

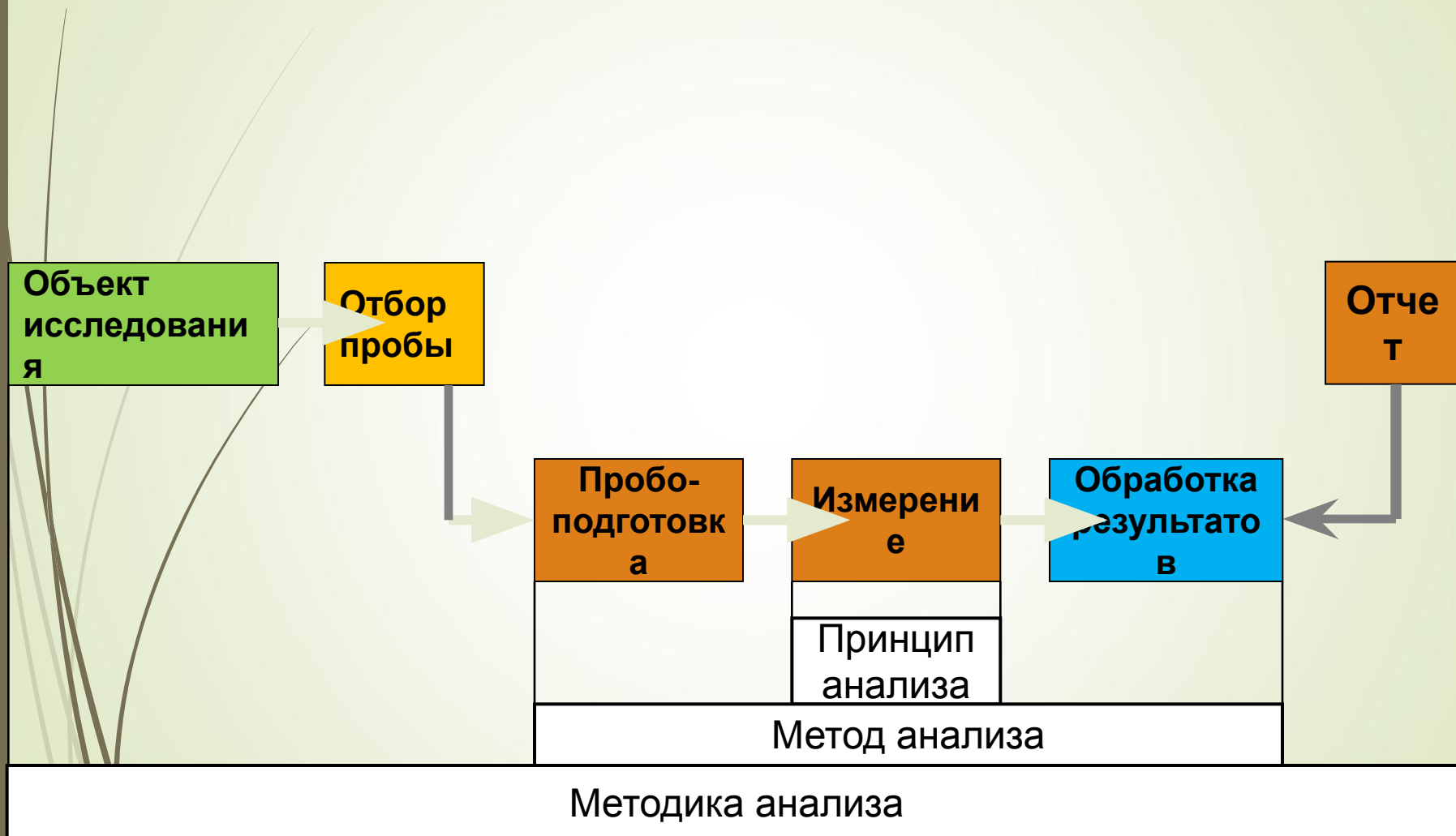
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Подготовка проб товаров к анализу

1

Схема процесса анализа

2



Подготовка проб к анализу

3

Пробоподготовка занимает в среднем **около 80% времени** всего анализа.

Методика пробоподготовки определяется способом ввода пробы в имеющийся прибор.

Основной способ — это ввод жидких проб в виде аэрозоля.

Имеются также системы для ввода газообразных и твердых проб, процедуры пробоподготовки для которых отличаются от процедур для жидких проб.

Подготовка проб к анализу

4

Пробоподготовка для систем ввода жидких проб может включать следующие этапы:

- 1) Разбавление или концентрирование;
- 2) Солюбилизация;
- 3) Экстракция кислотная и растворителями (часто — после комплексообразования);
- 4) Фильтрация;
- 5) Центрифугирование;
- 6) Ионобмен;
- 7) Окисление;
- 8) Отгонка;
- 9) Минерализация (озоление).

Подготовка проб к анализу

5

Любая из указанных процедур **вносит в результат анализа погрешности**, оценить которые можно только теоретически и с низкой точностью.

Ошибка, вносимая при взятии пробы и при пробоподготовке, намного (до трех порядков) превышает ошибку метода анализа.

К сожалению, это часто упускают из вида!!!

Подготовка проб к анализу

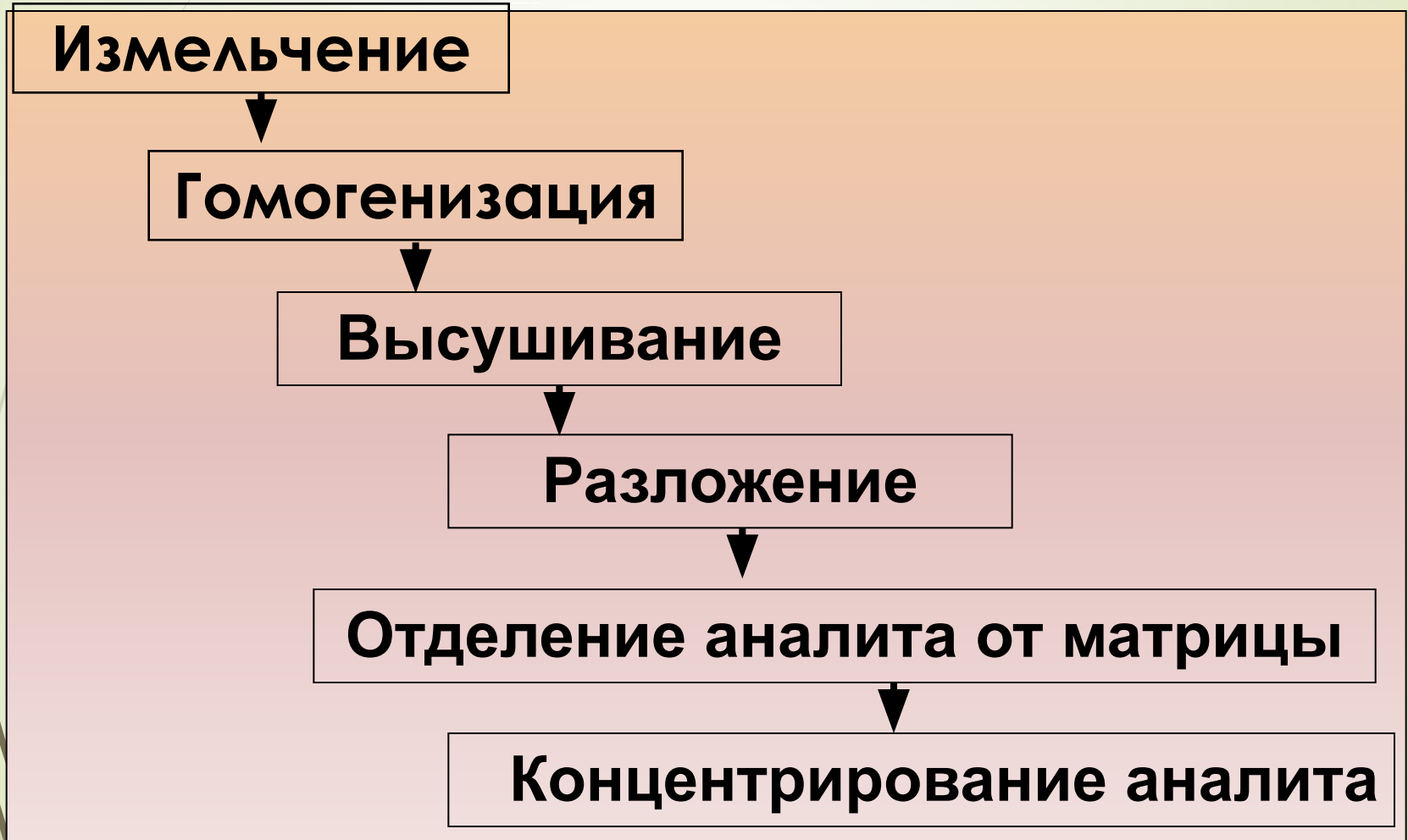
6

Практически **при любом методе анализа** мы определяем состав веществ, получившихся в результате пробоподготовки, **а не содержащихся в исходной пробе.**

От преданалитических процедур, применяемых в данной лаборатории, **зависит возможность сопоставлять полученные в ней данные с результатами других лабораторий.**

Подготовка проб к анализу

7



Подготовка проб к анализу

8

- 1. Физические приемы подготовки пробы**
(измельчение, гомогенизация, удаление влаги, обработка поверхности);
- 2. Способы подготовки пробы для перевода ее в раствор** – растворение, мокрое и сухое разложение, сплавление;
- 3. Способы подготовки пробы для перевода ее в газообразную фазу** (термическое разложение): пиролиз, сухое озоление;
- 4. Отделение аналита от матрицы** – разделение и экстракция;
- 5. Концентрирование пробы.**

Подготовка проб к анализу

9

1. Физические приемы подготовки пробы (измельчение, гомогенизация, удаление влаги, обработка поверхности);
2. **Способы подготовки пробы для перевода ее в раствор** – растворение, мокрое и сухое разложение, сплавление;
3. **Способы подготовки пробы для перевода ее в газообразную фазу** (термическое разложение): пиролиз, сухое озоление;
4. **Отделение аналита от матрицы** – разделение и экстракция;
5. **Концентрирование пробы.**

Измельчение и гомогенизация

10

Лабораторные блендеры



Предназначены для быстрого и не тонкого измельчения сухих, хрупких и сыпучих материалов, мягких, волокнистых и растительных тканей, а также для материалов с большим содержанием воды.

Измельчение и гомогенизация

11

Лабораторные блендеры *WARING*

Модель	HGB550	8010S	8011S	LB20ES
Описание	2-х литровый лабораторный блендер.	Лабораторный блендер, двухскоростной, с таймером	Двухскоростной блендер, без таймера	Для смешивания, перемешивания, гомогенизации – регулируемая скорость вращения ножа
Объем контейнера, л	2	1	1	1
Материал контейнера и ножей	Нержав. сталь	Нержав. сталь	Нержав. сталь	Нержав. сталь
Скорость без пробы, об/мин	19.000 - 23.000	Две скорости: 18.000; 22.000	Две скорости: 18.000; 22.000	Регулируемая от 5000 до 22.000

Измельчение и гомогенизация

12

Вибрационная дисковая мельница



Проба измельчается до требуемой аналитической тонкости. Получаемый порошок имеет наивысшую степень гомогенизации и тонкости .

Материал на входе: до 15 мм.

Конечная тонкость: менее 40 мкм.

Объем образца: 35-150 мл

Образцы для измельчения: Цемент, цементный клинкер, керамика, уголь, кокс, бетон, корунд, стекло, оксиды металлов, минералы, руды, части растений, силикаты, шлак, почвы.

Измельчение и гомогенизация

13

Планетарная шаровая мельница

Измельчает и смешивает от мягких, среднетвердых до очень твердых, хрупких и волокнистых материалов. Используется там, где требуется самая высокая степень тонкости. Можно выполнять сухое и мокрое измельчение.

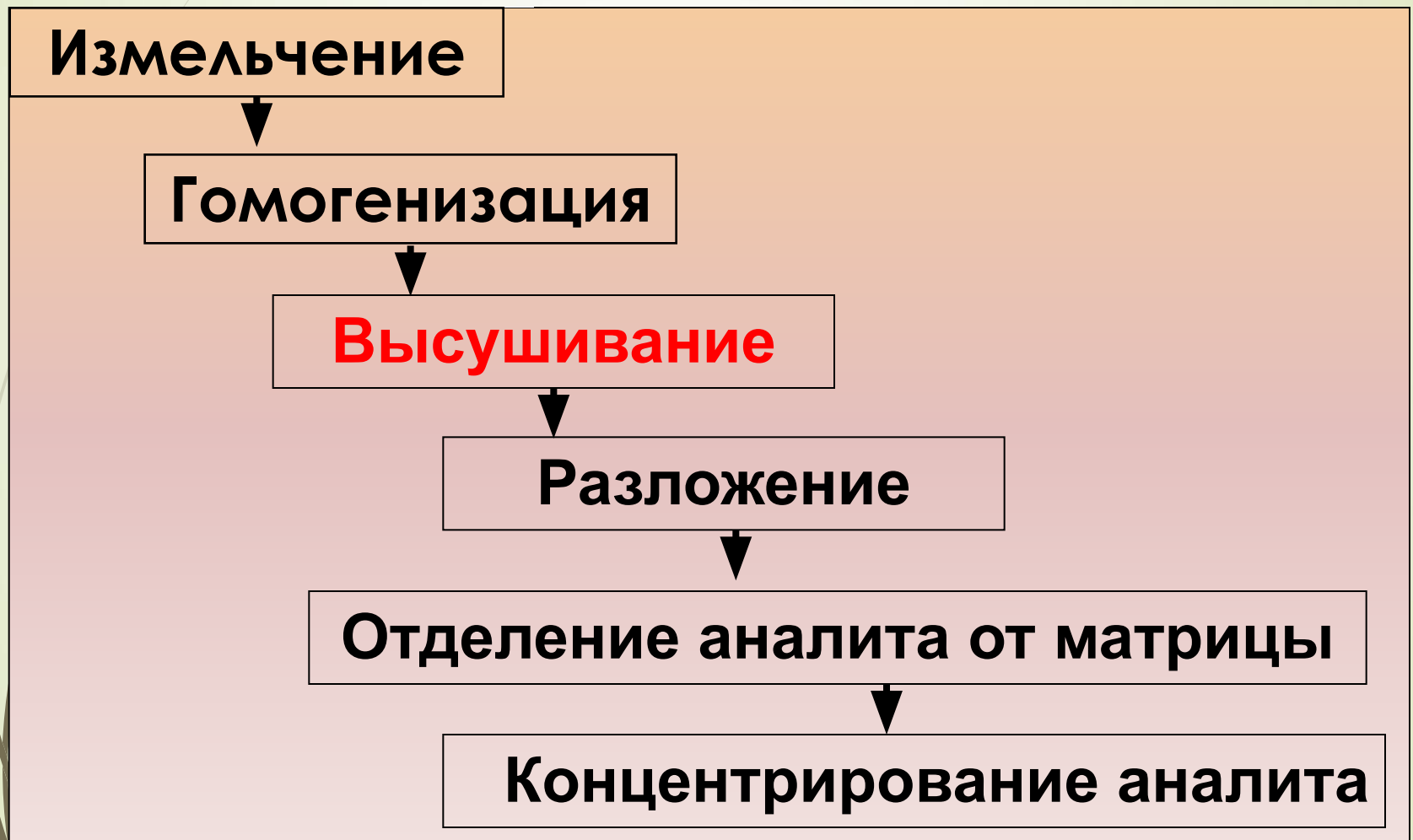
Области применений: Минералы, руды, сплавы, химикаты, стекло, керамика, части растений, почвы, осадки сточных вод, бытовые и промышленные отходы, лекарственные средства, таблетки и другие материалы.

Конечная тонкость: < 1 мкм, для коллоидного измельчения $< 0,1$ мкм.



Подготовка проб к анализу

14



Вода в пробах

15

Химически связанная вода

Неотъемлемая часть молекулярной и кристаллической структуры:

- ❖ **Кристаллизационная** – $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.;
- ❖ **Конституционная** – выделяющаяся при разложении вещества при нагревании, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вода в пробах

16

Химически несвязанная вода

- ❖ Адсорбированная;
- ❖ Сорбированная;
- ❖ Окклюдированная.

Причины: загрязнение из атмосферы или раствора.

Влияющие факторы:

- ❖ температура и влажность окружающей среды;
- ❖ способ отбора и хранения проб;
- ❖ приемы и степень измельчения пробы.

Способы удаления влаги

17

- ❖ Высушивание на воздухе;
- ❖ Высушивание в сушильных шкафах – $(105-120)^{\circ}\text{C}$;
- ❖ Высушивание в эксикаторах над влагопоглощающими веществами (хлорид кальция, фосфорный ангидрид, перхлорат магния и др.);
- ❖ Лиофильное высушивание (в замороженном состоянии, t до -85°C)
- ❖ Вакуумная сушка;
- ❖ Сушка с использованием микроволнового излучения.

110°C в течение 1–2 часа !!!

Методы определения воды

18

Гравиметрический

Прямой – поглощение выделившейся воды поглотителем;

Косвенный – по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании или прокаливании.

Титриметрический

С использованием реагента Фишера.

Подготовка проб к анализу

19



Подготовка проб к анализу

20

1. **Физические приемы подготовки пробы** (измельчение, гомогенизация, удаление влаги, обработка поверхности);
2. **Способы подготовки пробы для перевода ее в раствор – растворение, мокрое и сухое разложение, сплавление;**
3. **Способы подготовки пробы для перевода ее в газообразную фазу** (термическое разложение): пиролиз, сухое озоление;
4. **Отделение аналита от матрицы – разделение и экстракция;**
5. **Концентрирование пробы.**

Разложение с переводом пробы в раствор

Выбор способа зависит от:

- ❖ Природы матрицы объекта;
- ❖ Химического состава образца;
- ❖ Химических свойств определяемого компонента;
- ❖ Цели анализа;
- ❖ Используемого метода анализа.

Разложение с переводом пробы в раствор. Растворение

Растворители

- ❖ Вода;
- ❖ Вода+минеральные кислоты;
- ❖ Вода+этанол;
- ❖ Спирты, хлорированные углеводороды, кетоны, метанол, циклогексанон и др.;
- ❖ Разбавленные или концентрированные кислоты.

Разложение с переводом пробы 23 в раствор. Растворение

Кислота	Растворяемый объект	Примечание
HCl	Металлы, оксиды металлов, железные руды, карбонаты, органические амины	Кислота улетучивается при нагревании
HF	Силикатные горные породы и минералы, стекла, керамика	Удаляется при нагревании H_2SO_4
HNO_3 (конц.)	Металлы (кроме Au, Pt, Cr, Al), сплавы, сульфиды, органические соединения	Окислитель
H_2SO_4 (конц.)	Металлы, оксиды металлов, арсениды, органические соединения	Окислитель, возможно разрушение стекла посуды
$HClO_4$ (конц.)	Сплавы железа, нержавеющая сталь	Сильный окислитель. Взрывоопасна!!!
HCl + HNO_3 (3:1)	Металлы, сплавы, сульфидные руды, органические соединения	Сильные окислительные свойства

Разложение с переводом пробы
в раствор. **Озоление** (разложение)

**Озоление=Разложение=
Минерализация=Вскрытие пробы**

Цель – полное разложение органических веществ пробы.

Это основной метод подготовки пробы

при проведении **многоэлементного анализа** с применением современных методов – **оптических, хроматографических и потенциометрических.**

Разложение с переводом пробы в раствор. **Озоление** (разложение)

1. Матричные эффекты **Что это?**

- Несмотря на всевозможные приемы учета минимизации этих эффектов в матобеспечении (поправки на интерференцию), избавиться от них полностью не удастся.

В итоге правильность результатов анализа во многом зависит от профессионализма аналитиков.

Разложение с переводом пробы в раствор. **Озоление** (разложение)

2. Наличие углерода

- Независимо от того, присутствует ли он в пробе в составе органических или неорганических молекул, **оказывает особенно большое влияние на результат анализа;**
- **Спектр углерода имеет линии почти во всех аналитических областях спектров других элементов,** что вызывает необходимость избавляться от него в процессе пробоподготовки путем **озоления (минерализации) пробы.**

Разложение с переводом пробы в раствор. **Озоление** (разложение)

3. На озоление приходится огромная доля ошибок анализа

В процессе минерализации необходимо не только избавиться от углерода, но и минимизировать в пробе изменения содержания элементов, связанные с их **летучестью и загрязнением**.

Безупречно достичь обеих этих целей почти невозможно!!!

Разложение с переводом пробы в раствор. **Озоление** (разложение)

Это основной метод подготовки пробы при проведении **многоэлементного анализа** с применением современных методов – оптических, хроматографических и потенциометрических.

Озоление (минерализация) пробы играет основную роль в процессе **концентрирования микроэлементов в органических объектах.**

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

=Сожжение в кислороде (сухая минерализация, сухое озоление)

- Представляет собой **нагревание пробы на воздухе** до температуры 450-550°C в муфельной печи;
- Единственным реагентом при сухом озолении является **кислород воздуха**, при помощи которого происходит окисление органической матрицы;
- Используется для определения **неорганических компонентов** в **органических материалах**.

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

=Сожжение в кислороде (сухая минерализация, сухое озоление)

Этапы работ



Этапы работ

- 1 Влажную пробу высушивают в сушильном шкафу или на плитке, летучие растворители удаляют выпариванием на водяной бане
- 2 Обугливание пробы на плитке до прекращения выделения дыма
 $+HNO_3$
для молочных и растительных продуктов, биологических проб и др.
- 3 Пробу в кварцевых или фарфоровых чашке (тигле) помещают в муфельную печь (**150-250°C**) и постепенно (**каждые 30 мин на 50°C**) нагревают до **450-550°C**
- 4 Охлаждение чаши с золой **+ по каплям HNO_3**
- 5 Выпаривание кислоты досуха на водяной бане и выдержка в сушильном шкафу при **140-150°**
- 6 Помещают чашу с золой в холодную электропечь и постепенно нагревают до **300°C, выдерживают 30 мин**
Указанный цикл повторяют несколько раз. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы HNO_3 или водой.

Минерализацию считают законченной при получении золы белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц

- 7 Золу, получаемую после прокаливания, переводят в раствор с помощью кислот.

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

Температуры озоления некоторых продуктов

Озоляемый продукт	Температура, °С
Злаки, какао, мед	600
Мука, мучные изделия, сыр, мясо	550
Крахмал	800
Варенье, фруктовый сок, кофе, чай, сахар, орехи	525
Пряности	550-600
Молоко, сливки	500 (max.)
Желатин	525-850

Программируемая двухкамерная печь ПДП-Аналитика

- Совмещение в одном устройстве электрической плитки и муфельной камеры;
- Возможность задания и хранения в памяти 9 программ этапов термообработки проб для каждой камеры;
- Процессы выпаривания и озоления управляются независимо друг от друга и могут осуществляться одновременно;
- Использование тиглей различного объема: кварцевых 20 и/или 65 мл и фарфоровых до 90 мл.

В комплектацию печи входит:

- тигли, указанного заказчиком образца: кварцевые $V=20$ мл (20 шт.) или кварцевые $V=65$ мл (12 шт.), или фарфоровые $V=90$ мл (10 шт.);
- методическое пособие по проведению минерализации проб пищевых продуктов.
- методика аттестации печи.



Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

=Сожжение в кислороде (сухая минерализация, сухое озоление)

Преимущества

- 1) Метод прост в исполнении;
- 2) Применяется несложное, недефицитное, относительно дешевое и весьма производительное оборудование (муфельные печи).

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

Особенности

- 1) **Невозможно проводить анализ галогенов**, Hg, As, Cs, Ga, и Rb, которые в этих условиях теряются;
- 2) Анализ **щелочных металлов** As, Bi, In, P, S, Se, Sn, Tl во избежание их потери проводят **ТОЛЬКО при стандартных продолжительности и температуре** озоления;
- 3) **Имеют значение** особенности материала сжигаемого образца — **матрицы**. От соотношения элементов и от того, в какой химической связи они находятся с другими элементами в каждой матрице, зависит степень их потери.

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

Недостатки

- ✓ **Потеря (+к галогенам) высоколетучих элементов** — В, Са, Сd, Ge, Pb, Sb, Те, Ti, Zn;
- ✓ Теряется некоторое количество элементов средней летучести – Ag, Al, Аи, Со, Cr, Си, Fe, Мп, Ni, Si, V;
- ✓ **Время озоления для разных элементов очень различно**, поэтому стандартизацию этой процедуры для всех провести невозможно.;
- ✓ **Образование стойких нерастворимых в кислотах оксидов.**

Разложение с переводом пробы в раствор. **Сухое озоление**

Выводы

1. Применение может сопровождаться серьезными ошибками вследствие:

- улетучивания элементов, их адсорбции на тиглях;
- загрязнения пробы материалом тигля, материалом печи, пылью из воздуха лаборатории;

2. Иногда добавляют вещества, способствующие более эффективному и быстрому окислению и предотвращающие улетучивание некоторых компонентов пробы;

Разложение с переводом пробы в раствор. Сухое озоление

Выводы

- 3. В настоящее время от сухого озоления, ввиду вышеизложенного, практически отказались.** Ошибки, вносимые этим методом пробоподготовки, настолько снижают воспроизводимость и правильность анализа, что получаемые результаты всегда считают сомнительными.
- 4. При условии жёсткой стандартизации всех манипуляций этим методом пользоваться можно (кроме определения галогенов).**

Разложение с переводом пробы в раствор. **Мокрое озоление**

Использование сильных окислителей – различных кислот и их смесей – при нагревании

Жидкий реагент:

1. Окислители или восстановители;
2. Берется в большом избытке;
3. Повышенные требования к его чистоте.

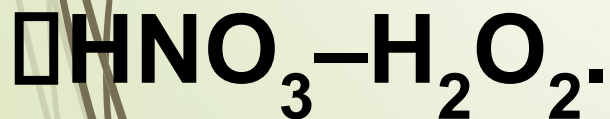
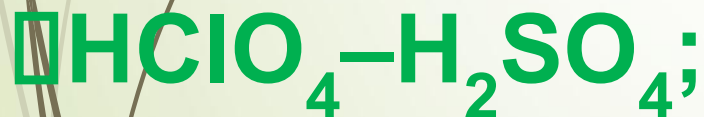
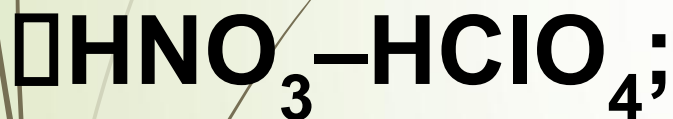
Материал посуды Из-за возможного частичного растворения используют чашки и стаканчики из: **платины, фторопласта, стеклоуглерода.**

Кислоты для мокрого озоления

Кислота	Тип	Концентрация, %	t кипения, °C
HCl	Концентрированная	36–38	90
	Азеотропная смесь	20	109,7
	Разбавленная	4	101
HNO ₃	Дымящая	96,0	84
	Азеотропная смесь	69,0	121
	Разбавленная	25,0	106
H ₂ SO ₄	Конц. (азеотроп)	98,0	339
	Разбавленная	69,0	164
HClO ₄	Конц. (азеотроп)	72,4	203
	Разбавленная	50,0	131
H ₂ O ₂	Концентрированная	30,0	107
	Разбавленная	3,00	–

41 Разложение с переводом пробы в раствор. **Мокрое озоление**

Наиболее часто применяются смеси:



Этапы работ

Мокрое разложение при атмосферном давлении в открытых системах

1	Влажную пробу высушивают в сушильном шкафу или на плитке, летучие растворители удаляют выпариванием на водяной бане	
2	2-3 см³ H₂SO₄ + 5 см³ HNO₃ Нагрев на песочной бане	Проба под действием окислителя обугливается, раствор чернеет по мере добавления HNO ₃
3	Охлаждение чаши с пробой +1 см³ HNO₃	Повтор цикла до получения прозрачного раствора (полного выгорания углерода)
4	Нагрев на песочной бане	
5	Повышение температуры и выпаривание раствора до появления белого дыма (пары SO ₃)	
6	<ul style="list-style-type: none">Охлаждение чаши + 1-3 см³ H₂O ;Выпаривание до появления белого дыма	Для удаления HNO ₃
7	<ul style="list-style-type: none">Охлаждение чаши + 1-3 см³ H₂O ;Выпаривание с нагревом почти досуха (но без прокаливания сухого остатка)	Повторяют несколько раз для удаления избытка H ₂ SO ₄ (при необходимости)
Минерализацию считают законченной при получении золы белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц		
8	Золу, получаемую после прокаливания, переводят в раствор с помощью кислот.	

Разложение с переводом пробы в раствор. **Мокрое озоление**



Мокрое озонение. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Воздействующие факторы:

- ✓ Высокое давление (10–100 атм);
- ✓ Высокий и постоянный во времени положительный окислительно-восстановительный потенциал системы;
- ✓ Высокие температуры, превышающие температуры кипения системы;
- ✓ Микроволновая обработка.

Этапы работ

Мокрое разложение в микроволновых печах, закрытых системах при повышенном давлении

- | | | |
|---|--|--|
| 1 | Проба тщательно измельчается и размешивается до пастообразного (порошкового состояния) | |
| 2 | Влажную пробу высушивают в сушильном шкафу или на плитке, летучие растворители удаляют выпариванием на водяной бане | |
| 3 | Навески проб взвешивают с точностью до 0,001 г и помещают в стаканы, колбы, контейнеры (например из фторопласта, хемо- и термостойкого тефлона PTFE-TFM и др.) | |
| 4 | Добавление реакционной смеси, объем дозируют с точностью до 0,01 см ³ | HNO ₃ + H ₂ O ₂ (например для МС-6);
HNO ₃ + H ₂ O; HNO ₃ + HF. |

Отклонение от рекомендуемых инструкцией навесок (объемов) может привести к неполному разложению, разрыву предохранительной мембраны и потере пробы

Перед закрытием контейнеров подготовленные к анализу пробы иногда надо выдерживать в течение определенного времени

- | | | |
|---|--|---|
| 5 | Запуск программы и выдержка пробы (режимы – температура и время - зависят от модели прибора и матрицы пробы) | Установка МС-6: несколько часов при $t = 320^{\circ}\text{C}$, 13 МПа |
| 6 | Стравливание избыточного давления из сосуда (по окончании процесса и охлаждения пробы в сосуде остается давление ~2 МПа) | Удаляются азот, CO ₂ , оксиды азота. Остается прозрачный раствор |

Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Микроволновая система пробоподготовки



Подготовка проб горных пород, шлака, пищевых продуктов, почвы и т.п. – от 20 до 45 минут.

Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Система микроволновой пробоподготовки *Analytik Jena TOPwave*



Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Система микроволновой пробоподготовки *Analytik Jena TOPwave*

- Образцы в специальных автоклавах из высокопрочного хемо- и термостойкого тефлона PTFE-TFM загружаются в вертикальную цилиндрическую печь прибора – обеспечение дополнительной безопасности в работе;
- Внутренняя поверхность печи покрыта тефлоном, повышающим долговечность прибора;
- Вращающийся ротор, на который устанавливаются автоклавы, обеспечивает равномерный нагрев образцов в камере.

Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Система микроволновой пробоподготовки *Analytik Jena TOPwave*

- Система **TOPwave** автоматически контролирует условия разложения пробы для каждого образца;
- Температура и давление измеряются бесконтактно с помощью встроенных в каждый автоклав беспроводных датчиков;
- Система **SMART (Sample Monitoring and Adaptation in RealTime)** используется для сбора данных из автоклавов, анализа ее и контроля мощности нагрева образцов.

Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Система микроволновой пробоподготовки *Analytik Jena TOPwave*

- ✓ Отдельный выносной контроллер, оснащенный сенсорным дисплеем, предназначен для работы с данными;
- ✓ Встроенное программное обеспечение на 7 языках имеет простой и интуитивно понятный интерфейс;
- ✓ Система м.б. соединена с компьютером посредством USB-интерфейса для управления прибором и сбора, обработки, сохранения и передачи данных по сети непосредственно с рабочего места аналитика.

Мокрое озоление. Разложение в автоклавах (при повышенном давлении)

Система микроволновой пробоподготовки *Analytik Jena TOPwave*

- ✓ Встроенная система безопасности автоматически и непрерывно контролирует состояние системы и параметры разложения и остановит работу прибора при возникновении опасных ситуаций;
- ✓ **TOPwave** позволяет разлагать широкий спектр матриц, например: металлы и сплавы; минералы, горные породы; стекла; металлургические шлаки; пластмассы; пищевые продукты; нефть и нефтепродукты; образцы грунта; биологические образцы.

Мокрое озоление.

Разложение в автоклавах

(повышенное давление, МВ-обработка)

Преимущества:

- ❖ Взаимодействуют вещества, не взаимодействующие при обычных температурах и давлении;
- ❖ Уменьшение количества реагентов (вся реакционная смесь ~ 10 см³);
- ❖ Увеличение скорости разложения (до 10–20 мин для некоторых видов оборудования с микроволновой обработкой);

Мокрое озоление.

Разложение в автоклавах (повышенное давление, МВ-обработка)

Преимущества:

- ❖ Повышается безопасность;
- ❖ Снижение потерь летучих компонентов – теряемые при открытом мокром озолении As, B, Cr, Hg, Sb, Se, Sn остаются в растворе.

Мокрое озоление.

Разложение в автоклавах (повышенное давление, МВ-обработка)

Разработана методика МВ-разложения пищевых продуктов

Пшеница, капуста, картофель, молочные смеси, сухое молоко с последующим определением 24 элементов в макро - и микроконцентрациях методами АА и АЭ спектрального анализа.

МВ-разложение применяют для определения в растительных объектах **Cd, Ni, Co, Cr и Pb**

АА методом с электротермической атомизацией.

Мокрое озоление.

Разложение при воздействии УЗ

Разработана методика кислотного разложения при воздействии ультразвуком (УЗ)

почв и биологических объектов

для определения Hg, Pb и других тяжелых металлов из одного раствора, применимая для серийных анализов.

Hg, Pb, Cu и Zn из проб почв, растений, лигнина и лечебных грязей полностью извлекаются при обработке смесью концентрированной конц. HNO_3 и HCl (3:1) при воздействии УЗ частотой 18 кГц в течение 2 минут.

Мокрое озоление.

Разложение при воздействии УЗ

Разложение при помощи ультразвука позволяет:

- ✓ Повысить скорость мокрой минерализации мясопродуктов, хлебопродуктов, и молокопродуктов в 20–40 раз;
- ✓ Комбикормов, кукурузы, мясокостной муки, отрубей пшеничных в 4–8 раз;
- ✓ Увеличить степень и экспрессность извлечения микроэлементов из образца в раствор при анализе почв и растений по сравнению с сухим и мокрым озолением в 15-40 раз.

Мокрое озоление.

Разложение при воздействии УЗ

- **УЗ интенсификация кислотной минерализации жиров и масел, хлебопродуктов** сокращает время минерализации в 20–40 раз, а степень извлечения Pb, Cu, Cd повышается с 90 до 98–99%;
- **УЗ интенсификация сухой минерализации** допускается действующими государственными стандартами, что сокращает время минерализации на 10-20%.

Разложение с переводом пробы в раствор. **Мокрое разложение**

Сплавление

- Для анализа неорганических веществ, редко - для органических;
- Когда проба не растворяется полностью в кислоте;
- Образуются новые соединения, которые растворяются в воде или кислотах.

Разложение с переводом пробы в раствор. Мокрое разложение

Этапы работ при сплавлении

1 Измельчение образца

2 **Добавление 8-10-кратного избытка плавня**

1. Щелочные;
2. Кислые;
3. Окислительные.

1. Карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов;
2. Пиросульфат и гидросульфат калия;
3. Пероксиды.

Разложение органических веществ проводят в расплаве пероксида натрия

3 Нагрев в тигле из специального материала до получения прозрачного плава

$t = 300-1000^{\circ}\text{C}$
Платина, цирконий, никель, фарфор

4 Охлаждение расплава

5 Растворение в воде или разложение необходимой кислотой (выщелачивание)

Приготовление анализируемого раствора

- ❖ Полученный после разложения остаток растворяют в растворителе, буферном или фоновом растворе;
- ❖ Растворители – вода, разбавленные кислоты;
- ❖ Приготовление буферных и фоновых растворов – описано в методиках выполнения измерений;
- ❖ Тщательное перемешивание.

Приготовление анализируемого раствора

Мешалка для жидкостей малой и средней вязкости

Специальная конструкция не дает жидкости перегреваться и выливаться.

Особые материалы и технологии делают прибор легким и бесшумным.

Прекрасный дизайн сочетается с компактностью и эргономичностью.



Модель	ES
Скорость	50–1300 об/мин
Температура окружающей среды	0–40 °С
Диаметр фиксатора	1–10 мм
Макс. объем жидкости	15 л
Мощность	35 Ватт
Вес	1,7 кг

Приготовление анализируемого раствора

Мешалка для жидкостей средней вязкости

Мощный мотор и встроенный микропроцессор обеспечивают постоянную скорость даже в том случае, когда вязкость меняется. Жидкость не выливается в процессе перемешивания.

Бесшумность и точность выполняемых операций, современный дизайн и эргономичная форма.

Два жидкокристаллических дисплея отображают установки и скорость перемешивания.



Модель	DLS
Скорость	50–2000 об/мин
Температура окружающей среды	0–40 °C
Диаметр фиксатора	1–10 мм
Макс. объем жидкости	25 л
Мощность	60 Ватт
Вес	3 кг

Приготовление анализируемого раствора

Магнитные мешалки



Используются для работы с небольшими объемами жидкости, часто для проведения титрования.



Приготовление анализируемого раствора

Приборы для термостатируемого встряхивания



- Одновременное перемешивание проб и контроль температурных условий.
- Две независимые программы с отдельными фазами перемешивания и отдыха.
- Документирование согласно требованиям GLP.
- Девять различных термоблоков.
- Автоматическое распознавание установленного блока.

Работа с анализируемым раствором

- ❖ Анализируют весь раствор или часть его – аликвоту;
- ❖ Анализируют 2–3 параллельные пробы;
- ❖ Проводят «Холостой» опыт (англ. – *blank*).

Проведение всей процедуры анализа вещества или материала без аналитической пробы.

Подготовка пробы к анализу

1. **Физические приемы подготовки пробы** (измельчение, гомогенизация, удаление влаги, обработка поверхности);
2. **Способы подготовки пробы для перевода ее в раствор** – растворение, мокрое и сухое разложение, сплавление;
3. **Способы подготовки пробы для перевода ее в газообразную фазу (термическое разложение):**
пиролиз, сухое озоление, гидрирование;
4. **Отделение анализа от матрицы** – разделение и экстракция;
5. **Концентрирование пробы.**

Разложение с переводом пробы в газ. Термическое разложение

Пиролиз

Разложение в отсутствии реагирующих веществ

Условия:

- ❖ $t = 300\text{--}700^\circ\text{C}$ (для органических веществ);
- ❖ $t = 1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ (для неорганических веществ);
- ❖ Скорость нагрева большая;
- ❖ Атмосфера инертного газа (азот, гелий);

Разложение с переводом пробы в газ. Термическое разложение

Пиролиз

Разложение в отсутствие реагирующих веществ

Способы:

- 1) Прокаливание в тигле;
- 2) Нанесение на металлическую проволоку;
- 3) Облучение лазером или потоком электронов высокой энергии и др.;

Заключительный этап:

Поглощение продуктов пиролиза твердыми сорбентами.

Разложение с переводом пробы в газ. Термическое разложение

Сухое озоление

Термическое разложение с окислением

Способы:

- 1) Сожжение в кислороде;
- 2) Сожжение в токе кислорода и воздуха;
- 3) Использование катализаторов – Pt, Ni и др.;
- 4) Использование закрытых стеклянных и кварцевых сосудов при нормальном и высоком давлении.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Перед получением летучих производных проба д.б. переведена в раствор.

- Существуют приспособления, переводящие ряд элементов (As, Bi, Си, Ge, Hg, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te) **в газовую фазу в виде гидридов;**
- Получение гидридов увеличивает чувствительность анализа почти на порядок;
- Необходимо сложное и дорогостоящее оборудование.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Перед получением летучих производных проба д.б. переведена в раствор.

- Способы гидрирования – боратом натрия, гидридом алюминия-лития, электрохимически;
- На практике чаще используют метод гидрирования с щелочным раствором NaNH_4 , добавляемым к кислым растворам пробы.

Разложение с переводом пробы в газ. Гидрирование

Способы гидрирования: боратом натрия, гидридом алюминия-лития, электрохимически.

Наиболее распространен: метод гидрирования с щелочным раствором NaNH_4 , добавляемым к кислым растворам пробы.

Преимущества:

- 1) Увеличение чувствительности анализа почти на порядок. Однако не всех элементов одинаково.

Недостатки:

- 1) Требуется дополнительная калибровка и стандартизация анализируемой матрицы;
- 2) Наличие дополнительного оборудования;
- 3) Проба должна быть соответствующим образом подготовлена, переведена в раствор, значит применимы все приведенные выше рассуждения об ошибках пробоподготовки;
- 4) Загрязнение усиливается на этапе генерации летучих производных.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Аэрозоль пробы можно получить также с помощью дуги, искровой или лазерной абляции

Недостатки метода:

- требуются довольно сложные и дорогие приставки;
- сохраняется загрязнение вследствие интерференции разных элементов и влияния на результат анализа примесей углерода и макроэлементов.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Модернизировать процесс можно используя УЗ-распылитель с термопневматической системой

Метод позволяет анализировать водопроводную и природные воды без дополнительных обработок, упариваний и т.п.

Принцип его действия – концентрирование минеральной части пробы.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Пробоподготовку образцов, содержащих много органики (биологических жидкостей, крови, мочи), проводят с индивидуальной коррекцией методик.

Причина: Белки, содержащиеся в образцах, при прямом вводе оседают практически на всех материалах, с которыми соприкасаются, вместе со связанными с ними элементами.

Решение проблемы: Несколько уменьшить степень адгезии белоксодержащих жидкостей можно, применяя трубки и шланги, изготовленные из материалов со сверхскользящими покрытиями.

Подготовка проб для системы ввода в виде аэрозолей

Модернизировать процесс можно используя УЗ-распылитель с термопневматической системой

Чувствительность метода ICP-AES повышается на порядок.

Недостатки метода:

1. Высокая стоимость;
2. Увеличивается «эффект матрицы» и завышается результат анализа элементов, содержащихся в заметных количествах.

Подготовка пробы к анализу

1. **Физические приемы подготовки пробы** (измельчение, гомогенизация, удаление влаги, обработка поверхности);
2. **Способы подготовки пробы для перевода ее в раствор** – растворение, мокрое и сухое разложение, сплавление;
3. **Способы подготовки пробы для перевода ее в газообразную фазу (термическое разложение):**
пиролиз, сухое озоление, гидрирование;
4. **Отделение аналита от матрицы – разделение и экстракция;**
5. **Концентрирование пробы.**

Разделение анализа и матрицы. Концентрирование пробы

Аналит

Определяемый компонент.

Матрица

Основа пробы.

**Устранение мешающего влияния
компонентов пробы:**

- ◆ Маскирование компонентов;
- ◆ Физическое устранение компонентов.

Разделение анализа и матрицы. Концентрирование пробы

Концентрирование

Процесс в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе.

- ❖ **Абсолютное концентрирование** – увеличение концентрации всех микрокомпонентов пробы;
- ❖ **Относительное концентрирование** – отделение определяемого микрокомпонента от мешающих макрокомпонентов или удаление последних.

Разделение анализа и матрицы. Концентрирование пробы

Методы разделения и концентрирования

- 1) Отгонка летучих компонентов;
- 2) Выпаривание;
- 3) Осаждение или соосаждение на коллекторе;
- 4) Экстракция и ионный обмен;
- 5) Электролитическое выделение;
- 6) Колоночная хроматография и сорбция.

Роль аналитика при подготовке пробы

При больших объемах рутинных анализов необходимо решить проблему минимизации стадий пробоподготовки и их параметров, не ухудшив при этом точность анализа.

Один из вариантов – детальное выполнение всех рекомендаций по выполнению анализа для данного объекта.

Источники информации

ГОСТы, прописи в методических руководствах, руководящие материалы различных ведомств.

Методическое обеспечение этапа

- ❖ **СТБ 1059-98** Радиационный контроль. **Подготовка проб** для определения стронция-90
- ❖ **ГОСТ 16296-79** Масса древесная. Метод **ПОДГОТОВКИ проб** к физико-механическим испытаниям
- ❖ **ГОСТ 26929-94** Сырье и продукты пищевые. **Подготовка проб.** Минерализация для определения содержания токсичных элементов

Роль аналитика при подготовке пробы

Применение этих процедур:

значительно **увеличивает трудоемкость работы и стоимость** анализа;

Но полностью не исключает риска существенных погрешностей вследствие многостадийности процедур и не абсолютной чистоты реактивов.

Однако если предварительной работой по соблюдению правильности пренебречь, точность анализа может значительно снизиться.

Роль аналитика при подготовке пробы



Вопросы?

