

## Лекція 2. Вимоги до методів аналізу. Умови проведення аналітичних реакцій. Пробовідбір, пробопідготовка

### План

1. Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них.
2. Пробовідбір.
3. Відбір проб речовин у газоподібному стані.
4. Відбір проб рідких речовин.
5. Відбір проб твердих речовин.
6. Способи усереднення проб.
7. Підготовка проби до аналізу.

### 1. Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них.

Основні вимоги до методів аналізу – чутливість, правильність, точність, вибірковість, простота виконання, експресність, можливість автоматизації, економічність. Не всі вони притаманні одному методу. Якщо метод високочутливий, він рідко буває експресним.

Розглянемо ці вимоги. Чутливість, точність, вибірковість – це метрологічні характеристики методу аналізу або аналітичної реакції.

Чутливість – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції. У кількісному аналізі чутливість позначають як  $C_n$  (нижня визначувана концентрація), у якісному – як МВ (межа виявлення).

Правильність результатів аналізу – це мале відхилення одержаних результатів від істинного вмісту або середнього результату:  $\Delta x = x_i \pm \mu$ ,  $\Delta x = x_i \pm \chi$

$E = \frac{\Delta x}{\mu(z)} \cdot 100\%$ , де  $\Delta x$  – абсолютне відхилення або помилка;  $x_i$  – результат аналізу;

$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$  - середній результат;  $E$  – відносна помилка.

Відтворюваність результатів аналізу – це мале відхилення одержаних результатів між собою, тобто результатів паралельних аналізів.

Точність – це поєднання правильності та відтворюваності, мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонента в аналізованому зразку.

Вибірковість – можливість визначення одного елемента в присутності інших.

Експресність є швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

Застосування ЕОМ сприяє підвищенню експресності. Установа «Полівак» (Італія) дозволяє визначити 25 елементів. Скорочення визначення одного елемента на одну хвилину дає економію в 750 тис. доларів за рік, тобто підвищує економічність аналізу.



Речовини в газоподібному стані характеризуються високою однорідністю, генеральна проба може бути великого об'єму, ця величина залежить від вмісту аналізованого компонента. Невеликі за об'ємом проби можна відбирати в спеціальні ємкості-бюретки, евакуйовані колби, піпетки, газові поглиначі.

Складніше відбирати проби у потоці. Існують спеціальні тести на відбір проб. Відбір проб проводять у різний час, на різній висоті.

Є також способи безперервного відбору проб повітря в автоматичних аналізаторах токсичних домішок  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  та ін.

#### 4. Відбір проб рідких речовин

Рідини можуть бути гомогенними або гетерогенними.

Оскільки гомогенні рідини досить однорідні, їх переміщують і відбирають проби, вимірюючи об'єм бюретками, піпетками, вимірювальними колбами. Складніше відбирати проби неоднорідних рідин, вони часто розшаровуються, тому необхідна попередня гомогенізація. Це може бути перемішування, нагрівання, дія УЗ (ультразвуку). Якщо гомогенізація не досягнута, пробу відбирають желонкою (рис.2.2.).

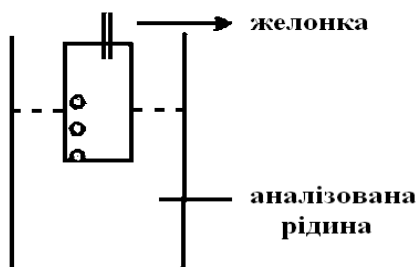


Рис 2.2. Відбір проби неоднорідної рідини

## 5. Відбір проб твердих речовин

Найбільш складна процедура – відбір проб твердих речовин, особливо при високій неоднорідності та різному розмірі частинок.

Основні етапи пробовідбору:

1. Відбір генеральної проби (іноді до 50 – 100 кг).
2. Подрібнення на спеціальних млинах.
3. Усереднення та відбір лабораторної проби.

Ці етапи відбору проби характерні для сипких речовин.

Проби зливків металів, сплавів відбирають висвердлюванням у різних місцях і на різній глибині.

Від стрижнів відпилюють декілька частин: за правилами кожен третину використовують для аналізу. Кусочки металу потім подрібнюють.

## 6. Способи усереднення проб

Проби можна усереднювати методом конверта й квартуванням.

Метод конверта: подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють те саме, із третього конверта відбирають четвертину (рис.2.3).

При квартуванні насипають речовину у вигляді конуса і далі відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось, ділять на чотири частини, відбирають дві четвертини і повторюють всі операції три – чотири рази (рис.2.4.).

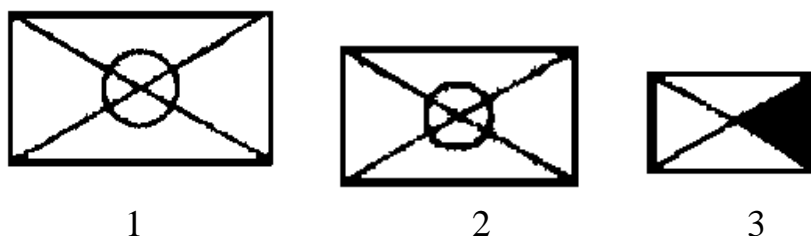


Рис. 2.3. Усереднення аналітичних проб методом конверта

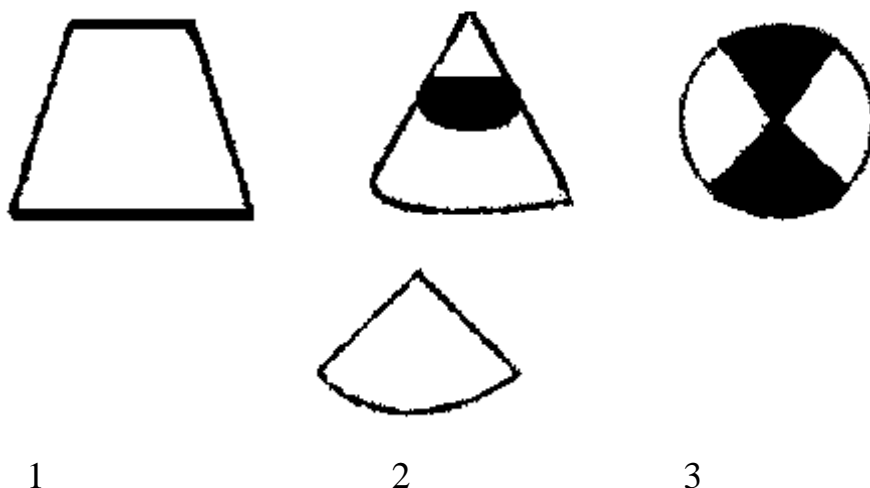


Рис. 2.4. Усереднення проб методом квартування

## 7. Підготовка проби до аналізу

Підготовка проби до аналізу включає декілька стадій:

1. Висушування проби.
2. Розкладання проби.
3. Усунення впливу компонентів, що заважають: маскуванню, розділення.

У пробі може бути присутня незв'язана хімічна вода, хімічно зв'язана та конституційна вода. Незв'язана вода – це  $H_2O$ , яка сорбована речовиною (гігроскопічна волога), хімічно зв'язана – це кристалогідратна вода ( $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Конституційна вода входить до структури речовини  $Ca(OH)_2$ ,  $KHSO_4$ .

При висушуванні проби усувається гігроскопічна вода. Висушують або на повітрі, при цьому одержують повітряно сухий зразок, або в сушильній шафі при  $100-105^{\circ}C$ .

Для деяких методів аналізу – спектральних, рентгено-структурних, - не потрібно розкладати пробу. Але більшість методів аналізу ґрунтується на проведенні хімічної реакції в розчинах. Вибір способу розкладання проби залежить від декількох чинників: природи матриці (основи) речовини, особливостей визначуваного компонента. Наприклад, для визначення лужних металів обирають один шлях, для Fe, Al, Ti – інший. Крім того, спосіб розкладання залежить від мети аналізу та обраного методу.

Існують мокрий та сухий способи розкладання. Мокрий – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках. Сухий – сплавлення, спікання, термічна деструкція. При розчиненні проб у кислотах є декілька переваг: розчин не забруднюється катіонами, кислоти ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) легко усуваються із реакційного середовища, вони мають різні властивості: можуть бути розчинниками і окиснювачами (табл.2.1).

У хімічних лабораторіях, як правило, є концентровані кислоти:  $HCl$ , густина  $1,18 - 1,19 \text{ г/см}^3$ ,  $\omega = 36 - 38\%$  (13 моль),  $H_2SO_4$ ,  $\rho = 1,96 - 1,98 \text{ г/см}^3$ ,  $\omega = 96 - 98\%$  (26 моль);  $HClO_4$   $\omega = 60\%$  оцтова льодова кислота (100%).

Для сухого розкладання використовують спеціальні речовини – плавні. Це солі і пероксиди лужних металів, іноді застосовують їх суміші. Плавні є лужні –  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2B_4O_7$ ; кислі –  $K_2S_2O_7$ ,  $V_2O_5$ ; окиснювачі –  $Na_2O_2$ ,  $Na_2CO_3 = KNO_3$ ,  $KClO_3$  (табл.2.2).

Гарячий плавень розчиняють у воді.

Крім сплавлення застосовують спікання. При цьому зменшується надлишок плавня, знижується температура.

Таблиця 2.1

## Найважливіші розчинники та їх дія

Розчинник	Об'єкт аналізу	Дія розчинника
HCl	Me, MeO	Розчинення, комплексоутворення
HNO <sub>3</sub>	Me, MeO	Окиснення
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Me сплави, органічні сполуки	Окиснення
HClO <sub>4</sub>	Сплави, Fe, нержавіючі сталі	Окиснення
HF	Силікати	Розкладання з утворенням SiH <sub>4</sub>
HCl:HNO <sub>3</sub> 3:1 (царська Горілка)	Сплави, благородні метали	Окиснення, комплексоутворення
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Феросплави	Окиснення, комплексоутворення
Луги	Al, або його сплави	Розчинення

Таблиця 2.2

## Основні плавні для розкладання проб

Плавень/t, °C	Аналізований об'єкт	Матеріал посуду
NaOH, 850	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
NaOH, 318	Силікати	Ni
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> 3:2	Сульфіди металів	Fe
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Оксиди	Pt, фарфор

Один із способів розкладання є термоліз - розкладання при високій температурі під тиском. У такий спосіб розкладають органічні речовини, каучук, деякі газоподібні речовини.