

Занятие № 10-11

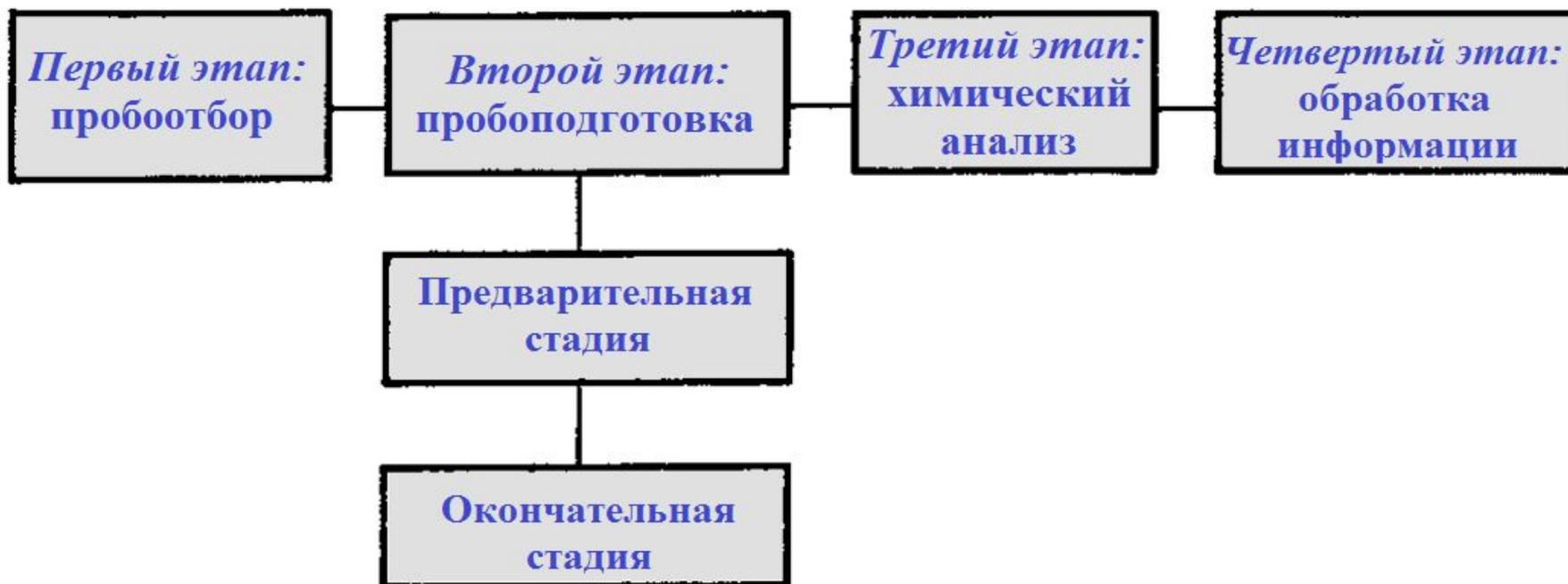
Виды проб. Отбор проб твердых, жидких и газообразных продуктов из различного вида тары. Хранение проб.

Этапы аналитического исследования

Любое аналитическое определение включает четыре этапа:

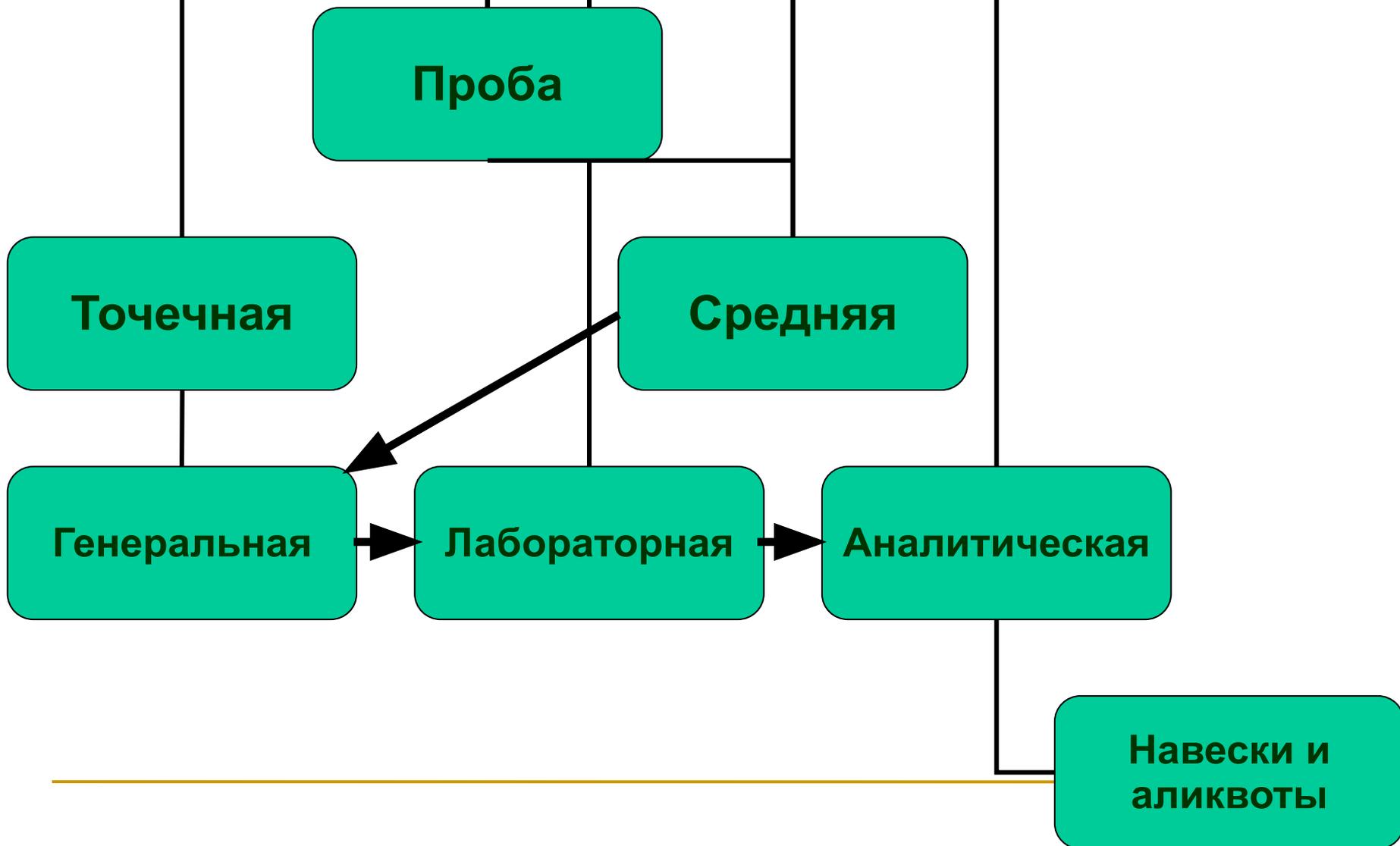
1) пробоотбор; 2) пробоподготовка. 3) собственно химический анализ (измерение аналитического сигнала как функции содержания в пробе интересующих компонентов); 4) статистическая обработка результатов анализа.

Весь комплекс операций на этапах пробоотбора и пробоподготовки называется *опробованием*.



ПРОБА – это представительная часть исследуемого объекта

Классификация проб



Отбор пробы

Проба - отобранная для анализа часть объекта исследования (анализируемого образца).

Небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой считаются идентичными среднему составу и свойствам анализируемого объекта, называется **средней** (представительной) **пробой**.



Величина анализируемой пробы зависит от содержания в ней определяемого компонента и диапазона определяемых содержаний используемой методики анализа.

Главные принципы отбора проб

Проба объекта должна **отражать условия и место взятия.**

Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы **не произошло изменений** в содержании определяемых компонентов и в свойствах самого анализируемого объекта.

Количество (масса, объем) **пробы** должны быть **достаточными для анализа** и соответствовать применяемой методике.

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.

При отборе пробы нужно учитывать:

- 1) агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора пробы различны для газов, жидкостей и твердых веществ);
- 2) неоднородность анализируемого материала (чем однороднее вещество, тем проще отобрать пробу);
- 3) размер частиц, с которых начинается неоднородность;
- 4) требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта в зависимости от задачи анализа.

ВИДЫ СРЕДНИХ ПРОБ

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

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 грубая проба, взятая из природного объекта путем объединения необходимого числа точечных проб.

Число точечных проб можно определить по формуле:

$$N = C \cdot \sqrt{Q}, \text{ где}$$

N – число точечных проб;

C – коэффициент однородности материала (1,5-3,0);

Q – масса партии, кг.

**Лабораторна
я
проба**

**Проба для
предваритель
ных
анализов**

**Проба для
арбитражных
анализов**

**Анализируема
я
(аналитическа
я)
проба**

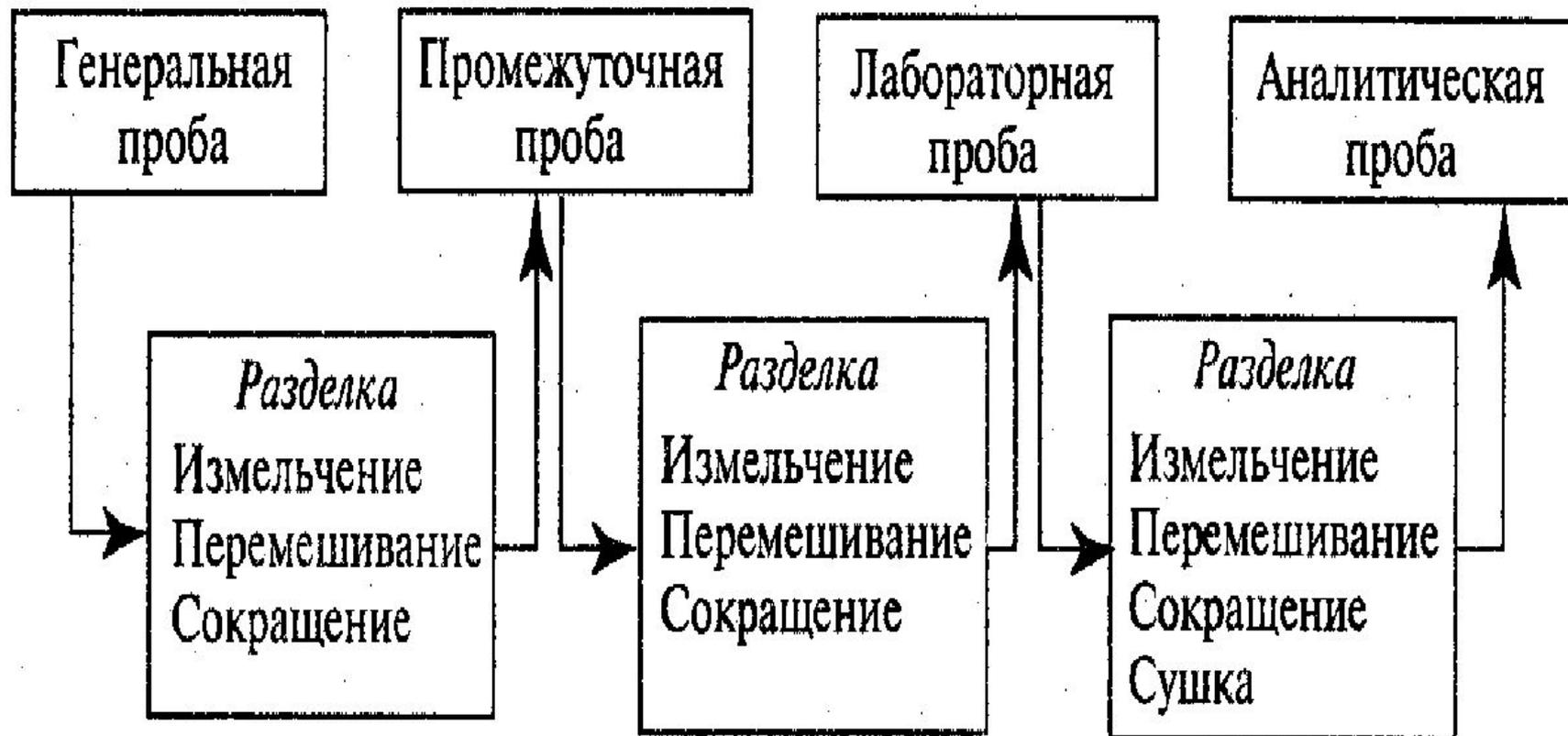
Лабораторная проба – конечная промежуточная проба, полученная при сокращении генеральной пробы и поступившая в лабораторию для анализа (25-1000 г).

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).



Разложение пробы

Разложение пробы - процесс перевода определяемых компонентов пробы в физическую и химическую форму, которая наиболее приемлема для выбранного метода определения (сухой и мокрый способы).

Способы разложения пробы зависят от:

- химического состава образца,
- природы определяемого вещества,
- цели выполнения анализа,
- используемого метода определения.

Способы разложения проб традиционно разделяют на «мокрые» и «сухие».

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.

«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 (сожжение в кислороде или на воздухе) и с восстановлением (сожжение в токе водорода или аммиака).

Термическое разложение некоторых материалов

| 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 °С) до получения прозрачного плава.

Спекание – измельченную пробу смешивают с 2 – 4-кратным избытком подходящего твердого реагента и нагревают (500 – 800 °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, B_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.

Плавни, применяемые при плавлении

| 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 | Алломосиликаты, 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, HNO₃, H₂SO₄, HF, HClO₄, H₃PO₄ и др.).
- **Органические кислоты**
(уксусная, щавелевая, винная, лимонная, муравьиная и др.).
- **Смеси, содержащие кислоты:**
 - HCl (HNO₃, H₂SO₄) + H₂O₂;
 - HCl + H₂SO₄ + HClO₄;
 - HNO₃ + H₂SO₄;
 - HCl + HNO₃ (3:1) – царская водка и др.

«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.***

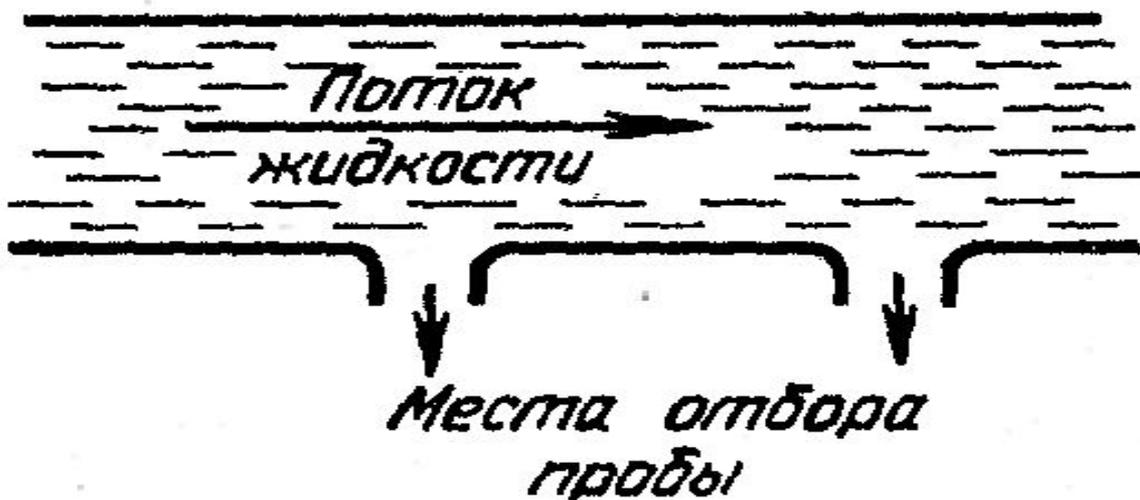
ОТБОР ПРОБ

Отбор проб жидкости

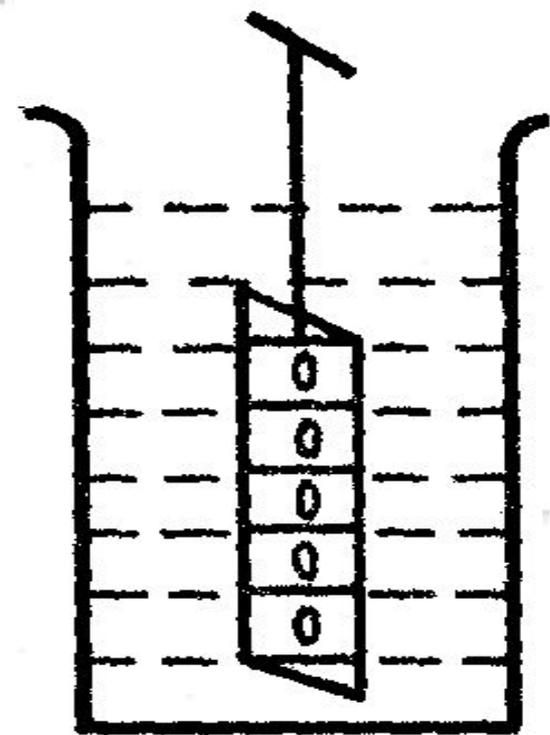
Способы отбора гомогенных и гетерогенных жидкостей различны.

Пробы *гомогенной* жидкости отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток и мерных колб. Отбор пробы из потока проводят через определенные интервалы времени и в разных местах.

Пробы *гетерогенной* жидкости отбирают не только по объему, но и по массе. Жидкость гомогенизируют (изменяют температуру, перемешивают или подвергают вибрации) или добиваются полного расслоения.



а



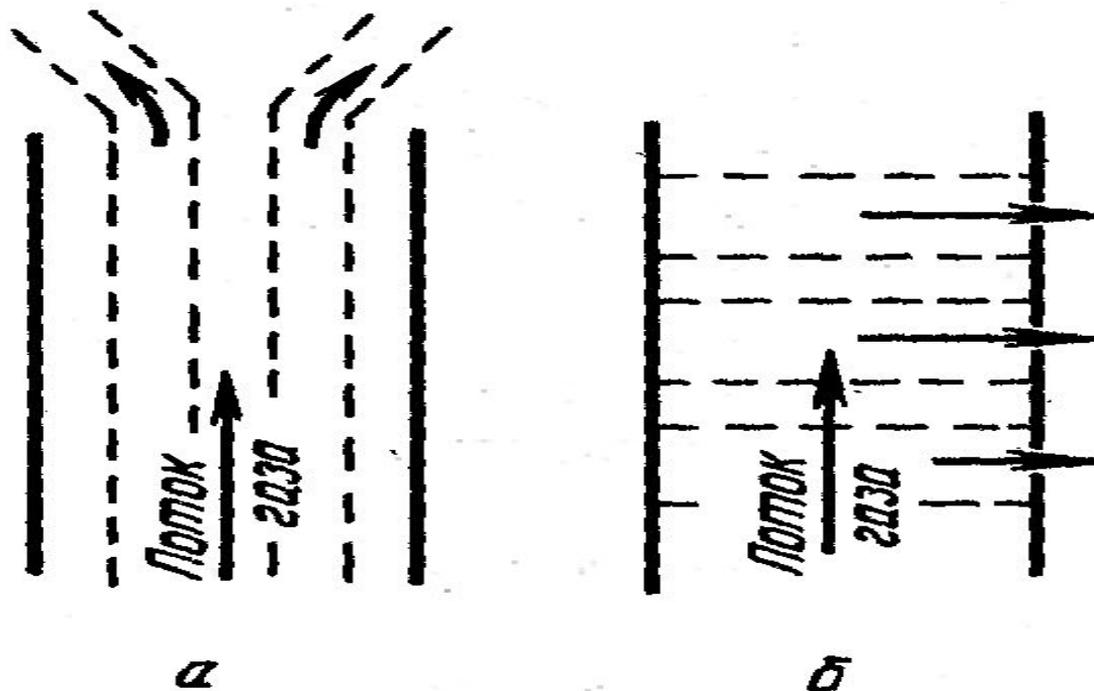
б

Рис.1 Отбор пробы: а) жидкости в потоке; б) гетерогенной жидкости пробоотборниками с изолированными ячейками.

Для получения репрезентативных проб при отборе проб воды из водопроводных сетей соблюдают следующие правила:

- отбор проб проводят после спуска воды в течение 10-15 мин - времени, обычно достаточного для обновления воды с накопившимися загрязнителями;
- для отбора не используют концевые участки водопроводных сетей, а также участки с трубами малого диаметра (менее 1-2 см);
- для отбора используют, по возможности, участки с турбулентным потоком – краны вблизи клапанов, изгибов;
- при отборе проб вода должна медленно течь в пробоотборную емкость до ее переполнения.

Отбор проб воздуха



Отбор пробы газа в потоке:

а - метод продольных струй;

б – метод поперечных сечений

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов (NO, NO₂, CO, SO₂), паров (преимущественно органических веществ с температурой кипения до 230-250 °С), аэрозолей (туман, дым, пыль).

Для предварительной оценки агрегатного состояния примесей в воздухе необходимо располагать сведениями об их летучести – максимальной концентрации паров, выраженной в единицах массы на объем воздуха при данной температуре.

Летучесть L (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$L = 16 \times P \times M / (273 + t), \text{ где}$$

P – давление насыщенного пара при данной температуре, мм. рт. ст.;

M - молекулярная масса вещества;

t – температура, °С.

При классификации вредных веществ по их агрегатным состояниям в воздухе необходимо учитывать помимо летучести их предельно-допустимые концентрации (ПДК).

Пробы отбирают преимущественно аспирационным способом путем пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему.

Оптимальный объем воздуха V , необходимый для определения токсической примеси с заданной точностью, можно просчитать по следующей формуле:

$$V = a \times V_0 / V_{п} \times K \times C, \text{ где}$$

a – нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг;

V_0 – общий объем пробы, мл;

$V_{п}$ – объем пробы, взятой для анализа, мл;

C – предельно допустимая концентрация, мг/м³;

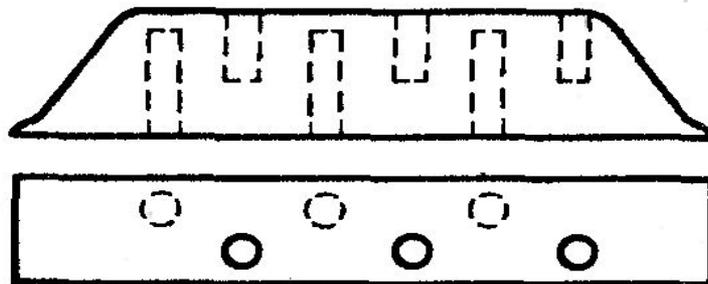
K – коэффициент, соответствующий долям ПДК (1/2, 1 ПДК и т.д.)

Отбор проб твердых веществ

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток, стержни, прутья и т.д.) или сыпучего продукта.

При пробоотборе от целого твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден.

Анализируемый объект либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка.



При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные щупы - пробоотборники.

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.

СТАБИЛИЗАЦИЯ, ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Первичная пробоподготовка

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.

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**

❖ **Вода**

❖ **Донные
отложения**

❖ **Почвы**

❖ **Растения**

❖ **Животные**

❖ **Биологические
материалы**

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.).

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 C |
| Фенолы | 4 г NaOH | 1-2 суток | Хранить при 4 ⁰ C в стеклянных бутылках |

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Хранятся до анализа в охлажденном (от 0 до -3°C) или в замороженном состоянии (до -20°C) в сосудах из химически стойкого стекла или полиэтилена с герметично закрывающимися крышками.

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 +4⁰С.**
- **Хранят в замороженном виде (до -20⁰С).**
- **Хранят в законсервированном виде в стеклянной таре. Способы консервации сугубо индивидуальны.**

ЖИВОТНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Способ хранения пробы и ее упаковка зависят от целей анализа:

- **Хранят в замороженном виде (до -20°C) в фольге или кальке (использование полиэтиленовых пакетов недопустимо). Завернутую пробу иногда помещают еще в стеклянную тару.**
- **Жидкие биосреды хранят законсервированными в стеклянной или тефлоновой таре. Выбираемые консерванты весьма специфичны.**
- **Пробы высушиваются методом лиофильной сушки (вакуумная сушка при пониженной температуре).**

ОБРАБОТКА ГЕНЕРАЛЬНОЙ ПРОБЫ (ТВЕРДОЙ)

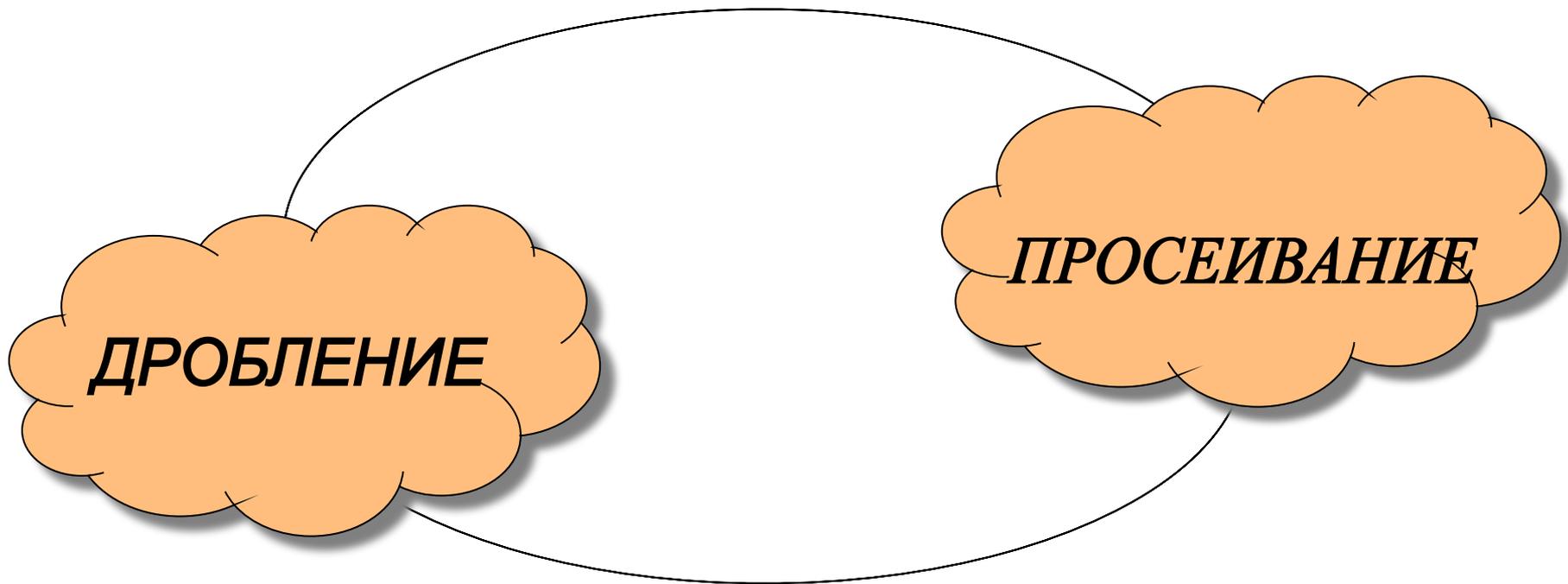
Гомогенизация – получение однородного материала. Состоит из двух чередующихся операций:

- ***Дробление;***
- ***Просеивание.***

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

- ***Перемешивание;***
- ***Сокращение***

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ

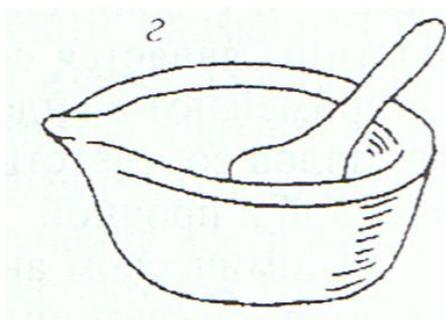


Гомогенизация пробы

ДРОБЛЕНИЕ



Механическая ступка



Фарфоровая ступка



**Измельчители
(мельницы, блендер)**

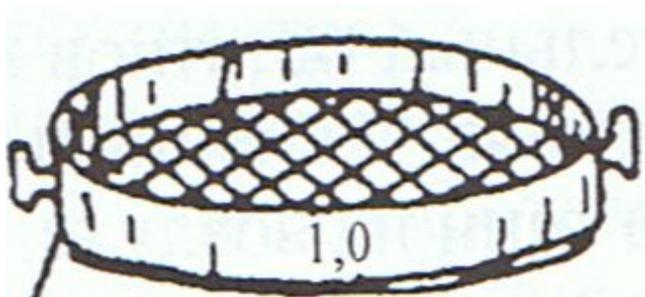


Гомогенизация пробы

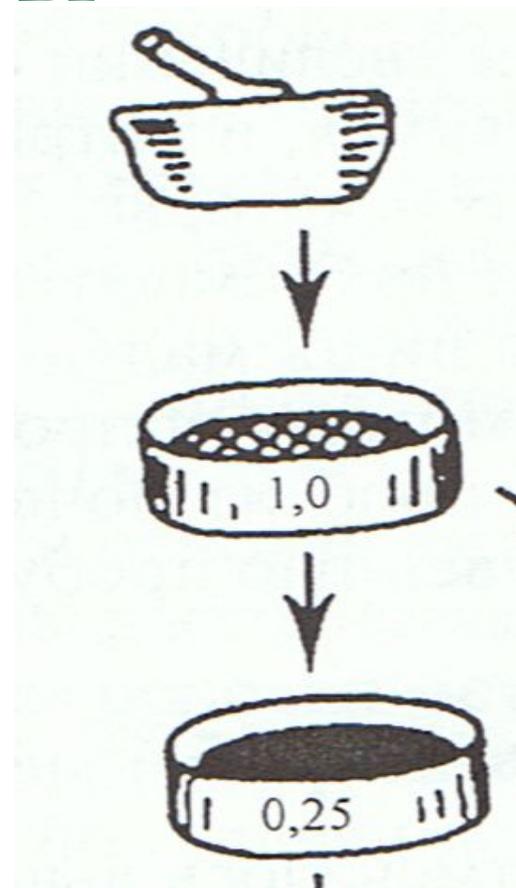


Просеивающая машина

ПРОСЕИВАНИЕ

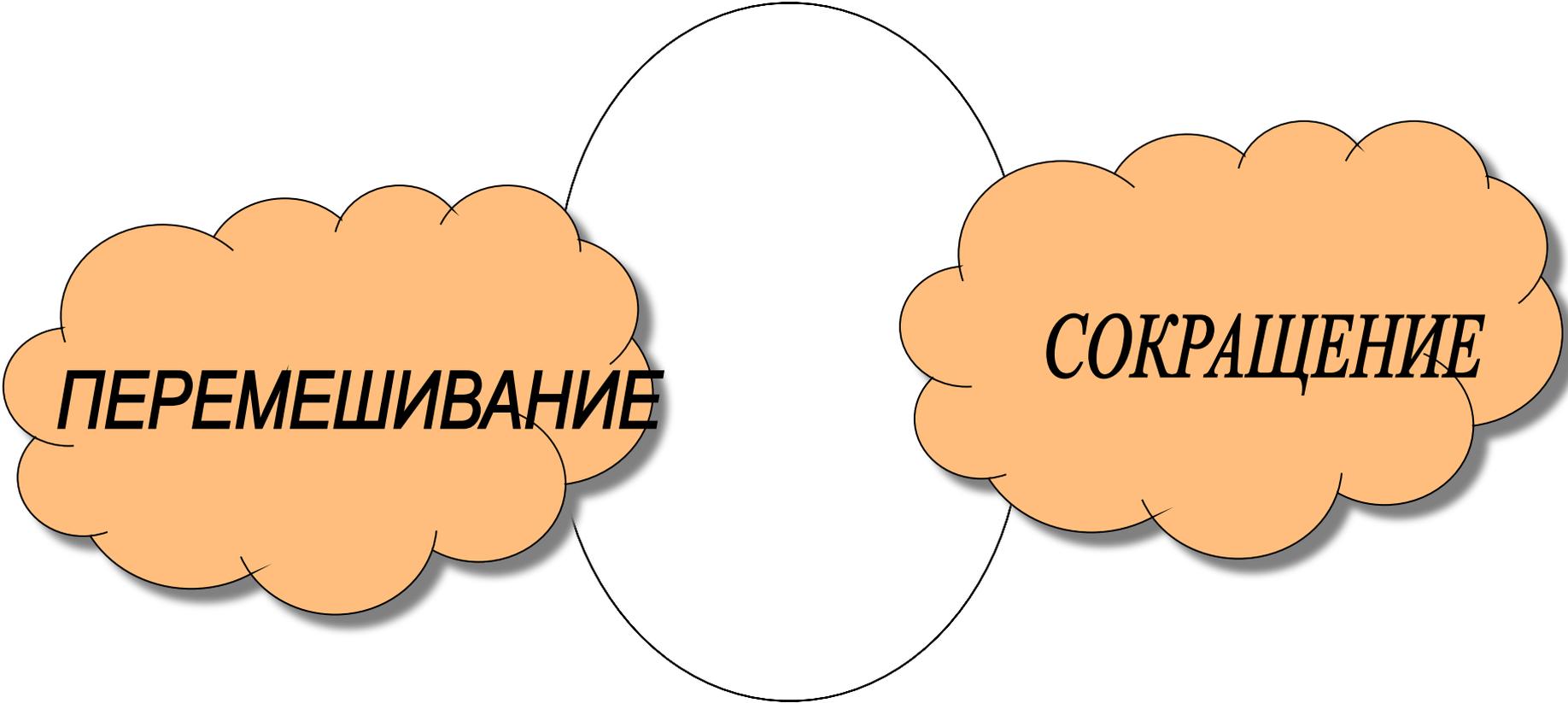


Сито



Процесс гомогенизации

УСРЕДНЕНИЕ



ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

The diagram features a central white circle with a black outline. Two orange, cloud-like shapes with black outlines are positioned on either side of the circle, overlapping its left and right edges. The left cloud contains the word 'ПЕРЕМЕШИВАНИЕ' and the right cloud contains 'СОКРАЩЕНИЕ'. The entire diagram is set against a white background with a thin gold horizontal line at the top and bottom.

СОКРАЩЕНИЕ

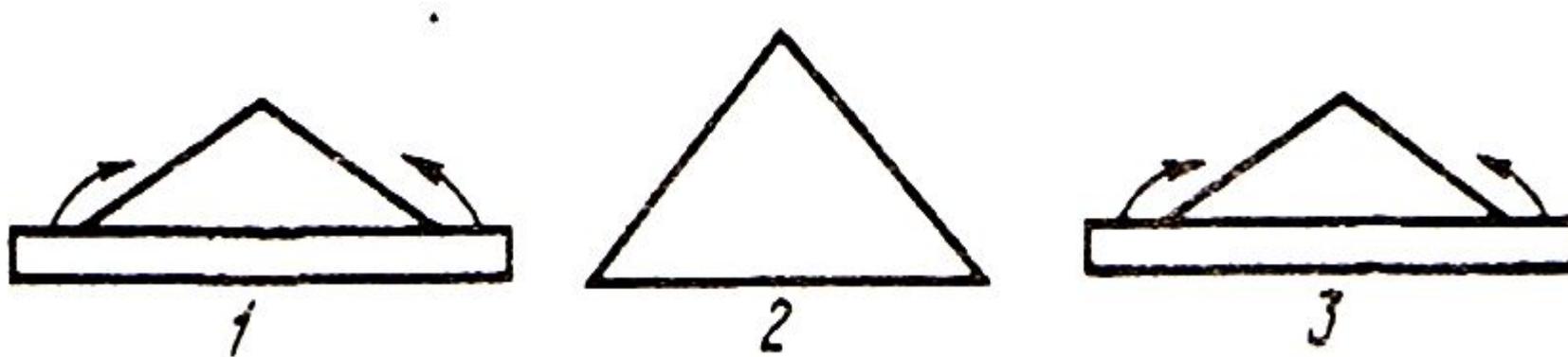
Усреднение пробы

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

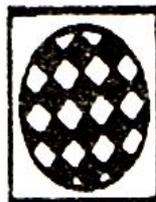
β



1



2



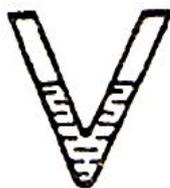
3



4

Шахматный способ

ε

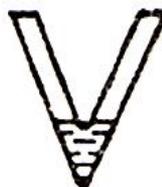


1



2

← 1/2 от 1



3

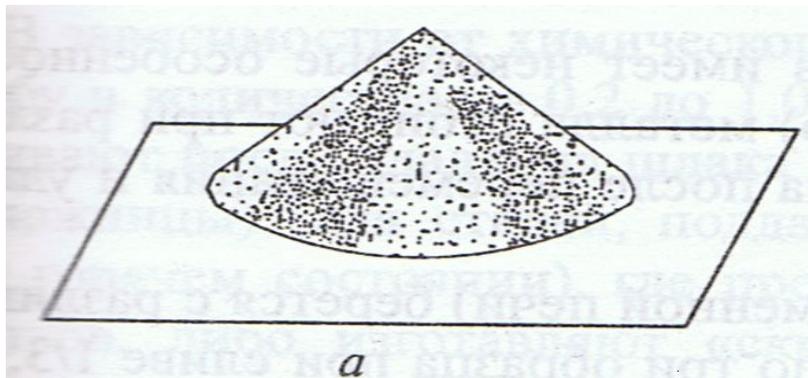


4

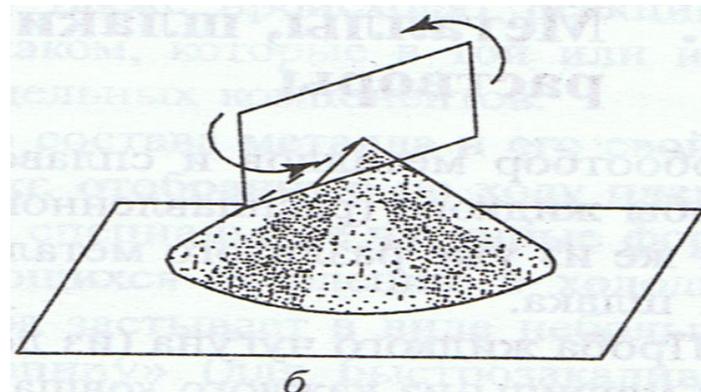
← 1/2 от 2

Механический делитель

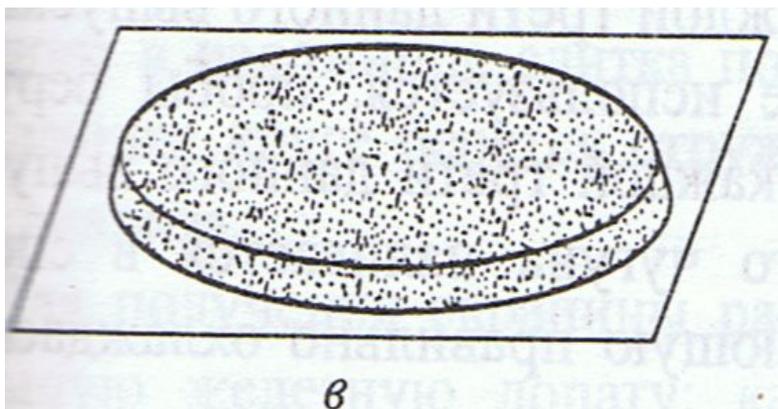
Схема квартования средней пробы



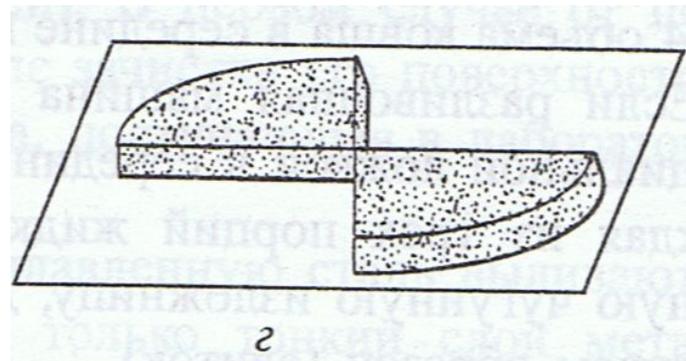
Перемешанная куча



Расплющивание кучи

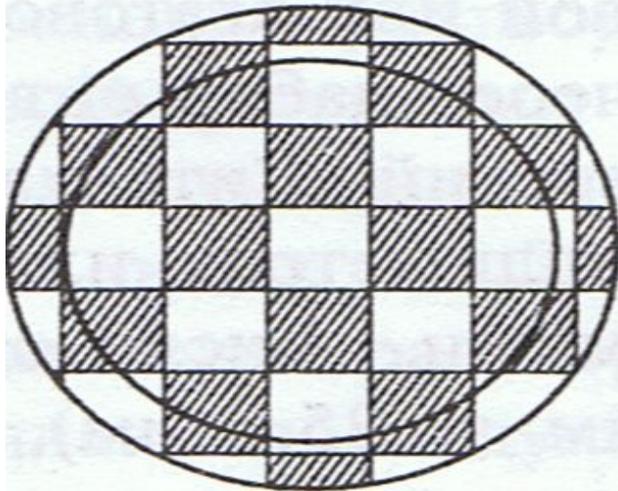


Расплющенная куча



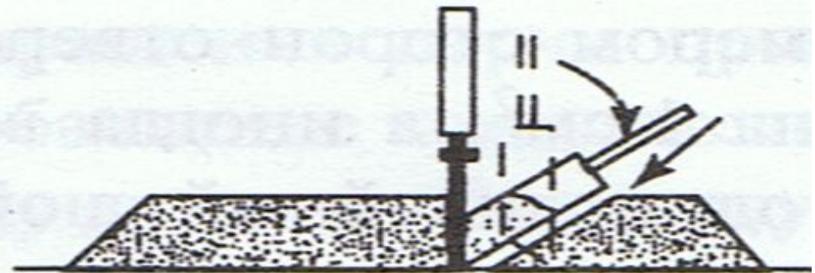
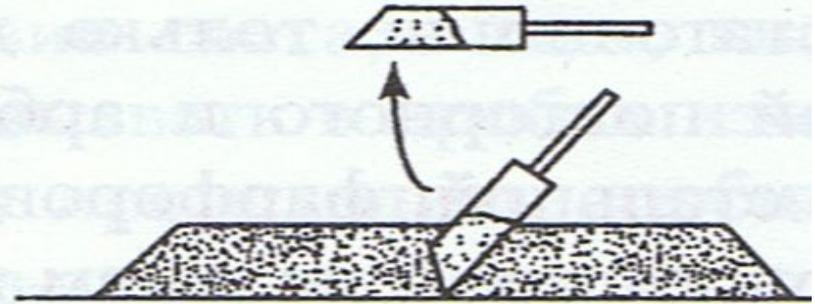
Куча, разделенная на секторы

Получение лабораторной пробы из генеральной шахматным способом



a

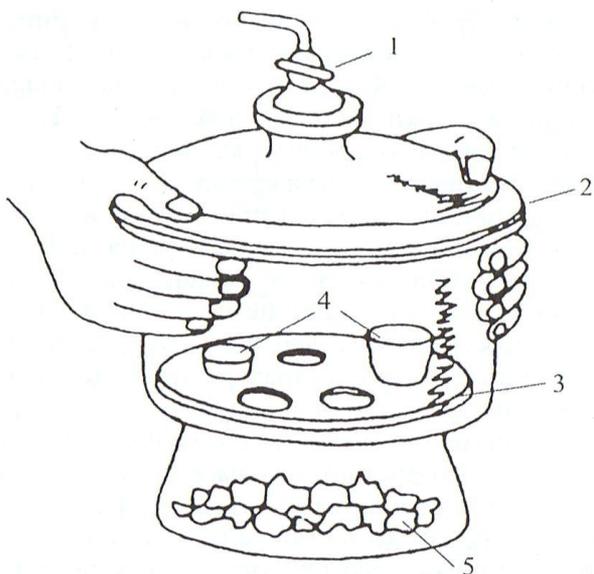
Разделение пробы на квадраты



б

Отбор проб из квадратов совком

Высушивание образцов (до воздушносухого состояния)



- Эксикатор:** 1 – кран;
2 – пришлифованная крышка;
3 – керамический вкладыш;
4 – тигли;
5 – водоотнимающее вещество.



Сушильный шкаф