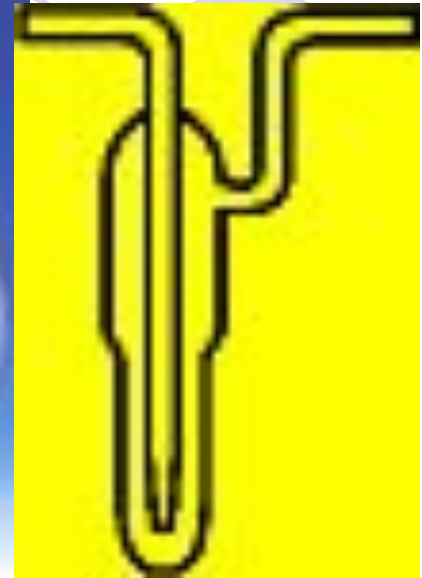
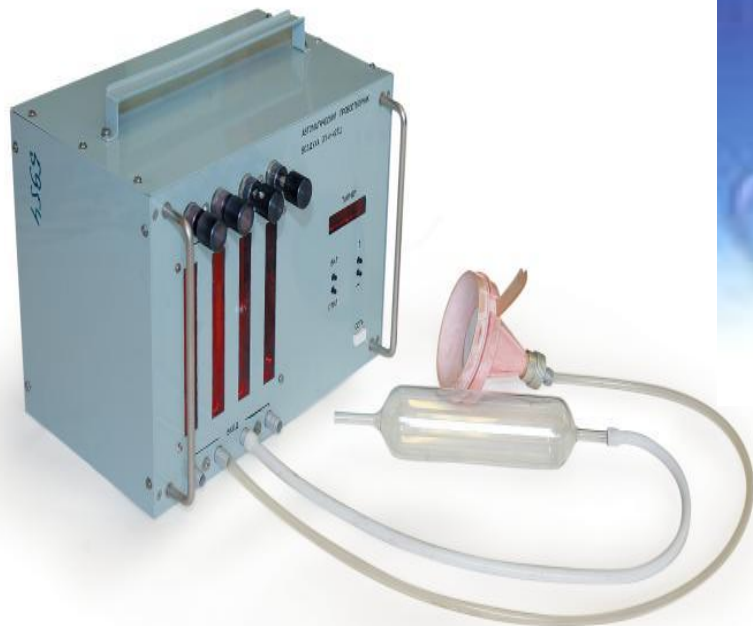
## Основные требования к пробоотбору:

- **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.

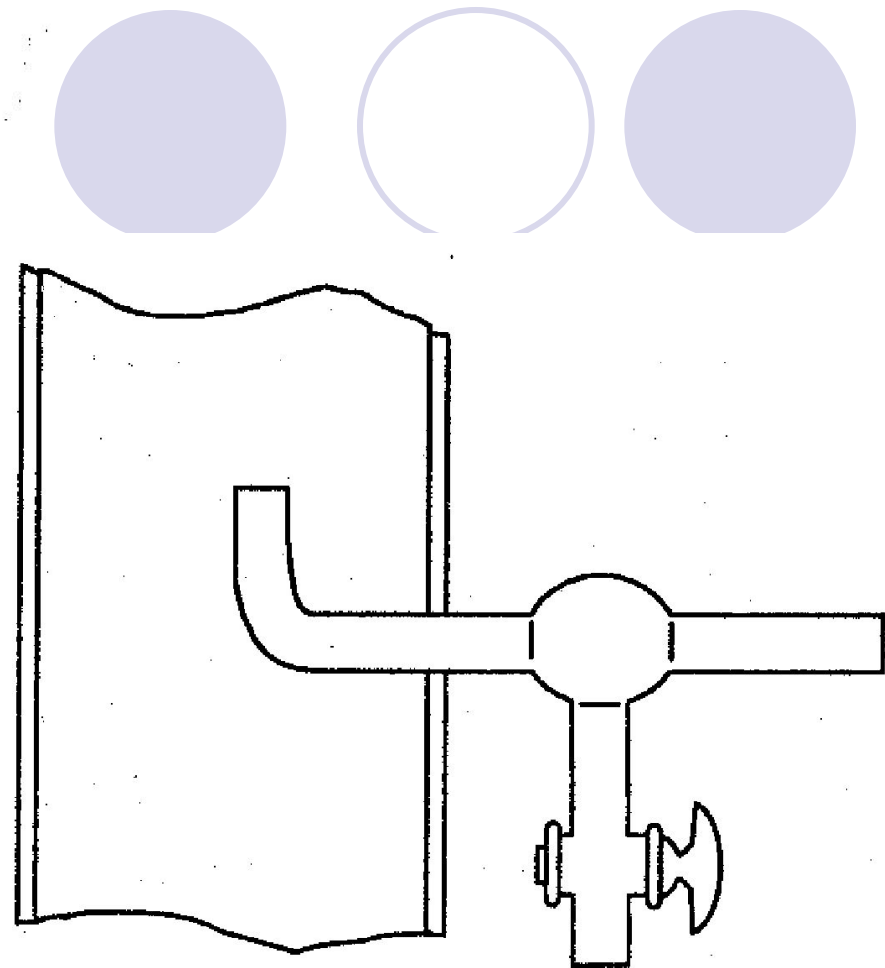
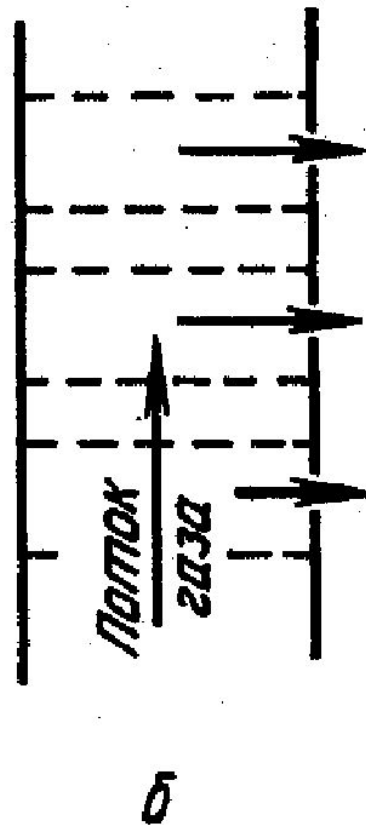
# Методы пробоотбора газов и воздуха (атмосферного, рабочей зоны)

- ***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



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

**Рис. 8. Трубка для отбора пробы газа**

# Жидкости (гомогенные и гетерогенные), адки

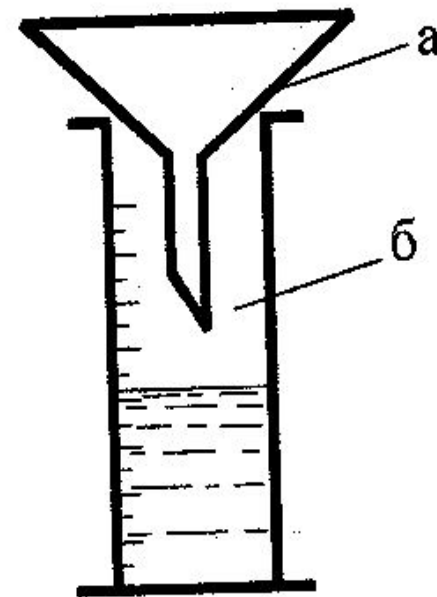
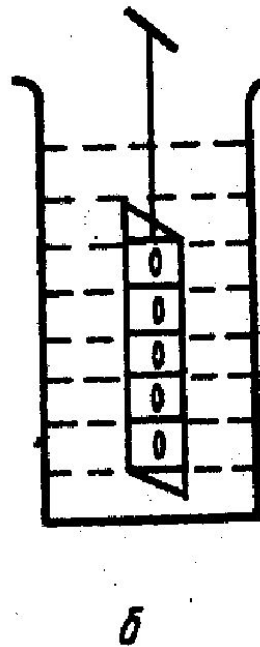
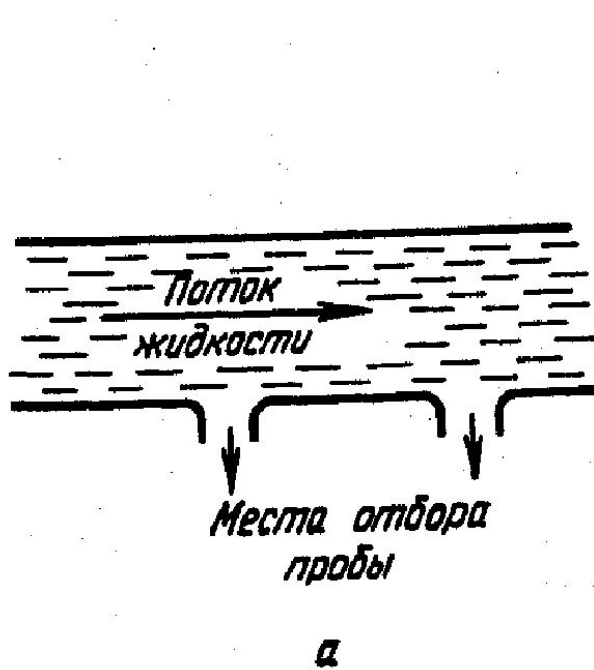
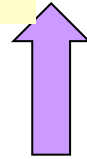


Рис. 3.2. Отбор пробы:  
а — жидкости в потоке; б — гете-  
рогенной жидкости пробоотборником  
с изолированными ячейками

# Пробоотборники воды



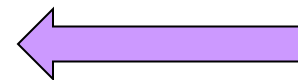
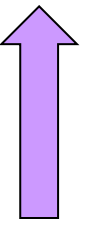
Пробоотборный  
сосуд



Батометр



Автоматические  
пробоотборники





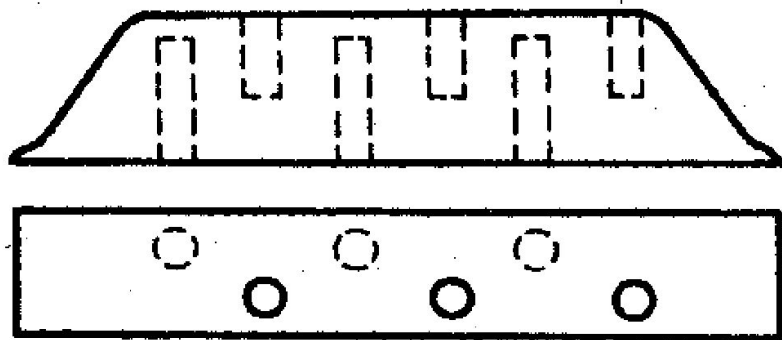
# Требования к пробоотборным устройствам

## *Они не должны:*

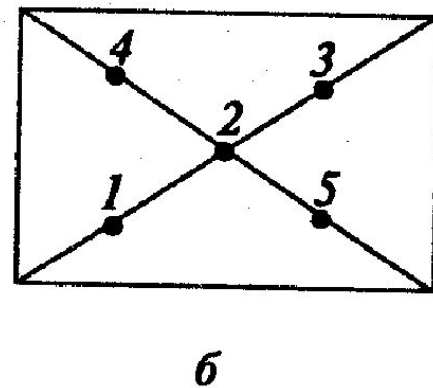
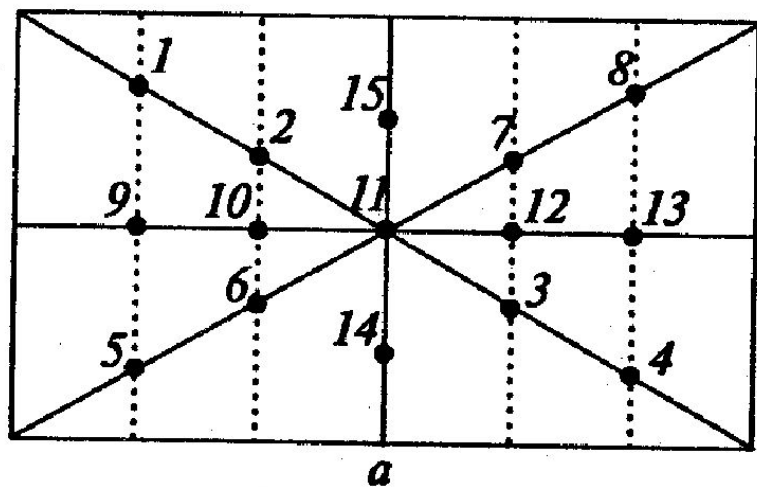
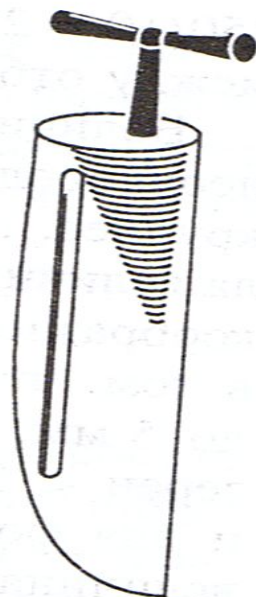
- Являться причиной загрязнения пробы.
- Абсорбировать или адсорбировать определяемые компоненты.
- Вступать в реакцию с определяемыми компонентами, содержащимися в пробе.

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

# Твердые пробы

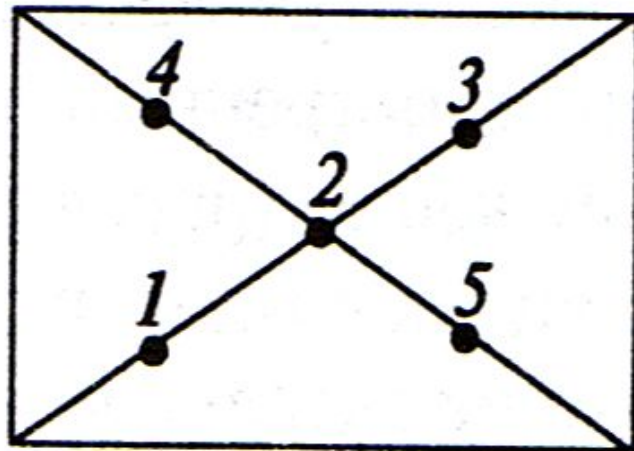


**Рис. 3.4. Отбор средней пробы металла или сплава высверливанием**



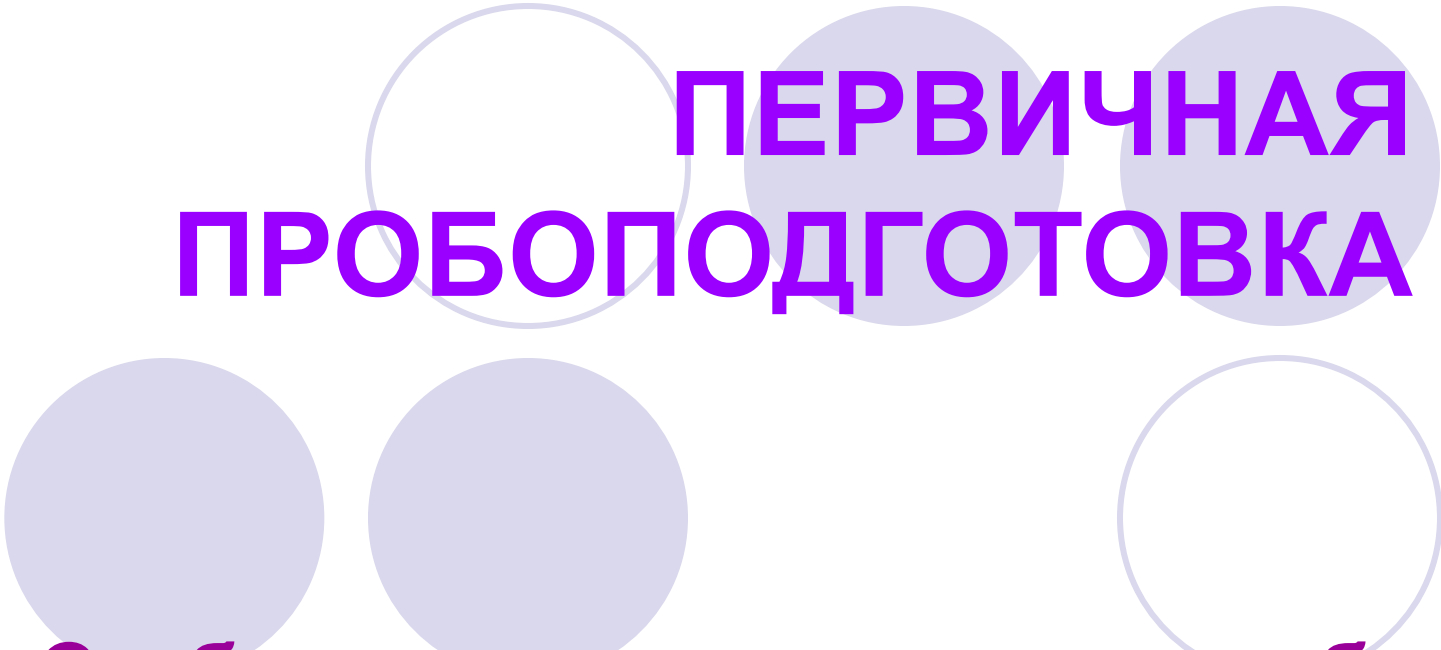
**Рис. 3. Схема расположения точек отбора проб из вагонов (а) и вагонеток (б). Цифры — точки пробоотбора**

# Донные отложения, почва, грунты



veselo.shop.by



The background features several decorative circles. At the top, there are three circles: one white with a thin purple outline, and two solid purple. Below the main title, there are three more circles: two solid purple and one white with a thin purple outline.

# **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>
<b>Железо общее</b>	3 мл HCl! (до pH=2)	2 суток	Бутыли без воздуха
<b>Тяжелые металлы</b>	3 мл HNO <sub>3</sub> ! (до pH=2)	3 суток	Только в стеклянных бутылках
<b>Нитраты</b>	2-4 мл хлороформа	3 суток	Хранить при 4 <sup>0</sup> С
<b>Фенолы</b>	4 г NaOH	1-2 суток	Хранить при 4 <sup>0</sup> С в стеклянных бутылках



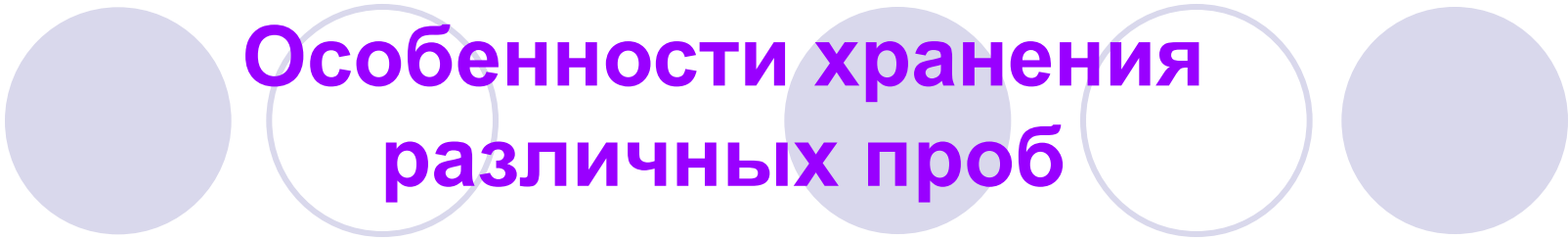
# Транспортировка проб

*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

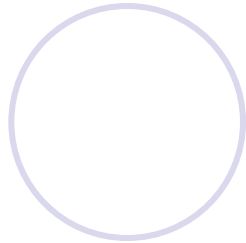
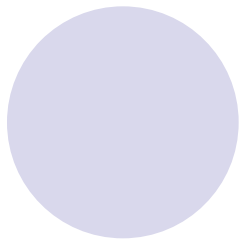
## ВОЗДУХ

- **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).**

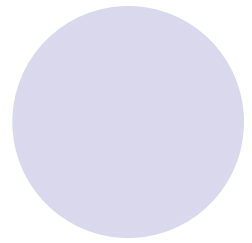
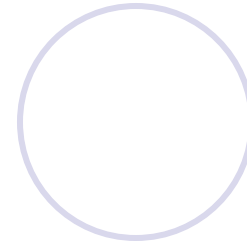
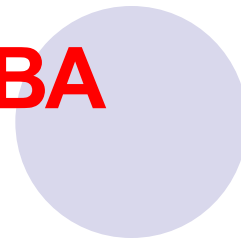


# ВОДА

- **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, рН, 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 +4<sup>0</sup>С 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  $-20^{\circ}\text{C}$ ).**
- **Хранят в законсервированном 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***



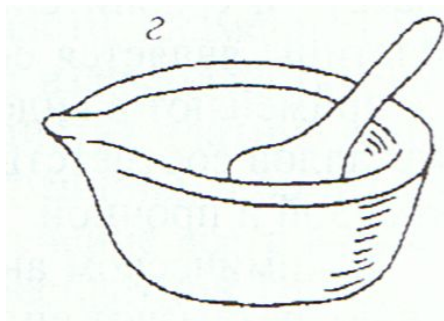
***ПРОСЕИВАНИЕ***

# Гомогенизация пробы

## ДРОБЛЕНИЕ



*Механическая ступка*



*Фарфоровая ступка*



*Измельчители  
(мельницы, блендер)*

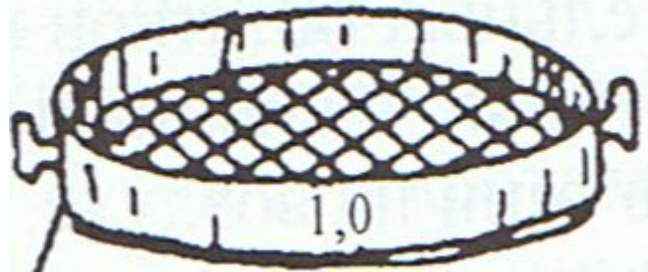


# Гомогенизация пробы

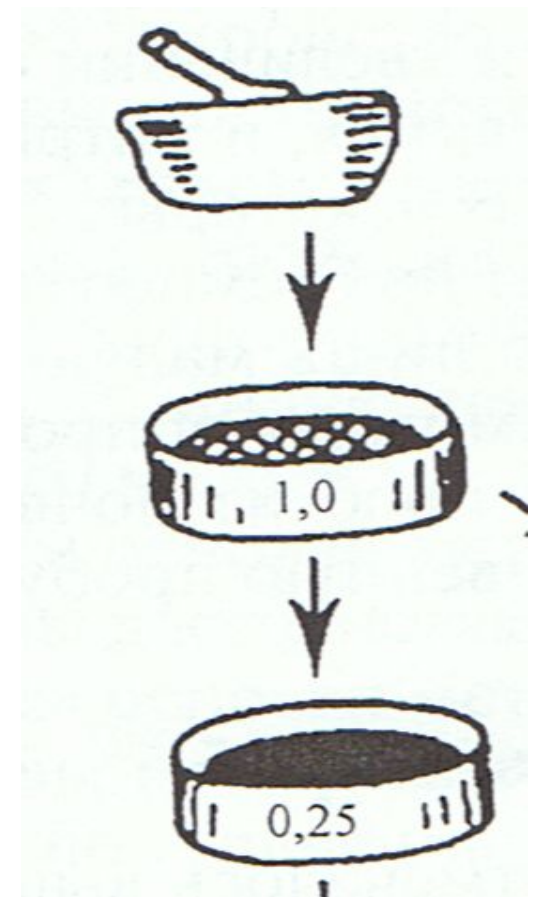
## ПРОСЕИВАНИЕ



*Просеивающая машина*



*Сито*



*Процесс гомогенизации*





**УСРЕДНЕНИЕ**



***ПЕРЕМЕШИВАНИЕ***



***СОКРАЩЕНИЕ***

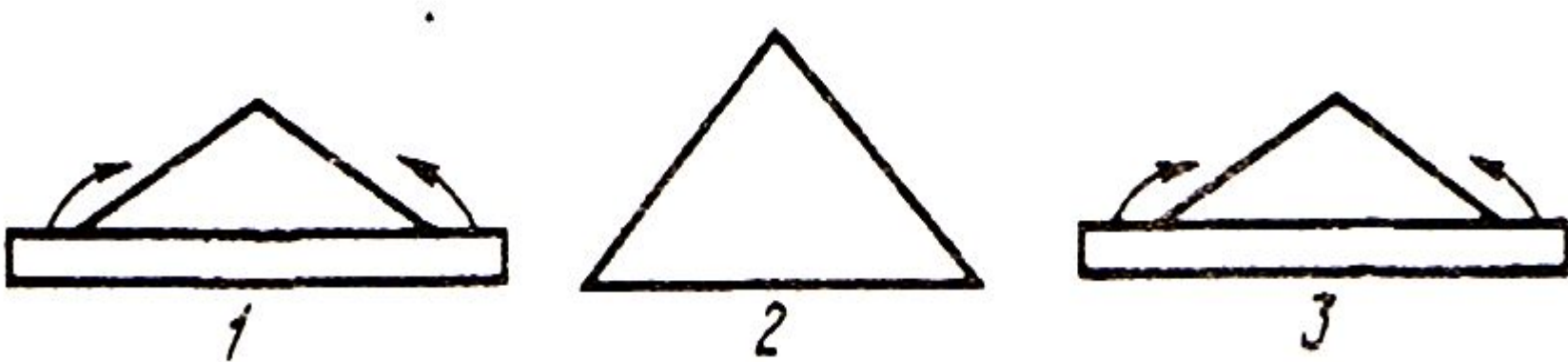
# Усреднение пробы

## 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*



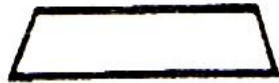
# Усреднение пробы

## Сокращение

δ



1



2



3



4 - 1/2 от 1

**Квартование**

β



1



2



3



4

**Шахматный способ**

ε

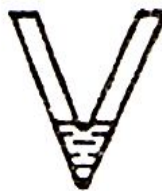


1



2

← 1/2 от 1



3

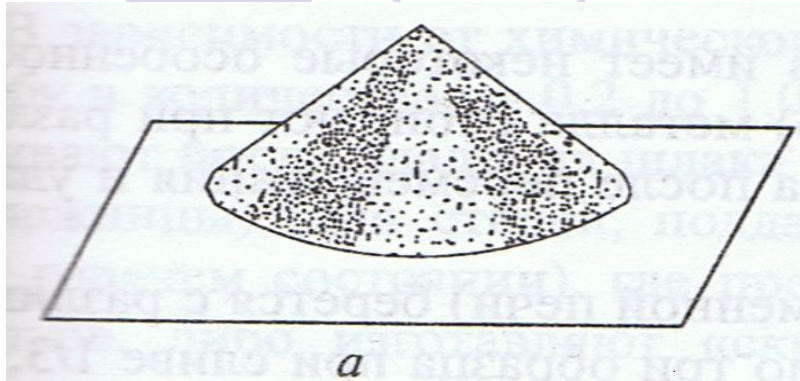


4

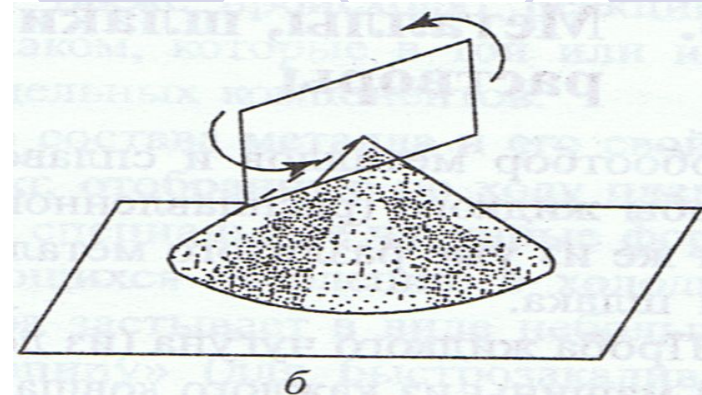
← 1/2 от 2

**Механический делитель**

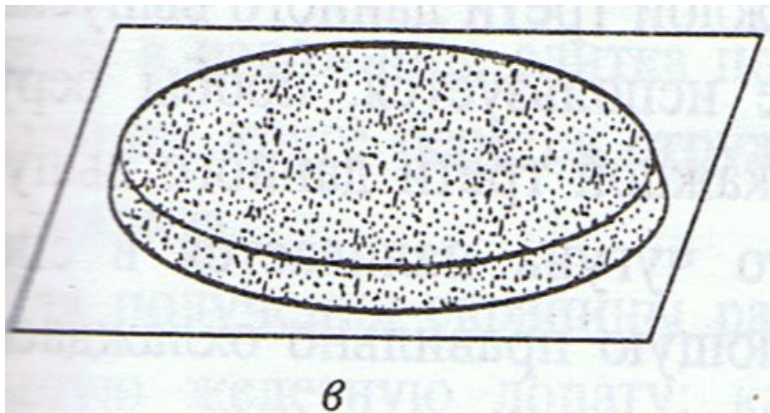
# Схема квартования средней пробы



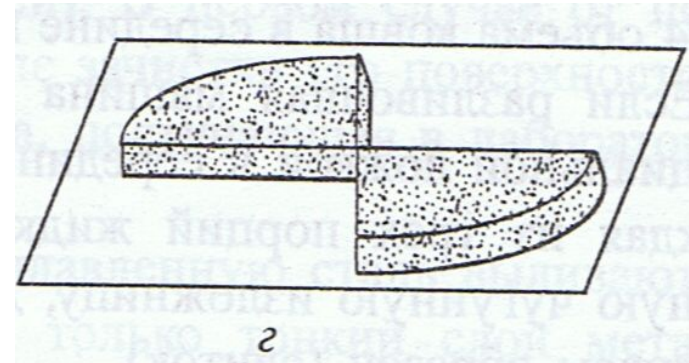
**Перемешанная куча**



**Расплющивание кучи**

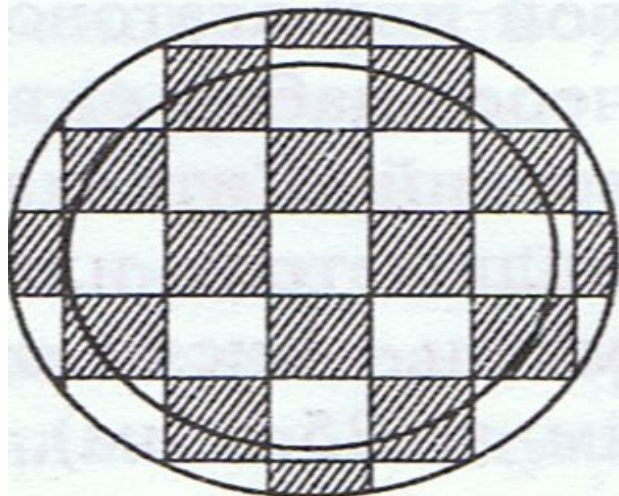


**Расплющенная куча**



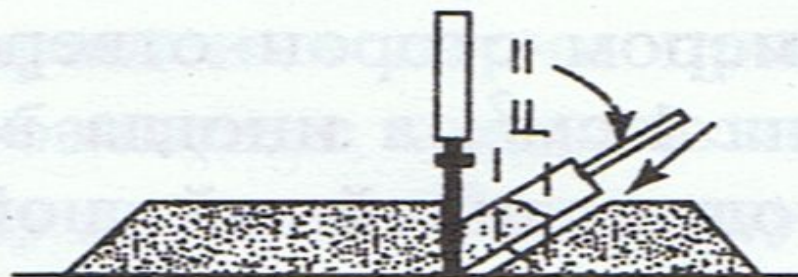
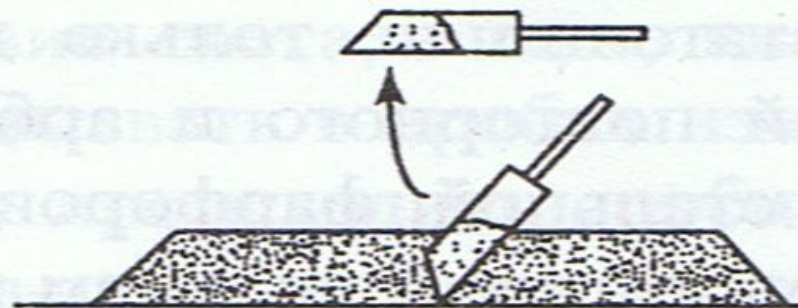
**Куча, разделенная на секторы**

# Получение лабораторной пробы из генеральной шахматным способом




*a*

*Разделение пробы на квадраты*



*б*

*Отбор проб из квадратов совком*



# **ВТОРИЧНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА**

**Подготовка пробы к  
химическому анализу**

# Задачи вторичной пробоподготовки

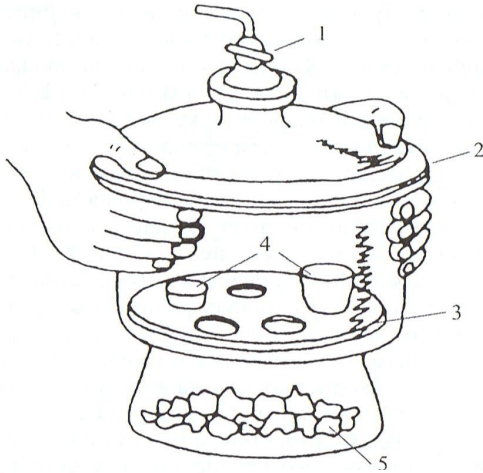
- **Высушивание пробы** (удаление воды).
- **Вскрытие** (разложение пробы) и перевод ее в раствор.
- **Обогащение пробы** (ее концентрирование).
- **Устранение влияния мешающих примесей** (удаление или маскирование примесей).

# Вода в пробах

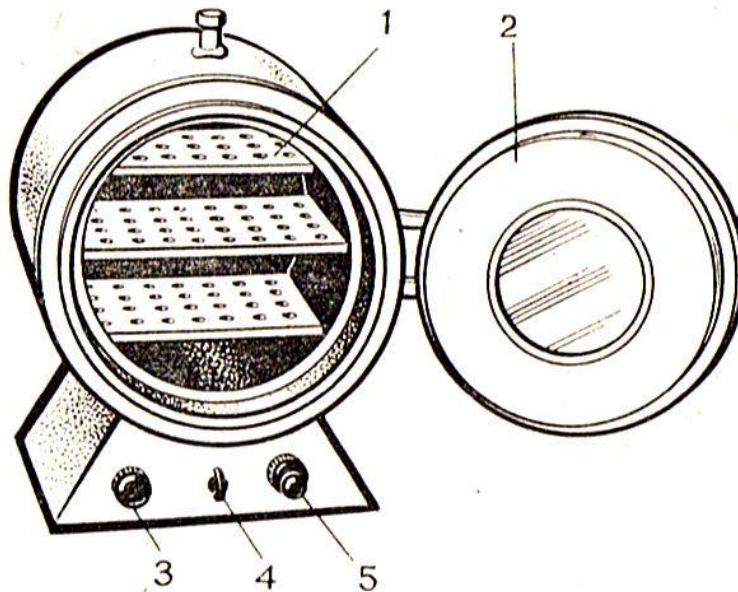
- **Химически несвязанная вода** (как загрязнение пробы):
- **Адсорбированная** на поверхности пробы твердого вещества.
- **Сорбированная** щелями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок).
- **Окклюдированная** полостями минералов, руд, горных пород.
- **Химически связанная вода:**
- Кристаллизационная ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- 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  
( $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



**Сушильный шкаф**  
( $110^{\circ}\text{C}$ ; ~ 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 (сожжение в кислороде или на воздухе). Для ускорения процесса добавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HNO}_3$ .
  - с восстановлением (сожжение в токе водорода или аммиака).

# Применение термического разложения

Пробы	Способ разложения	Температура, °С	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 - 1000<sup>0</sup>С) до получения прозрачного плава.
- **Спекание** – измельченную пробу смешивают с 2 – 4-кратным избытком подходящего твердого реагента и нагревают (500 - 800<sup>0</sup>С). 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

Пламень	Температура плава, °С	Разлагаемые вещества	Материал тигля
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	853	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
$\text{K}_2\text{CO}_3$	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
$\text{B}_2\text{O}_3$	577	Силикаты, оксиды металлов	Платина
$\text{Na}_2\text{O}_2$	495	Полиметаллические руды (хромовые, ниобиевые, вольфрамовые и т. д.), металлы, сплавы	Никель, железо, циркон

# Оборудование для «сухих» методов разложения



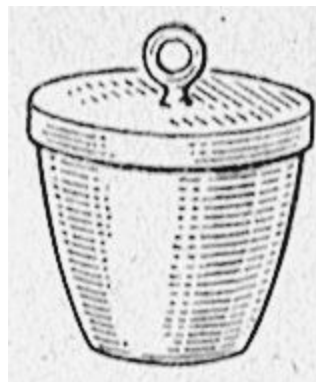
**Муфельная  
печь**



**Микроволновая  
печь**



**Нагревательная камера**





# «Мокрые» методы. Разложение кислотами

- **Концентрированные минеральные кислоты** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.).
- **Органические кислоты** (уксусная, щавелевая, винная, лимонная, муравьиная и др.).
- **Смеси, содержащие кислоты:**
- $\text{HCl}$  ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- $\text{HCl}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HClO}_4$ ;
- $\text{HNO}_3$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $\text{HCl}$  +  $\text{HNO}_3$  (3:1) – царская водка и др.

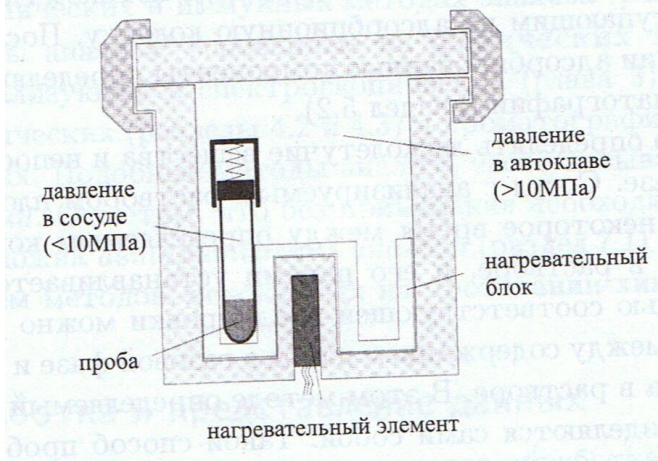
Кислота	Растворяемый объект	Примечание
$H_2SO_4$ (конц.)	Металлы (сурьма, олово), оксиды металлов, арсениды, ферротитан, органические соединения	Окислитель, возможно разрушение стекла посуды
$HClO_4$ (конц.)	Сплавы железа, нержавеющая сталь	Сильный окислитель, взрывоопасна!
$HNO_3 + H_2SO_4$	Большинство 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	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Смесь кислот часто используют в автоклавах</li> <li>2. В присутствии <math>H_3BO_3</math> заметно ускоряются многие процессы растворения</li> </ol>
$HCl + HNO_3$ (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	

The header area features five circles in a horizontal row. From left to right: a solid light purple circle, a white circle with a light purple outline, a solid light purple circle, a white circle with a light purple outline, and a solid light purple circle. The text is centered within the second circle from the left.

## «Мокрые» методы. Другие способы

- *Водные растворы солей и оснований:*
- **Гидроксиды (NaOH, KOH);**
- **Карбонаты щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ );**
- **Аммиак и соли аммония ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).**
- *Пары азотной кислоты.*

# Оборудование для «мокрых» методов разложения



**Автоклав  
для разложения  
проб кислотами**

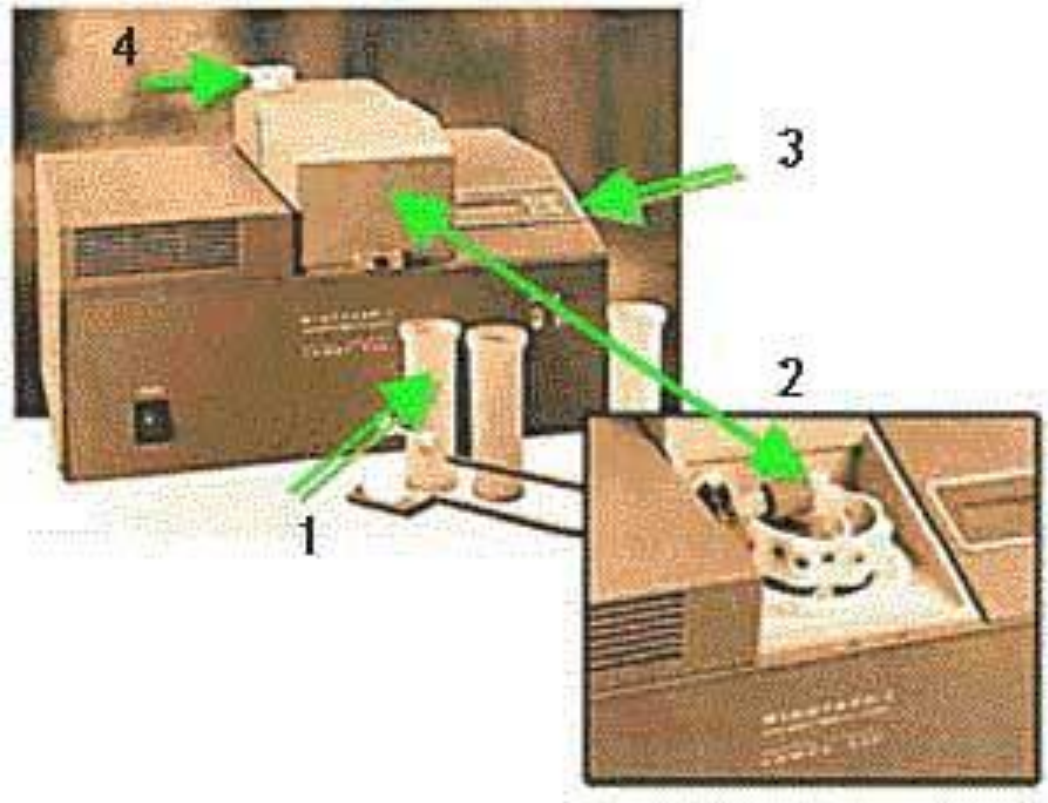
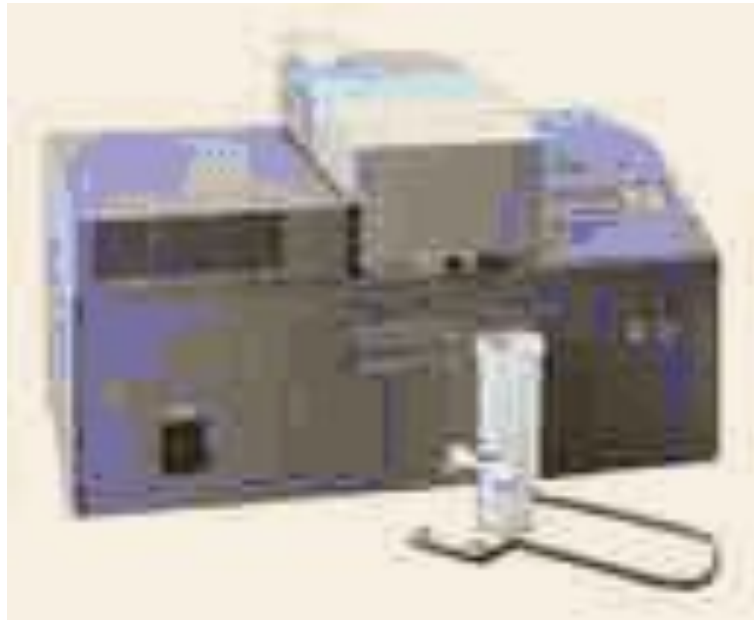


**Камера фотолизного  
окисления  
пробы под действием  
УФ –излучения**



**Микроволновая установка  
для мокрой минерализации проб**

# «МИНОТАВР»



Прибор для «мокрой» минерализации проб



# Растворение пробы

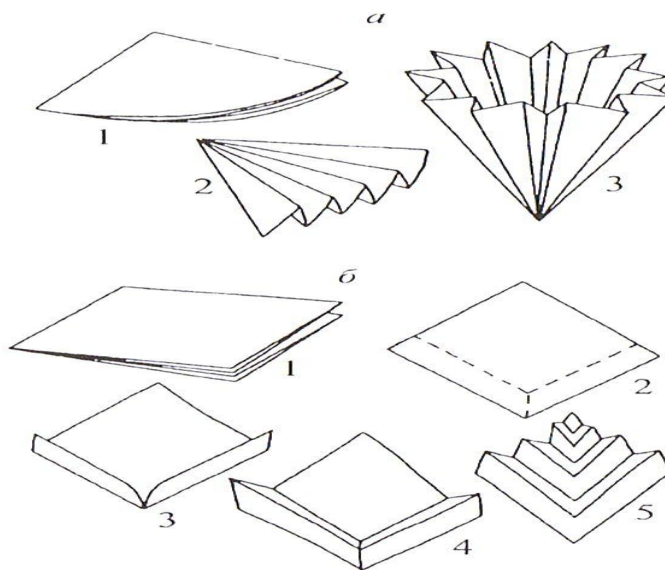
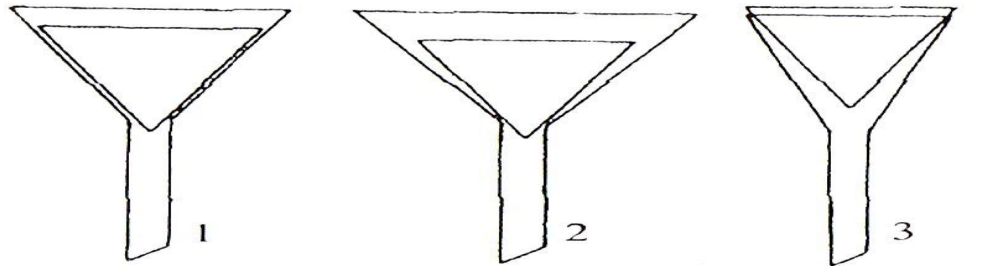
## *Основные растворители:*

- **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

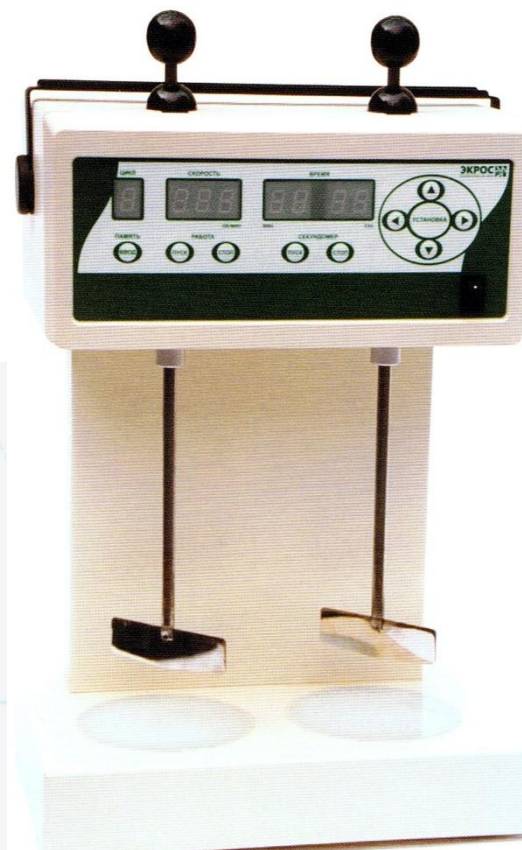
- ***Почвы:***
- **Вытяжки (водные, солевые, кислотные, буферные).**
- ***Растения:***
- **Сок.**
- **Вытяжки и выжимки.**
- **Настои, настойки, отвары.**

# Оборудование для приготовления почвенных вытяжек





# Перемешивающие устройства



# Концентрирование

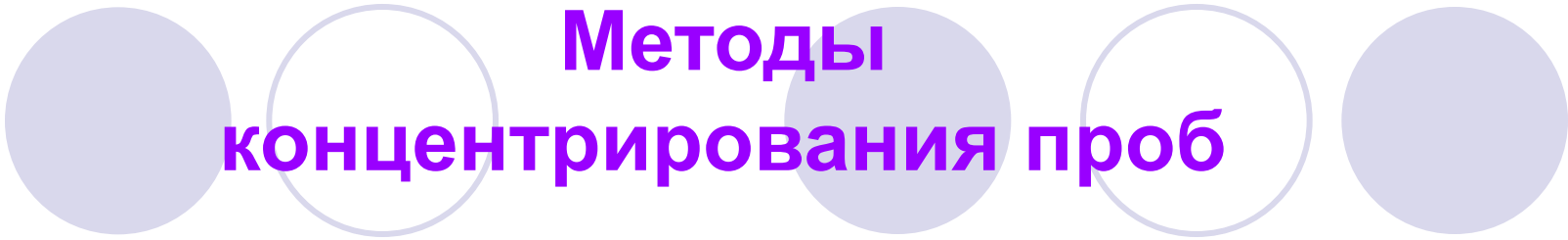
**Концентрирование** – это операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

## *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.