

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ПРОБОПОДГОТОВКА В МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2023

УДК 543.05(075)

ББК Г4я7

П781

Авторы: *Е.В. Ревинская, Н.А. Редькин, Н.Ю. Шумская, А.Л. Лобачев*

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. О.Н. Нечаева,
канд. хим. наук А.А. Сорокин

П781 ***Пробоподготовка в методах анализа:*** практикум / *Е.В. Ревинская, Н.А. Редькин, Н.Ю. Шумская, А.Л. Лобачев.* – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 72 с.

ISBN 978-5-7883-1884-4

В практикуме рассмотрены основные понятия пробоподготовки, знание которых необходимо для успешного выполнения лабораторных работ по аналитической химии с использованием химических методов анализа и дисциплин по выбору. В практикум включены лабораторные работы, выполняемые с использованием данных методов пробоподготовки. В лабораторных работах в качестве объектов анализа используется почва, растительный материал, пищевые продукты, медпрепараты и т.д.

Предназначен для обучающихся химического факультета (магистратура, специалитет, бакалавриат) и может быть использован при изучении курсов «Пробоподготовка и методы экспресс-анализа», «Аналитическая химия» специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия; «Пробоотбор и пробоподготовка», «Аналитическая химия» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, а также смежных с ними дисциплин. Также практикум предназначен для обучающихся биологического факультета (в том числе бакалаврам) для использования в общем курсе «Аналитическая химия» по направлению подготовки 06.03.01 Биология.

УДК 543.05(075)

ББК Г4я7

ISBN 978-5-7883-1884-4

© Самарский университет, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРОБЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	6
1.1. Пробоподготовка в хроматографии	13
1.2. Пробоподготовка в спектрофотометрии	15
1.3. Пробоподготовка в ИК-Фурье спектрометрии	16
1.4. Пробоподготовка в спектральном анализе металлов и сплавов	20
2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	27
<i>Лабораторная работа № 1. Отбор и получение представительной пробы почвы для анализа.....</i>	<i>27</i>
<i>Лабораторная работа № 2. Определение обменной кислотности почвы</i>	<i>30</i>
<i>Лабораторная работа № 3. Определение содержания растворимого калия в почве методами бумажной и тонкослойной хроматографии.....</i>	<i>32</i>
<i>Лабораторная работа № 4. Определение ионов железа в пищевых продуктах.....</i>	<i>36</i>
<i>Лабораторная работа № 5. Пробоподготовка в ИК спектрометрии</i>	<i>39</i>
<i>Лабораторная работа № 6. Спектрофотометрическое определение содержания щелочей в воздухе рабочей зоны по МУ 5937-91</i>	<i>47</i>
<i>Лабораторная работа № 7. Спектрофотометрическое определение содержания аммиака в воздухе рабочей зоны по МУК № 1637-77</i>	<i>51</i>
<i>Лабораторная работа № 8. Ионметрический метод определения нитратов в растительных образцах</i>	<i>54</i>
<i>Лабораторная работа № 9. Подготовка пробы нефти для определения содержания хлорорганических соединений в нефти по ГОСТ Р 52247-2004</i>	<i>63</i>
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	67

ВВЕДЕНИЕ

Химический анализ состоит из ряда стадий, среди которых выделяют следующие основные стадии:

- постановка задачи;
- выбор метода анализа;
- пробоотбор;
- пробоподготовка;
- получение аналитического сигнала;
- обработка химического сигнала;
- выводы.

Каждая из перечисленных стадий играет важную роль в анализе и от каждой из них зависит правильность проведенного анализа. В данном практикуме будет подробно рассмотрена пробоподготовка и ее роль в химическом анализе.

Пробоподготовка – это одна из основных стадий химического анализа. Если пробоподготовка проведена неправильно, то дальнейшее определение состава пробы теряет всякий смысл. Поскольку ошибки, допущенные на стадии пробоподготовки, влекут за собой значительную погрешность в определении, то по возможности нужно стремиться обойтись без нее (если позволяет уровень аналитических приборов). Процесс пробоподготовки чаще всего бывает многоступенчатым и включает в себя высушивание образца (в некоторых случаях), разложение (переведение пробы в раствор), устранение влияния мешающих компонентов, концентрирование. В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода анализа могут использоваться различные комбинации этих приемов. Рассмотрим отдельно основные приемы пробоподготовки, использующиеся в химическом анализе, а также особенности пробоподготовки для методов хроматографии, спектрофотометрии, инфракрасной спектрометрии, спектральном анализе металлов.

В основу практикума легли книги «Основы аналитической химии» под ред. Ю.А. Золотова, «Контроль химических и биологических параметров окружающей среды» под ред. Исаева Л.К., А. Смита «Прикладная ИК спектроскопия», Л.А. Казицыной и Н.Б. Куплетской «Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии», Ю. Беккера «Спектроскопия», «Курс Газовой хроматографии» К.А. Гольберта и М.С. Вигдергауза, «Аналитическая хроматография» под ред. К.И. Сакодынского, «Руководство по современной тонкослойной хроматографии» под ред. О.Г. Ларионова и другие, а также опыт авторов по использованию приемов пробоподготовки в анализе объектов природного и техногенного происхождения.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРОБЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Большинство приемов, применяемых в пробоподготовке, универсальны и применимы для различных видов аналитических определений, однако при переходе от метода к методу, пробоподготовка также получает индивидуальные особенности. Поэтому следует выделять общие приемы пробоподготовки в химическом анализе и специфические приемы, присущие только для отдельных методов.

Высушивание

Анализируемый образец может содержать некоторое количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например, адсорбированная на поверхности твердого вещества, сорбированная щелями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок), окклюдируемая полостями минералов руд, горных пород. Такая вода присутствует в пробе как загрязнение из атмосферы или раствора, в котором формировалось анализируемое вещество. Это количество воды может меняться в зависимости от температуры и влажности среды, способа отбора и хранения пробы, приемов и степени измельчения пробы твердого вещества, времени и способа ее хранения и т.д. Например, уголь растительного и животного происхождения содержит до 20% (массовых) воды.

Анализируемый объект может также содержать химически связанную воду, (например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Часть химически связанной воды может теряться на стадии пробоотбора и хранения пробы. Для правильного установления состава образца и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образца, высушить его до постоянной массы,

либо определить содержание воды, и пересчитать результат анализа на постоянную массу.

Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при относительно высокой температуре (105-120°C). Высушивание также проводят в эксикаторах над водопоглощающими веществами (фосфорный ангидрид, хлорид кальция). Для высушивания образцов также используют микроволновое излучение, вакуумную сушку, что существенно сокращает время пробоподготовки. Содержание определяемого компонента рассчитывают исходя из навески высушенного при определенных условиях образца.

Переведение пробы в раствор. Разложение образцов

В большинстве методов анализа требуется предварительное переведение определяемого компонента в раствор. Чтобы правильно выбрать способ разложения пробы и переведения ее в раствор, следует учитывать некоторые факторы. Прежде всего обращают внимание на неорганическую или органическую природу матрицы объекта, химический состав образца, химические свойства определяемого компонента, учитывают цель и метод анализа. Способы разложения пробы делят на «сухие» и «мокрые». К «сухим» методам относят термическое разложение, сплавление, спекание. К «мокрым» – растворение анализируемой пробы в растворителях (в основном в кислотах и их смесях), либо в воде.

Выбрав способ разложения пробы, необходимо оценить источники всех возможных погрешностей на этой стадии анализа. Наиболее типичные ошибки обусловлены потерей летучих компонентов при использовании высоких температур, загрязнением из материалов посуды и для разложения пробы, наличием мешающих проведению анализа примесей в реактивах и растворителях, используемых при разложении образцов.

«Мокрый» способ разложения пробы предполагает тщательный выбор растворителя. Он должен растворять пробу быстро в достаточно мягких условиях и не мешать на следующих стадиях анализа. Наиболее распространенный и один из лучших растворителей – это вода. Вода используется как самостоятельный растворитель, так и в смеси с другими соединениями (например, с этанолом или с кислотами). В качестве растворителей используют ряд органических соединений, таких как спирты, кетоны, хлороформ, дихлорэтан и др. При «мокром» способе разложения пробы часто применяют различные кислоты и их смеси при нагревании – серная кислота, азотная, плавиковая, фосфорная, иногда к кислотам добавляют перекись водорода или органические оксикислоты. Кислоты легко удаляются из сферы реакции при обычном нагревании, однако, при их использовании может частично раствориться материал посуды, это является одним из источников загрязнения при растворении пробы. Другим источником являются примеси в самих кислотах. Поэтому при растворении пробы используют кислоты высокой степени очистки и подбирают посуду из стойких материалов.

«Сухой» способ разложения пробы используют тогда, когда «мокрый» не подходит, т.е. его результаты являются неудовлетворительными. «Сухой» способ применяется в анализе значительно реже, чем растворение в кислотах, т.к. возрастает величина и вероятность погрешностей. Высокая температура обработки образца влечет за собой высокие потери летучих компонентов и частичное разрушение материала посуды, следовательно, загрязнение пробы.

Вариантами «сухого» способа разложения пробы являются термическое разложение, сплавление, спекание.

Термическое разложение пробы происходит при нагревании и сопровождается переходом образца в газообразную фазу. При разложении анализируемого вещества образуются промежуточные и

конечные продукты, которые характеризуют состав и структуру исходного соединения и могут быть использованы для его качественного и количественного состава. Существует два способа термического разложения – пиролиз и сухое озоление.

Пиролиз – термическое разложение в отсутствие веществ, реагирующих с компонентами анализируемой смеси, процесс проводят в атмосфере инертного газа или в вакууме. Используется при анализе органических соединений, особенно полимеров.

Сухое озоление – термическое разложение в присутствии веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. Например, в качестве окислителя часто используют кислород. Простейший метод разложения проб с окислением – прокаливание на воздухе в открытых чашках или тиглях при 500-600°C. Такой способ используют при определении неорганических компонентов в составе органических материалов, например, примесей металлов в биомассах и пищевых продуктах.

Сплавление. Этот метод разложения пробы сухим путем чаще всего используют при анализе неорганических веществ. Тонко измельченный образец сплавляется с избытком реагента (плавня) до получения прозрачного перла. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах и проводят определение.

Спекание – нагревание пробы при высоких температурах с подходящим твердым реагентом. В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще, чем другими методами, способствует уменьшению загрязнений. Спекание обычно проводят со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция, цинка. Спекание используют при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

Устранение влияния мешающих компонентов

Довольно часто при выполнении химического анализа используемый метод определения интересующих нас компонентов не обеспечивает достоверных результатов без предварительного устранения влияния мешающих компонентов. Таким мешающим компонентом может выступать сама основа образца (матрица). В этих случаях используют два известных метода устранения влияния мешающих компонентов: маскирование либо, если маскирование затруднено, то концентрирование микрокомпонентов или их разделение. Рассмотрим оба варианта.

Маскирование – перевод мешающих компонентов в такую форму, в которой они уже не влияют на дальнейшее определение. Маскирование можно проводить непосредственно в анализируемой системе, причем мешающие компоненты остаются внутри системы, например, в том же растворе. При этом не происходит образования новой фазы. В этом и состоит основное преимущество маскирования перед разделением. Различают два вида маскирования: термодинамическое и (равновесное) и кинетическое (неравновесное). В этом варианте пробоподготовки применяют следующие маскирующие вещества: комплексоны, оксикислоты, полифосфаты, полиамины, глицерин, тиомочевина, а также их смеси. Кроме маскирования в анализе иногда используют демаскирование, т.е. перевод замаскированного вещества в форму, способную вступать в реакции, обычно ему свойственные.

Разделение и концентрирование

Разделение – процесс, в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – процесс, в результате которого повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

При разделении концентрации компонентов могут быть близки друг к другу, но могут и отличаться. Концентрирование проводят только в случае, если концентрации компонентов резко отличаются. Различают абсолютное и относительное концентрирование, а также групповое и индивидуальное разделение и концентрирование.

Приемы концентрирования в пробоподготовке

При определении микропримесей загрязнителей в объектах окружающей среды (ОС) проводят их предварительное концентрирование, используя процессы экстракции, сорбции и хемосорбции. Сорбционные методы концентрирования включают абсорбцию, адсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Абсорбция – сорбция в объем жидкости или твердого тела. *Адсорбция* – концентрирование вещества на поверхности адсорбента. *Хемосорбция* – это процесс разделения, основанный на образовании химической связи между адсорбентом и сорбатом (ионное взаимодействие, донорно-акцепторная связь или ковалентная связь).

Жидкостная экстракция

Экстракция – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями (обычно между водой и органическими растворителями). Определяемый компонент переходит из водной фазы в органическую. При этом может использоваться как один растворитель, так и смесь нескольких. Соединение (органический растворитель), которое извлекает из водной фазы определяемый компонент, называют экстрагентом. При выборе экстрагента пользуются справочными данными по коэффициентам распределения, по растворимости веществ в воде и органических растворителях. Есть целый перечень требований, которым должен соответствовать экстрагент:

1. Экстрагент должен отличаться незначительной растворимостью в воде.

2. Желательно, чтобы экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения.

3. Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора.

4. Экстрагент не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора.

5. Экстрагент должен быть чистым и легко регенерироваться.

Жидкостная экстракция реализуется в нескольких вариантах: однократная, многоступенчатая и непрерывная экстракция. Однократную и многоступенчатую экстракцию обычно проводят с использованием делительных воронок, непрерывную экстракцию чаще всего проводят в аппаратах Сокслета.

Твердофазная экстракция (ТФЭ)

Метод основан на разделении и одновременном концентрировании в результате сорбционных или ионообменных процессов, пригоден для извлечения из проб воды соединений как малой и средней полярности, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик выбранного сорбента). Метод ТФЭ является более экспрессным по сравнению с классическими методами разделения и концентрирования. В зависимости от объема и природы анализируемого вещества процесс ТФЭ проводят на картриджах (патрон, заполненный сорбентом), либо на мембранных дисках. Особое внимание при проведении концентрирования уделяют выбору адсорбентов. Применение высокоэффективных картриджей позволяет достичь полного выделения большого числа загрязнителей. После сорбции компонентов на адсорбенте, проводят десорбцию аналитов или за счет воздействия температуры (термодесорбция), или смывают аналиты с сорбента подходящим растворителем.

1.1. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИИ

Пробоподготовка в хроматографии определяется видом используемой хроматографии и состоянием анализируемого вещества. Для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) пробоподготовка чаще всего сводится к получению раствора аналита в подвижной жидкой фазе или ином растворителе. При этом широко используются методы концентрирования и выделения компонентов, включая жидкостную и твердофазную экстракцию.

В случае газовой хроматографии имеется больше вариантов подготовки пробы к анализу: экстракция, концентрирование и другие. Однако в газовой хроматографии применяется ряд специфических методов пробоподготовки, в первую очередь продувка с последующим улавливанием и парофазный анализ.

Продувка с последующим улавливанием

Метод продувки с последующим улавливанием позволяет проводить выделение и одновременное концентрирование определяемого микрокомпонента. Данный метод пробоподготовки используют в основном для анализа неполярных летучих соединений перед их хроматографическим определением.

Суть метода: продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливают на адсорбентах и (или) конденсируют в криогенной ловушке, в простейшем случае – трубке, охлаждаемой льдом или жидким азотом. Ловушка встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревателем, который обеспечивает десорбцию сконцентрированных примесей. Такое стриппинговое устройство легко монтируется на газовом хроматографе, позволяя совместить пробоподготовку с самим определением методом газовой хроматографии.

Парофазный анализ

Метод парофазного анализа применяют при определении летучих веществ в жидких и твердых образцах, он реализуется в двух вариантах: статический и динамический. В первом случае пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Когда установится равновесие между газовой и жидкой фазой, то анализ полученной газовой фазы проводят методом газовой хроматографии. Во втором случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с пробой инертным газом. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте или улавливают в криогенной ловушке и после десорбции хроматографируют. Динамический вариант более чувствительный: примеси определяются на уровне мкг/л, статический – на уровне мг/л.

В пробоподготовке также возможно проведение комбинированных вариантов экстракции, например, определение фенола в питьевой воде.

Отдельным видом пробоподготовки в хроматографии является **химическая дериватизация**.

В ряде случаев компоненты пробы не могут быть исследованы хроматографически без превращения их в производные. Данный процесс превращения компонентов пробы в производные с целью упрощения их хроматографического анализа и называется химической дериватизацией. Дериватизация пробы проводится:

- для повышения летучести компонентов, например, превращение карбоновых кислот в их метиловые эфиры;
- для стабилизации соединений, которые разрушаются при нагревании;
- для улучшения селективности компонентов;
- для фиксирования функциональных групп, например, кратных связей, и недопущения их изменения в процессе анализа;

- для повышения чувствительности детектора к анализам, например, для обнаружения углекислого или угарного газов с помощью пламенно-ионизационного детектора, их предварительно превращают в метан.

1.2. ПРОБОПОДГОТОВКА В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

В спектрофотометрии проводят анализ проб, растворенных в воде или иных растворителях, поэтому наиболее часто используются приемы разложения образцов и перевода пробы в раствор. В анализе многих загрязнителей широко используются методы концентрирования и выделения, в первую очередь жидкостная и твердофазная экстракция. Также значительную роль играют методы маскирования и демаскирования компонентов, так как метод спектрофотометрии не обладает высокой селективностью. Специфическим методом пробоподготовки, характерным только для спектрофотометрии является получение окрашенных соединений.

Получение окрашенных соединений

Несмотря на то, что некоторые ионы металлов, а также анионы имеют собственную окраску, интенсивность данной окраски зачастую оказывается очень низкой, что не позволяет проводить их спектрофотометрическое определение, особенно при низком содержании аналита. Именно поэтому перед спектрофотометрическим определением необходимо перевести аналит в окрашенное соединение с высокой интенсивностью окраски.

Для получения окрашенных соединений используют следующие приемы:

- изменение рН раствора и образование окрашенных соединений за счет появления хромофорных групп в молекуле аналита.

Данный способ применяется преимущественно в анализе различных красителей;

- изменение степени окисления определяемого элемента позволяет в ряде случаев значительно усилить окраску соединения, а также сместить максимум поглощения, что повышает селективность анализа;

- получение окрашенных комплексных соединений встречается чаще всего в определении концентрации ионов металлов. Для ряда металлов существует возможность получения нескольких окрашенных комплексных соединений, имеющих максимумы поглощения в различных областях спектра. Использование разных комплексов позволяет повысить селективность и точность анализа;

- взаимодействие с органическими реагентами для получения красителей наиболее сложный метод получения окрашенных соединений, так как в таких реакциях сложно добиться полного перехода аналита в определяемую форму, избегая при этом образования побочных продуктов.

Часто используют более сложные комбинированные приемы, в которых также присутствует концентрирование и разделение компонентов пробы.

1.3. ПРОБОПОДГОТОВКА В ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ

Выбор способа пробоподготовки в ИК спектроскопии определяется агрегатным состоянием и свойствами исследуемого вещества или материала. Современные приставки для ИК-Фурье спектрометров не требуют сложной пробоподготовки образцов, но для записи спектров пропускания требуется смешение пробы с бромидом калия, получение тонких пленок или растворов.

Запись спектров по методу прессования таблетки бромидом калия

Для пробоподготовки твердых кристаллических соединений часто их перетирают с бромидом калия и прессуют в таблетки.

Для записи ИК спектров следует использовать бромид калия марок «О.С.Ч.» или «ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ». При записи спектров данным методом необходимо смешать исследуемое вещество с бромидом калия в соотношении 1:200-1:500 в зависимости от того, насколько сильно вещество поглощает инфракрасное излучение. Полученные смеси следует перетереть с бромидом калия в течение 15-20 мин. Затем полученный порошок переносят в пресс-форму и прессуют с помощью ручного или гидравлического пресса.

Запись спектров в виде суспензий в вазелиновом масле

В тех случаях, когда твердое вещество нельзя запрессовать в таблетке с бромидом калия, вместо бромида калия следует использовать масла. Наиболее часто используются вазелиновое или перфторуглеродные масла.

Для записи спектра к небольшому количеству исследуемого вещества следует добавить подходящее масло и перетереть до образования однородной пасты. Эту пасту шпателем наносят на окно (диск) из бромида калия, закрывают еще одним окном, а затем помещают в спектрометр.

Запись спектров тонких пленок

Полимерные материалы плохо перетираются с бромидом калия или маслами, поэтому для их записи удобнее использовать метод тонких пленок. Этим методом можно получить спектры любых термопластичных (не сшитых) полимеров.

Для получения тонких пленок используется специальная пресс-форма, нижняя часть которой способна нагреваться и охлаждаться по заданной программе. На эту нижнюю часть помещают

кольцо из инертного материала известной толщины, а внутрь кольца пробу. При нагревании пробы и ее сжатии, кольцо заполняется аналитом, образуя пленку постоянной толщины. Именно такую пленку после охлаждения помещают в ИК спектрометр для записи спектров.

Запись спектров жидкостей на стеклах из бромида калия

Образцы жидкости для качественного анализа могут быть нанесены на окно (диск) из бромида калия, закрыты еще одним таким же окном (дискон) и в таком виде помещены в ИК спектрометр. Однако, для количественного анализа данный метод не подходит, так как невозможно проконтролировать толщину слоя жидкости между двумя окнами (дисками).

Следует избегать запись спектров жидкостей, способных растворять бромид калия: в первую очередь водных растворов и спиртов, так как эти жидкости могут повредить окна (диски) из бромида калия.

Запись спектров в жидкостных кюветах

Для проведения количественного анализа чаще всего используют именно этот метод пробоподготовки, так как жидкостные кюветы позволяют наилучшим образом воспроизвести толщину поглощающего слоя. Жидкостная кювета состоит из множества деталей, которые необходимо собирать строго в установленном порядке. При работе с такими кюветами следует соблюдать указанные правила:

1. Не рекомендуется для анализа использовать водные и спиртовые растворы, а также промывать ими кюветы после анализа, так как это приведет к повреждению окон из бромида калия;

2. Для заполнения и опорожнения кювет конструктивно предусмотрены два отвода. При сборке кюветы необходимо обеспечить соосность этих отводов и отверстий в прокладках и окне из бромида

калия, только в этом случае при заполнении и опорожнении кювет не возникнет проблем.

3. Перед записью новой пробы кювету следует промыть большим количеством растворителя, а затем исследуемого раствора. Однако, так как толщина кюветы мала, этого не всегда оказывается достаточно для очистки кюветы, поэтому в большинстве случаев при переходе от пробы к пробе кювету проще разобрать, очистить, а потом заново собрать.

4. Так как используемый растворитель также поглощает инфракрасное излучение, следует подбирать его таким образом, чтобы необходимые частоты анализа попадали в области прозрачности растворителя (участки на спектре, на которых растворитель поглощает не более 25% излучения).

Запись спектров газообразных веществ

ИК спектры газообразных веществ записывают в специальных газовых кюветах, которые бывают двух типов: кюветы с постоянной и кюветы с переменной длиной оптического пути.

Первые кюветы состоят из стеклянного цилиндра с отводами (кранами) для заполнения и опорожнения кювет, торцы которого закрыты окнами из бромида калия. Такие кюветы помещают в ИК спектрометр и излучение через одно окно поступает в кювету, проходит через исследуемый газ, а затем проходит через второе окно и попадает на детектор. В ИК спектрах, записанных с помощью кювет с постоянной длиной оптического пути, высокую интенсивность будут иметь частоты поглощения только основных компонентов газовой смеси.

Для записи спектров компонентов, содержащихся в небольших количествах, используют кюветы с переменной длиной оптического пути. В таких кюветах находится система зеркал, которая заставляет инфракрасное излучение, попавшее в кювету,

многократно проходить через исследуемый образец, прежде чем оно попадет на детектор. Каждый раз при прохождении ИК излучения через вещество, поглощается только небольшая часть этого излучения, однако, за счет многократного повторения поглощения интенсивность сигнала значительно увеличивается, поэтому такие кюветы используют даже для определения микропримесей.

1.4. ПРОБОПОДГОТОВКА В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Пробоподготовка в анализе металлов и сплавов осуществляется в соответствии с ГОСТ 7565-81. Следует указать, что отбор пробы и ее агрегатное состояние будет непосредственно влиять на выбор метода пробоподготовки.

Для определения химического состава жидкого чугуна от каждого выпуска из печи при равномерной струе из желоба отбирают три пробы: в начале, в середине и в конце выпуска. Из каждого ковша при сливе металла отбирают три пробы: после слива около 1/4, 1/2 и 3/4 ковша. Пробу отбирают ложкой или пробницей погружением в жидкий металл или под струей металла. Масса пробы для химического анализа должна быть 0,1-1 кг, для спектрального анализа – не менее 0,05 кг.

Металл заливают в изложницу. При заливке не допускается недолив, перелив, разбрызгивание и расплескивание металла, прерыв струи. Проба в изложнице должна застывать спокойно. После охлаждения пробу извлекают из формы, маркируют номером печи, выпуска и ковша (при разливке чугуна в чушки).

Проба должна быть без раковин, трещин, спаев и шлаковых включений. Пробу для химического анализа допускается отжигать.

Поверхность пробы в местах отбора стружки или кусков тщательно очищают от песка, окислов и литейной корки. Пробу для спектрального анализа затачивают на плоскость. На обработанной поверхности не допускаются видимые невооруженным глазом раковины, трещины, шлаковые включения и цвета побежалости.

Для отбора пробы в виде стружки применяют сверла с углом режущих кромок 120° из быстрорежущей стали или из твердого сплава диаметром 10-20 мм. Стружку отбирают сверлением с небольшой скоростью в средней части пробы, не допуская образования пыли. Сверление проводят без охлаждения сверла. Стружка должна быть толщиной не более 0,4 мм.

Пробу чугуна, который не поддается сверлению, разбивают и отделяют мелкие куски от поверхности скола. От каждой пробы отбирают одинаковую массу чугуна.

Пробы в виде куска или стружки измельчают до величины зерна не более 0,2 мм, после чего объединяют, усредняют и квартованием сокращают до массы не менее 20 г.

Поверхность чушек в местах отбора пробы тщательно очищают от песка, шлака и литейной корки. Пробу в виде стружки отбирают от боковой поверхности под прямым углом к длинной оси чушки. Стружку, полученную после сверления на глубину 4-6 мм, отбрасывают, заканчивают сверление на таком же расстоянии от противоположной стороны чушки. Для анализа используют стружку, собранную после сверления на глубину более 4-6 мм.

Для определения химического состава плавки сталей и сплавов открытой выплавки от каждого ковша отбирают одну-три пробы. Две пробы отбирают после разливки примерно половины металла ковша. Одну пробу отбирают, если есть возможность использовать оставшийся металл пробы для повторного анализа. Вторую пробу

отбирают для повторного анализа. Три пробы отбирают после слива 1/4, 1/2 и 3/4 ковша.

При отливке слитков, состоящих из одной и более плавков, пробы отбирают в начале или конце разливки каждого ковша. При разливке плавков небольшой массы в один сифон пробу отбирают в начале или конце разливки. При разливке плавков небольшой массы под вакуумом или в защитной атмосфере отбирают одну пробу в начале или конце разливки.

Для определения химического состава плавков сталей и сплавов с установок непрерывной или полунепрерывной разливки отбирают одну пробу в середине разливки каждого ковша. Допускается отбирать пробу от заготовки, отлитой в середине разливки каждого ковша. На установках, не оборудованных промежуточным ковшом, допускается отбирать пробу в конце разливки. На установках, имеющих внепечное вакуумирование, допускается отбирать пробу из кристаллизатора.

Химический состав сталей и сплавов электрошлакового, вакуумно-дугового, плазменно-дугового и электронно-лучевого переплава устанавливается по пробе, взятой из ковша исходной плавки, за исключением элементов, содержание которых меняется при переплаве и которые установлены нормативно-технической документацией на конкретную продукцию.

Для определения химического состава стали и сплавов вакуумно-индукционной выплавки, а также стали электрошлакового, вакуумно-дугового, электронно-лучевого и плазменно-дугового переплавов по элементам, содержание которых меняется при переплаве и которые установлены нормативно-технической документацией на конкретную продукцию, пробы отбирают от слитков, перекристаллизованного металла или от готового проката.

Допускается для определения химического состава стали и сплавов, выплавленных в вакуумных индукционных печах, отбирать пробу металла из тигля печи перед началом разливки.

При электрошлаковом переплаве электродов из двух исходных плавок методом парной комплектации химический состав стали и сплавов электрошлакового переплава устанавливают как среднеарифметическое результатов определения элементов в пробе исходных плавок.

Пробу отбирают нагретой ложкой, наполняемой под струей, или пробницей, погружаемой в жидкий металл. Допускается заливать металл в изложницу дросселированной струей непосредственно из ковша.

Для труднообрабатываемых сталей и сплавов разрешается отбор проб гранулированием или в виде скрапины.

При разливке металла в изложницу не допускается недолив и перелив, расплескивание и разбрызгивание металла, прерыв струи.

Металл в изложнице должен застывать спокойно. Для раскисления неуспокоенной стали к пробе добавляют алюминий чистотой не менее 99% из расчета его массовой доли в пробе не более 0,2%. При определении алюминия применяют силикокальций, ферросилиций, ферромарганец и другие раскислители, не содержащие алюминий.

Охлажденные пробы металла освобождают из изложниц. Допускается охлаждать пробы обдувом сжатым или вентиляторным воздухом, а также в воде. Температура пробы перед погружением в воду не должна превышать 500°C.

Пробу маркируют номером плавки, ковша и порядковым номером пробы. Высота цифр для клейма должна быть 5-10 мм. Допускается применять другие методы маркировки проб, обеспечивающие ее четкость и сохранность.

Проба должна быть плотной, без трещин, раковин, видимых шлаковых включений. На поверхности пробы не допускаются заусенцы, плены, пояса от перерыва струи при разливке, наплавы в верхней части пробы.

Поверхность металла в местах отбора пробы в виде стружки очищают от шлака, механических загрязнений, окалины.

Пробу в виде стружки стали отбирают фрезерованием, обточкой, строганием всего поперечного сечения пробы или сверлением середины одной из боковых поверхностей на глубину до продольной оси пробы. Пробу отбирают без смазки. Допускается для охлаждения применять дистиллированную воду. Поверхность стружки не должна иметь цветов побежалости.

Короткую стружку толщиной не более 0,4 мм тщательно перемешивают. Подготовленную пробу помещают в закрывающуюся емкость. Масса пробы должна быть 20-100 г.

Для спектрального анализа отрезают нижнюю часть пробы на расстоянии $1/3$ высоты. Допускается использовать неразрезанные пробы. С нижней части пробы стачивают слой толщиной 1,5-2,0 мм, а у проб, взятых разовым пробоотборным устройством, с одной из плоскостей пробы снимают слой 0,5-1,0 мм.

На обработанной поверхности пробы не допускаются видимые невооруженным глазом раковины, шлаковые включения, а также дефекты механической обработки, трещины и цвета побежалости.

Химический состав плавки стали и сплавов, при необходимости, определяют по пробе, отобранной от слитков, непрерывнолитых заготовок, ковального металла или проката. Отбор проб проводят от слитка или непрерывнолитой заготовки, соответствующих середине плавки, сверлением или вырезкой куска металла из средней части слитка на глубину 50-70 мм.

Для определения химического состава стали и сплавов открытой выплавки отбирают не менее трех единиц проката. От отобранной единицы проката или кованого металла отбирают одну пробу.

Для определения химического состава металла вакуумно-индукционной плавки пробу отбирают от одного или нескольких слитков, передельных заготовок, единиц готового проката; для металла, вакуумно-дугового и электрошлакового переплавов – от слитков, передельных заготовок или единиц готового проката, полученных из металла одной исходной плавки переплавом по одному и тому же режиму.

Подготовку стружки проводят теми же методами и при тех же условиях, что и для образцов, предназначенных для анализа химическими методами.

Примерно 10 г мелкой стружки правильной формы помещают внутрь металлического кольца с внутренним диаметром около 25 мм. Это кольцо укладывают на твердое стальное основание с абсолютно плоской хорошо отшлифованной верхней поверхностью. Пресс с плунжером, который свободно входит в кольцо с незначительным трением, создает сжимающее усилие, равное, по крайней мере, 1800 МПа.

Затем поверхность спрессованных в одно целое образца с кольцом обрабатывают. После этого проводят анализ образца физическими методами.

Качество поверхности анализируемого образца в определенной степени зависит от формы и размеров стружки. Не следует использовать слишком мелкую стружку, которая может просеиваться через сито с отверстиями диаметром менее 0,80 мм.

Градуировочные кривые аналитического прибора вычерчивают по результатам анализа прессованных образцов.

Стружка, твердые образцы или небольшие кусочки стали могут переплавляться в среде инертных газов в специальных плавильных аппаратах, таких как высокочастотная или аргонодуговая печь, для придания им формы, удобной для проведения спектрального анализа.

При этом важно, чтобы фиксировались любые количественные химические изменения переплавляемого материала, и чтобы они не оказывали существенного влияния на результаты испытаний.

Отобранные и подготовленные таким образом пробы подвергаются дополнительной обработке в зависимости от используемого метода анализа. Пробоподготовка чаще всего включает стадии растворения пробы в смеси кислот, маскирования мешающих компонентов и другие.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Отбор и получение представительной пробы почвы для анализа

Цель работы:

- освоение отбора проб почвы методами «горизонтов» и «конверта»
- получение генеральной пробы
- освоение процесса получения анализируемой пробы

Оборудование:

- шпатель лабораторный
- совок лабораторный
- сито лабораторное
- емкости для проб почвы

Ход работы:

Выбирают участок земли без растительности размером 1 кв.м. Очерчивают прямоугольник. Намечают места отбора проб по углам этого прямоугольника и в середине него (на пересечении диагоналей). Из каждой точки отбирают почву с разных «горизонтов», глубина 0-5 см, 5-10см, 10-15 см. Вес каждой отобранной пробы составляет не менее 100 гр. Таким образом, получается 15 проб. Объединяют все пробы в одной емкости и перемешивают между собой, – получается генеральная проба весом ~1,5 кг. В генеральной пробе почвы обязательно должны быть представлены частицы разного размера, чтобы полнее отразить состав всего объекта.

Далее, в условиях лаборатории проводят гомогенизацию пробы. Гомогенизация включает в себя процессы дробления и просеивания. Если в пробе почвы содержатся куски крупного размера, то их разбивают (дробят) в мельнице, а более мелкие куски измельчают в фарфоровой ступке пестиком из того же материала. В процессе измельчения периодически делят крупные и мелкие частицы, просеивая почву через лабораторное сито с размером ячейки 0,5 см. Путем многократного просеивания и отбрасывания кусков большего размера получают лабораторную пробу. После этого переходят к этапу усреднения и сокращения размеров пробы, для этого применяют метод квартования. Из лабораторной пробы получают пробу анализируемую – 10 гр.

Метод квартования. Часть лабораторной пробы помещают на чистый лист бумаги и разравнивают шпателем. Проводят стеклянной палочкой «крест на крест», разделяя всю поверхность пробы на четыре равных сектора. Противоположные сектора почвы соединяют, остальные два отбрасывают. Повторяют процедуру несколько раз до получения аналитической пробы, массой 10 гр.

Задание по лабораторной работе:

1. Проведите отбор пробы почвы с выбранного участка, площадью 1 кв. м (15 проб, масса каждой не менее 100 г).
2. Получите генеральную пробу из отдельных проб почвы.
3. Проведите гомогенизацию пробы.
4. Проведите усреднение и сокращение пробы методом квартования.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Назовите основные правила отбора гетерогенных проб.
2. Как выбирают места отбора проб на выбранном участке почвы?

3. Что называется генеральной пробой?
4. Для чего проводится гомогенизация пробы?
5. Что называется лабораторной пробой?
6. Что называется арбитражной пробой и в каких случаях ее отбирают?
7. В чем заключается сущность метода квартования?
8. Что называют аналитической пробой?
9. Какое количество анализируемой почвы может содержаться в генеральной, средней, лабораторной и арбитражной пробах?

Лабораторная работа № 2

Определение обменной кислотности почвы

Кислотность почвы влияет на рост и развитие растений, а также на существование полезных микроорганизмов, участвующих в различных биохимических процессах в почве. По кислотности почвы делят на: сильнокислые – $pH=6-7$, кислые – $pH=7-8$, сильнощелочные – $pH=8-9$

Обменная кислотность характеризует количество поглощенных почвой ионов водорода, способных вытеснять в почвенный раствор при взаимодействии с нейтральными солями.

Цель работы:

- провести пробоподготовку почвы
- определить обменную кислотность образца почвы

Реактивы и оборудование:

- технические весы
- Колба емкостью 200 мл
- цилиндр емкостью 100 мл
- пипетка емкостью 5 мл
- пробирка
- раствор хлорида калия, 7,5%
- универсальный индикатор

Ход работы:

На технических весах взвешивают 20 г заранее подготовленной почвы. Навеску почвы вносят в колбу на 200 мл и приливают 50 мл 7,5% раствора хлорида калия. Колбу с почвой и водой взбалтывают

и оставляют отстаиваться на 5 мин. Затем осторожно, чтобы не замутить смесь, отбирают пипеткой 5 мл прозрачного раствора и переносят его в пробирку. Погружают в пробирку индикаторную бумагу или вносят универсальный индикатор. Затем, определяют рН полученного раствора, сравнивая окраску с цветной шкалой.

Задание по лабораторной работе:

1. Проведите отбор пробы почвы (лучше всего использовать почву, подготовленную по методике из лабораторной работы № 1).
2. Определите кислотность почвы.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Для каких целей проводят определение кислотности почвы?
2. Какие основные компоненты почвы влияют на ее кислотность?
3. Какую роль играет хлорид калия при подготовке пробы почвы к анализу?
4. Какие способы (индикаторные и безиндикаторные) можно использовать для определения кислотности почвы?
5. Какие выводы можно сделать из полученных результатов кислотности почвы.

Лабораторная работа № 3

Определение содержания растворимого калия в почве методами бумажной и тонкослойной хроматографии

Калий – один из важнейших микроэлементов, необходимых для нормального развития и роста растений, его содержание в почве немного выше, чем содержание фосфора и азота. Калий в почве находится как в виде простых солей (нитратов, карбонатов и т.д.), так и в виде калия, поглощенного коллоидными частицами почвы. Основным источником калия для растений является поглощенный калий. Вытеснение обменного калия может быть осуществлено при помощи обработки почвы раствором солей хлорида натрия, сульфата натрия или ацетата натрия.

Цель работы:

Определить содержание растворимого калия в почве методами бумажной хроматографии (БХ) и методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Ход работы:

1. Пробоподготовка

50 г воздушно-сухой почвы измельчают в ступке, просеивают через сито с размером ячейки 1 мм. Подготовленную почву вносят в колбу, добавляют 100 мл 1н раствора хлорида натрия и встряхивают в течение 5 минут для вытеснения обменного калия из почвы. Полученную вытяжку отфильтровывают через складчатый фильтр. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до объема 3 мл. Половину объема фильтрата оставляют для определения растворенного калия в почве методом ТСХ. Другую часть используют для определения калия в почве методом БХ.

2. Выполнение определения методом БХ

Реактивы и оборудование:

- сито лабораторное
- плоскодонная колба
- воронка
- фарфоровая чашка
- фильтр бумажный
- капилляр
- пульверизатор
- хлорид калия 0,1%-ный раствор
- кобальтинитрит натрия 2%-ный раствор

На стартовую линию полоски хроматографической бумаги капилляром наносят пробу анализируемого фильтрата (вытяжка из почвы), объем пробы 2-3 мл. На расстоянии 2,5-3 см наносят пробу 0,1% раствора хлорида калия (стандартное вещество). Для большего концентрирования ионов калия исследуемую пробу наносят в то же место несколько раз, предварительно просушив пятно, нанесенное ранее.

Погружают бумагу в хроматографическую камеру с подвижной фазой – водой, накрывают камеру стеклом и оставляют для хроматографирования на 30 минут. После этого извлекают хроматографическую полосу и опрыскивают из пульверизатора 2%-ным раствором кобальтинитрита натрия. После взаимодействия с реагентом проявляется пятно желтого цвета. Далее определяют величину хроматографической подвижности ионов калия. Расчет проводят по формуле:

$$R_f = \frac{l_0}{L},$$

где l_0 – расстояние от стартовой линии до центра хроматографической зоны (пятна), мм;

L – расстояние, пройденное подвижной фазой от стартовой линии, мм.

3. Выполнение определения методом ТСХ

Реактивы и оборудование:

- силифоловая пластина
- смесь растворителей ацетон-аммиак 25% (10:1)
- хлорид калия 0,1%-ный раствор
- кобальтинитрит натрия 1%-ный раствор

Для определения растворимого калия в почве методом ТСХ используют фильтрат, приготовленный для предыдущего эксперимента.

Подготовка пластины:

Для удаления ионов калия, содержащихся в слое силикагеля на силифоловой пластине, пластину погружают в камеру с подвижной фазой ацетон-аммиак 25%-ный р-р в соотношении 10:1. Оставляют пластину в закрытой стеклом хроматографической камере. После прохождения подвижной фазы по всей пластине, ее извлекают из камеры и оставляют на воздухе для удаления растворителей.

На сухой пластине карандашом отмечают стартовую линию и наносят на нее капилляром пробу исследуемого фильтрата почвы и на расстоянии 2-3 см пробу стандартного вещества – 0,1%-ного раствора хлорида калия. Объем пробы в обоих случаях – 0,05 мл. Помещают пластину с нанесенными пробами в хроматографическую камеру с подвижной фазой – вода и накрывают камеру стеклом. Время хроматографирования – 20 мин. Через 20 мин извлекают пластину из камеры, слегка подсушивают на воздухе. Для обнаружения

ионов калия пластину опрыскивают из пульверизатора 1%-ным раствором кобальтинитрата натрия. На пластине проявляется желтое пятно – осадок ионов калия с реагентом. Расчет хроматографической подвижности R_f ионов калия производят по формуле, приведенной выше.

Задание по лабораторной работе:

1. Подготовьте пробу почвы для анализа.
2. Определите наличие ионов калия в почве методом восходящей бумажной хроматографии.
3. Определите наличие ионов калия в почве методом восходящей тонкослойной хроматографии.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. В какой форме калий содержится в почве?
2. В виде каких соединений калий вносят в почву?
3. Какую роль играет хлорид натрия на стадии пробоподготовки?
4. В чем заключается сущность метода бумажной хроматографии?
5. В чем заключается сущность метода тонкослойной хроматографии?
6. Что такое R_f и для чего эта величина используется?
7. Каким образом насыщают камеру парами подвижной жидкой фазы? Для чего это делается?
8. Каким образом визуализируют результаты хроматографического анализа?
9. Какими еще методами можно определять содержание ионов калия в почве?

Лабораторная работа № 4

Определение ионов железа в пищевых продуктах

Цель работы:

- определить содержание ионов Fe^{3+} в пищевых продуктах

Реактивы и оборудование:

- Анализируемые продукты – мед, яблоко, гречневая крупа, шоколад, молоко
- раствор хлорида железа (III) 1,5%-ный р-р
- смесь растворителей этанол: HCL в соотношении 1:4
- проявитель гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10%-ный р-р
- капилляр
- хроматографическая бумага

Ход работы:

Пробоподготовка

1. Мед и шоколад берут на кончике ножа и растворяют в 2 мл дистиллированной воды. Анализируют полученный раствор.

2. Гречневая крупа. Берут 1 чайную ложку гречневой крупы и растирают в фарфоровой ступке, затем добавляют 10 мл воды и кипятят ~ 2-3 мин. Далее, фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат упаривают до $V=2$ мл.

3. Молоко – 50 мл молока упаривают до объема 5-10 мл в фарфоровой чашке.

4. Яблоко – удаляют сердцевину, мякоть яблока (1/4 часть целого плода) натирают на пластиковой мелкой терке (до состояния «пюре») ~20-30 г.

Переносят пюре в марлю, сложенную в несколько слоев и отжимают сок. Далее работают с пробой сока.

Подготовка к хроматографированию

Готовят полоску хроматографической бумаги размером 6*10 см, отмечают карандашом линию старта на расстоянии 2 см от нижнего края полосы. На стартовую линию наносят капилляром в качестве «свидетеля» 1,5%-ный раствор хлорида железа (III) так, чтобы диаметр пятна был не более 5 мм. На эту же стартовую линию на расстоянии 2-3 см наносят другим капилляром сок или раствор исследуемого продукта так, чтобы диаметр пятна был также не больше 5 мм. Для большего концентрирования ионов железа исследуемую пробу наносят в то же место несколько раз, предварительно просушив пятно, нанесенное ранее.

Получение хроматограммы

Опускают хроматографическую бумагу с нанесенными пробами в камеру со смесью растворителей, состоящей из этанола и разбавленной вдвое соляной кислоты в соотношении 1:4. Бумагу оставляют в хроматографической камере с закрытой крышкой на 1 час.

Проявление хроматограммы

Готовую хроматограмму извлекают из камеры. Ионы железа обнаруживают, опрыскивая из пульверизатора полоску бумаги 10%-ным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Появляется синее окрашивание – образование берлинской лазури.

В заключении делается вывод о наличии ионов Fe^{3+} в исследуемых продуктах.

Задание по лабораторной работе:

1. Выберите один из предложенных объектов анализа и проведите его пробоподготовку.

2. Получите и сравните хроматограммы стандарта и экстракта из растительного сырья.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Чем обусловлены различия в пробоподготовки меда, шоколада, гречневой крупы, молока, яблок?

2. В чем заключается сущность метода бумажной хроматографии?

3. Каким образом можно увеличить количество железа на стадии пробоподготовки или нанесения проб на бумагу?

4. Можно ли по полученным хроматограммам сделать вывод о количественном содержании железа в продуктах питания? Как следует изменить методику, чтобы можно было провести количественное определение?

5. Предложите альтернативные способы обнаружения ионов железа на хроматографической бумаге.

6. Возможно ли данным методом обнаружение двухвалентного железа? Какие изменения в методике необходимы для такого анализа?

Лабораторная работа № 5

Пробоподготовка в ИК спектроскопии

Цель работы:

- изучить основные методы пробоподготовки, используемые в ИК спектроскопии

Реагенты и оборудование:

1. ИК спектрометр SPECTRUM 100 (PerkinElmer, США) или аналог.
2. Приставка нарушенного полного внутреннего отражения фирмы PIKETechnologies, (НПВО) или аналог.
3. Приставка диффузного отражения фирмы PerkinElmer, США, (ПДО) или аналог.
4. Агатовая ступка с пестиком.
5. Пресс-формы для таблеток.
6. Ручной или гидравлический пресс.
7. Стекла (диски) из бромида калия.
8. Кюветы для приставки диффузионного отражения.
9. Абразивные диски для приставки диффузного отражения.
10. Абразивные стержни для приставки диффузного отражения.
10. Бромид калия, прокаленный, чда или осч.
11. Бензойная кислота.
12. Вазелиновое масло.
13. Полимерная пленка (полиэтилен, полипропилен и др.).
14. Полимер в гранулах (полиэтилен, полипропилен и др.).
15. Безводные органические растворители (четырёххлористый углерод, хлороформ и др.).
16. Шпатель.

17. Спирт для промывки оборудования.
18. Петролейный эфир для промывки оборудования.
19. Пинцет.
20. Вата.
21. Автоматические пипетки различного объема.

Ход работы:

1. Перед записью спектров новым способом необходимо записать нулевую линию, а лишь затем приступить к записи спектра образцов.

2. Обратите внимание на способы очистки оборудования от остатков проб. Неправильная очистка оборудования может стать причиной порчи ИК спектрометра.

1. Спектрометрия пропускания

1.1. Запись спектров в таблетке из бромида калия

Небольшое количество (1-2 кристаллика, 0,1-0,2 мг) исследуемого вещества помещают в агатовую ступку, добавляют бромид калия в соотношении 1:200-1:500. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородного тонкодисперсного порошка (визуально определяется по появлению глянцевого блеска при растирании). Затем помещают перетертую пробу в пресс-форму, прессуют таблетку с помощью ручного или гидравлического пресса. Полученную таблетку помещают в держатель ИК спектрометра и записывают спектр.

После записи спектра таблетку разбивают, а пресс-формы и ступку с пестиком протирают от остатков пробы спиртом.

1.2. Запись спектров соединений, перетертых с вазелиновым маслом

Перед началом работы записывают спектр используемого вазелинового масла. Для этого небольшое количество вазелинового

масла шпателем наносят на стекло (диск) из бромида калия и зажимают таким же стеклом. Стекла закрепляют в держателе ИК спектрометра и записывают спектр.

При записи спектра исследуемого вещества, небольшое количество ее (1-2 кристаллика, 0,1-0,2 мг) помещают в агатовую ступку, добавляют вазелиновое масло в соотношении 1:200 –1:400. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородной массы. Затем небольшое количество полученной смеси шпателем наносят на стекло (диск) из бромида калия и зажимают таким же стеклом. Стекла закрепляют в держателе ИК спектрометра и записывают спектр.

После записи спектров со стекол (дисков) из бромида калия сухим тампоном удаляют вазелиновое масло, а затем тампоном, смоченном в безводном петролейном эфире, протирают от остатков пробы. Использовать спирт для протирки стекол или другие органические растворители не рекомендуется, так как они могут вызвать потемнение стекол (дисков) из бромида калия.

1.3. Запись спектров тонких пленок полимеров

Вариант 1. От исследуемого образца пленки отрезают небольшой кусочек (обычно 3×3 или 4×4 см), зажимают в держателе спектрометра и записывают спектр.

Вариант 2. Гранулу полимерного материала помещают на предметное стекло, осторожно нагревают над плиткой, а затем раздавливают вторым стеклом для получения тонкой пленки. Осторожно снимают полученную пленку со стекла, помещают в держатель ИК спектрометра и записывают спектр.

1.4. Запись спектров жидкостей и растворов на стеклах из бромида калия

При необходимости получения спектров вязких соединений применяют метод записи спектров на стеклах (дисках) из бромида калия.

В качестве исследуемого образца хорошо подходит любое индустриальное масло. Сначала берут два стекла (диска) из бромида калия, складывают их вместе, зажимают в держателе ИК спектрометра и записывают спектр дисков. Затем на один из дисков помещают одну каплю исследуемого вещества, зажимают вторым стеклом и помещают в держатель ИК спектрометра. Записывают спектр. Из спектра пробы при необходимости можно вычистить спектр стекол.

Для удаления исследуемых соединений со стекол используют сухой ватный тампон. Очистку стекол от загрязнителей проводят безводным петролевым эфиром.

1.5. Запись спектров жидкостей и растворов в жидкостных кюветах

При проведении количественного анализа чаще всего используют спектры растворов, записанные в специальных жидкостных кюветах. Для этого собирают жидкостную кювету, предварительно выбрав соответствующую толщину оптического пути. Кювету заполняют безводным растворителем и записывают ИК спектр. Затем удаляют растворитель из кюветы, разбирают ее и просушивают (при необходимости можно очистить детали кюветы петролевым эфиром). Собирают заново кювету, заполняют ее анализируемым раствором и записывают ИК спектр. После записи спектра из кюветы удаляют исследуемый раствор, разбирают кювету, очищают ее части с помощью петролевого эфира и просушивают.

1.6. Запись спектров паров и газов

Для записи паров и газообразных соединений используют специальные газовые кюветы. Такие кюветы заполняют исследуемым газом или парами вещества, помещают в ИК спектрометр и записывают спектр.

Для очистки газовых кювет, через них пропускают инертный, высушенный газ (азот или воздух).

2. Запись спектров с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения

Запись спектров сыпучих образцов

Небольшое количество порошка или кристаллик исследуемого соединения помещают на кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения, прижимают к кристаллу с помощью специального зажима и записывают спектр.

Очистку кристалла приставки нарушенного полного внутреннего отражения рекомендуется проводить безводными ацетоном или изопропанолом.

Запись спектров пленок

Пленку исследуемого полимера помещают на кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения, прижимают к кристаллу с помощью специального зажима и записывают спектр.

Очистку кристалла приставки нарушенного полного внутреннего отражения рекомендуется проводить ацетоном или изопропанолом.

Запись спектров жидкостей

При записи ИК спектров жидких образцов используют специальную воронку, которая крепится с помощью накидной гайки. Исследуемую жидкость помещают в углубление воронки, закрывают крышкой, чтобы избежать ее испарения, и записывают спектр.

После записи спектра исследуемую жидкость убирают с помощью сухого ватного тампона, затем воронку и кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения очищают безводным ацетоном или изопропанолом.

3. Запись спектров с использованием приставки Диффузного отражения

Запись спектров твердых образцов

Для записи спектров твердых или сыпучих образцов, их перетирают с бромидом калия. Небольшое количество (1-2 кристаллика,

0,1-0,2 мг) исследуемого соединения помещают в агатовую ступку, добавляют бромид калия в соотношении 1:200-1:500. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородного тонкодисперсного порошка (визуально определяется по появлению глянцевого блеска при растирании). Затем помещают перетертую пробу в кювету приставки и записывают спектр относительно кюветы, содержащей перетертый бромид калия. Очистку кювет после записи спектров можно проводить спиртом.

Запись спектров с использованием абразивных дисков

С поверхности исследуемого образца с помощью абразивного круга счищают небольшое количество вещества. Абразивный круг помещают в держатель приставки диффузионного отражения и записывают спектр относительно такого же абразивного круга, не содержащего посторонних веществ. Абразивные круги после использования не регенерируют.

Запись спектров с использованием абразивных стержней

С поверхности исследуемого образца с помощью абразивного стержня счищают небольшое количество вещества. Абразивный стержень помещают в держатель приставки диффузионного отражения и записывают спектр относительно такого же абразивного стержня, не содержащего посторонних веществ. Абразивные стержни после использования не регенерируют.

Задание по лабораторной работе:

1. Запишите спектры бензойной кислоты в таблетке с бромидом калия, вазелиновом масле, растворе, на приставках диффузного отражения и нарушенного полного внутреннего отражения. Сравните спектры между собой и выявите отличия, обусловленные особенностями пробоподготовки.

2. Запишите спектры полимерной пленки или гранул полимера с использованием держателя пленок, в растворе, на приставке нарушенного полного внутреннего отражения. Сравните спектры между собой и выявите отличия, обусловленные особенностями пробоподготовки.

3. Запишите спектры выбранного растворителя на стеклах из бромида калия, в жидкостной и газовой кюветках, на приставке нарушенного полного внутреннего отражения. Сравните спектры между собой и выявите отличия, обусловленные особенностями пробоподготовки.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Опишите принцип работы ИК-Фурье спектрометра.
2. Спектры каких соединений могут быть получены в ИК-Фурье спектрометрии.
3. Чем отличаются термины «ИК спектроскопия» и «ИК спектрометрия»?
4. Почему для получения таблетки используют бромид калия?
5. Почему для получения таблетки требуется длительное растирание пробы?
6. Каким образом проводят очистку оборудования после записи спектра с бромидом калия?
7. Почему спектры в вазелиновом масле почти не используются для количественного анализа?
8. В чем преимущества и недостатки метода записи спектров в вазелиновом масле перед методом прессования таблеток с бромидом калия?
9. Каким образом проводят очистку оборудования после записи спектра с вазелиновым маслом?
10. Для каких полимерных материалов возможно записать спектр тонкой пленки?
11. В чем особенности записи спектров жидкости на дисках из бромида калия? Почему данный способ не используют для записи спектров в количественном анализе?

12. Опишите порядок сборки/разборки жидкостных кювет.
13. Каким образом можно снизить влияние растворителя на результаты количественного анализа при записи спектров в жидкостных кюветах?
14. Опишите принцип работы приставки нарушенного полного внутреннего отражения.
15. Для чего перед записью каждого спектра на приставке нарушенного полного внутреннего отражения необходимо записывать нулевую (базовую) линию?
16. Каким образом можно улучшить качество спектров сыпучих веществ и пленок при записи их на приставке нарушенного внутреннего отражения?
17. Опишите принцип работы приставки диффузного отражения?
18. Чем отличаются спектры, записанные в таблетке из бромида калия и на приставке диффузного отражения при использовании бромида калия?
19. Какие варианты пробоподготовки можно считать наиболее удобными для записи спектров сыпучих веществ, полимеров, жидкостей, газов?
20. Чем отличается пробоподготовка для качественного и количественного анализа методом ИК-Фурье спектроскопии?

Лабораторная работа № 6

Спектрофотометрическое определение содержания щелочей в воздухе рабочей зоны по МУ 5937-91

Цель работы:

- изучить отбор проб воздуха на бумажные фильтры типа АФА-ВП-10

Реагенты и оборудование:

Гидроксид натрия, х. ч.

Фиксанал соляной кислоты

Фенолфталеин 1% р-р в спирте

Дистиллированная вода без углекислого газа

Бромтимоловый синий

Бромфеноловый синий

Фильтры АФА-ВП-10

Аспирирующее устройство

Колориметрические пробирки

КФК-2 или КФК-3

Набор кювет для спектрофотометрии

Ход работы:

Для определения щелочи готовят 50%-ный раствор гидроксида натрия в воде, оставляют его на сутки для осаждения карбоната натрия. Из 50%-ного раствора готовят раствор с концентрацией 0,1 н раствор и устанавливают его титр путем титрования стандартного 0,1 н раствора соляной кислоты с фенолфталеином.

Стандартный раствор гидроксида натрия с концентрацией 20 мкг/мл готовят из 0,1 н раствора постепенно разбавляя его дистиллированной водой, лишенной CO_2 .

Смешанный индикатор готовят растворением 15,0 мг бромти-молового синего и 15,0 мг бромфенолового синего в 96%-ном этиловом спирте в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Воздух, объемом 20 л, пропускают с объемной скоростью 5 л/мин 4 мин через сдвоенный фильтр АФА-ВП-10.

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы согласно таблице 1.

Таблица 1. Приготовление градуировочных растворов для определения щелочей в воздухе рабочей зоны

№ п/п	Стандартный раствор (20 мкг/мл), мл	Вода дистиллированная, мл	Содержание NaOH в градуировочном растворе, мкг
1	0	5,0	0
2	0,1	4,90	2,0
3	0,25	4,75	5,0
4	0,50	4,50	10,0
5	0,75	4,25	15,0
6	1,00	4,00	20,00
7	1,25	3,75	25,0

В каждую пробирку с градуировочными растворами вносят по 0,2 мл смешанного индикатора, перемешивают и через 5 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 595-600 нм в кювете с толщиной слоя 10 мл по отношению к раствору сравнения, не содержащему щелочи.

Фильтр с отобранной пробой помещают в стеклянный стакан вместимостью 50 мл, добавляют 2 капли этилового спирта для смачивания фильтра и дважды обрабатывают по 5 мл горячей (70-80°С)

дистиллированной водой. После охлаждения доводят объем до 10 мл и отбирают аликвоту фильтрата объемом 1 или 5 мл. Общий объем анализируемого раствора доводят до 5 мл дистиллированной водой и добавляют 0,2 мл индикатора. Затем пробу фотометрируют.

Концентрацию щелочных аэрозолей (в пересчете на гидроксид натрия) в воздухе (C) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \times V_1}{V \times V_{20}},$$

где G – количество щелочи, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;

V_1 – общий объем пробы, мл;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

Задание по лабораторной работе:

1. Постройте градуировочный график для определения концентрации щелочи.

2. Проведите отбор проб воздуха в лаборатории в момент работы со щелочами на фильтры АФА.

3. Проведите отбор проб воздуха помещении, в котором не работают со щелочами, на фильтры АФА (фоновое значение).

4. Проведите анализ проб воздуха на содержание щелочи. Сравните содержание щелочи в воздухе рабочей зоны с фоновым значением и ПДК из нормативных документов.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Опишите принцип приготовления стандартного раствора щелочи. Можно ли для его приготовления использовать фиксанал? Почему для приготовления раствора требуется использовать дистиллированную воду, не содержащую углекислого газа?

2. Напишите формулы индикаторов бромтимолового синего и бромфенолового синего. В каких интервалах рН они изменяют окраску?
3. Опишите принцип работы аспиратора.
4. Опишите принцип работы приборов КФК-2 и КФК-3.
5. Почему для определения концентрации щелочи используют метод градуировочного графика?
6. Опишите процесс извлечения пробы щелочи с фильтра АФА.
7. Чем определяется выбор аликвоты (1 или 5 мл) при определении концентрации щелочи в воздухе рабочей зоны?
8. Какие щелочи можно определять по предложенной методике?

Лабораторная работа № 7

Спектрофотометрическое определение содержания аммиака в воздухе рабочей зоны по МУК № 1637-77

Цель работы:

- научиться проводить отбор проб воздуха с использованием поглотительных приборов

Реагенты и оборудование:

Хлорид аммония, х.ч.

Дистиллированная вода, не содержащая аммиака

Серная кислота, 0,01 н раствор

Поглотительный прибор с пористой пластиной

Аспирирующее устройство

Колориметрические пробирки

КФК-2 или КФК-3

Набор кювет для спектрофотометрии

Реактив Несслера

Ход работы:

Стандартный раствор, содержащий 100 мкг/мл аммиака, получают при растворении 0,0314 г хлорида аммония в 100 мл дистиллированной воды, не содержащей аммиака. Из этого раствора разбавлением в 10 раз 0,01 н раствором серной кислоты готовят раствор с концентрацией 10 мкг/мл аммиака.

Для получения пробы воздух пропускают 4 мин со скоростью 0,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных прибора с 10 мл 0,01 н раствора серной кислоты в каждом. 1 или 5 мл пробы из первого поглотителя и 5 мл из второго помещают в колориметрические пробирки доводят до 5 мл 0,01 н раствором серной кислоты, прибавляли по 0,5 мл реактива Несслера и перемешивают. Через 5-10 мин измеряют оптическую плотность раствора в

кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 450 нм по сравнению с раствором сравнения, который готовят аналогично пробам. Содержание аммиака в анализируемом объеме определяют по градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации аммиака. Градуировочный график строят с использованием шкалы стандартов (табл. 2), обрабатывая их также, как и пробы.

Концентрацию аммиака в воздухе (C) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \times V_1}{V \times V_{20}}$$

где G – количество аммиака, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;

V_1 – общий объем пробы, мл;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям по формуле, л.

Таблица 2. Данные для построения градуировочного графика при определении аммиака в воздухе рабочей зоны

№ стандарта	Объем стандартного раствора 10 мкг/мл, мл	Серная кислота, 0,01 н. раствор, мл	Содержание, аммиака, мкг
1	0	5,0	0
2	0,1	4,9	1,0
3	0,2	4,8	2,0
4	0,4	4,6	4,0
5	0,6	4,4	6,0

6	0,8	4,2	8,0
7	1,0	4,0	10

Задание по лабораторной работе:

1. Постройте градуировочный график для определения концентрации аммиака.
2. Проведите отбор проб воздуха в лаборатории в момент работы с аммиаком в поглотительные приборы.
3. Проведите отбор проб воздуха в помещении, в котором не работают с аммиаком, в поглотительные приборы (фоновое значение).
4. Проведите анализ проб воздуха на содержание аммиака. Сравните содержание аммиака в воздухе рабочей зоны с фоновым значением и ПДК из нормативных документов.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Опишите пробоотбор аммиака из воздуха рабочей зоны. Почему для пробоотбора используют растворы серной кислоты, а не дистиллированную воду?
2. Для каких целей используют 2 поглотителя? Почему отбор пробы проводится из каждого из них?
3. Опишите принцип работы приборов КФК-2 и КФК-3.
4. Почему для определения аммиака в воздухе рабочей зоны используют метод градуировочного графика?
5. Напишите формулу реактива Несслера и его реакцию с аммиаком.
6. Назовите альтернативные методы определения концентрации аммиака.
7. Какие компоненты могут повлиять на результаты определения аммиака в воздухе рабочей зоны по данной методике?

Лабораторная работа № 8

Ионометрический метод определения нитратов в растительных образцах

Цель работы: провести пробоподготовку и выполнить ионометрическое определение нитратов в растительном сырье с использованием ион-селективных электродов

Принцип метода основан на извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации нитратов с помощью ионоселективного нитратного электрода и является экспрессным. Содержание нитратов в овощах строго нормируется (табл. 3).

**Таблица 3. Предельно допустимое содержание нитратов
в овощах и фруктах**

Вид продукции	ПДК для открытого грунта, мг/кг сырого продукта
Картофель	150
Капуста поздняя	400
Лук перьевой	400
Лук репчатый	80
Томаты	100
Огурцы	150
Кабачки, тыква	200
Салат, щавель, укроп, петрушка	1500
Морковь	200
Свекла столовая	1400
Яблоки, груши	60

Дыни	90
Редис	1500
Перец сладкий	200
Баклажан	300
Арбуз, виноград	60

Реагенты и оборудование:

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 1000 г 4-го класса точности.

Шкаф сушильный лабораторный с максимальной рабочей температурой до 200⁰С и точностью автоматического контроля и регулирования температуры не ниже $\pm 5^0$ С.

Ступки лабораторные.

Ионоселективный нитратный электрод ЭМ-NO₃-01 или электрод ЭИМ-11 «Кват», или другие электроды, имеющие такие же метрологические характеристики.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792.

Иономер типа И-120 или ЭВ-74 или милливольтметры рН-340 или рН-121, или нитратонометр НМ-002, или МИКОН, или другие аналогичные приборы с погрешностью измерения не более 5 мВ (0,05 рNO₃).

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329, ч.д.а., раствор с массовой долей 1%.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ч.д.а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168, х.ч., предварительно перекристаллизованный из воды и высушенный при температуре 115°C до постоянной массы. Цилиндр мерный по ГОСТ 1770, вместимостью 50 см³.

Мембранный нитратный ионоселективный электрод и хлорсеребряный электрод готовят к работе в соответствии с инструкцией, прилагаемой к электродам.

Перед началом работы мембрану ионоселективного электрода вымачивают в течение 24 ч в растворе азотнокислого калия или азотнокислого натрия $C(\text{NO}_3^-)=0,1$ моль/дм³ при температуре $(20\pm 5)^\circ\text{C}$.

Между измерениями электрод хранят в растворе сравнения $C(\text{NO}_3^-)=0,0001$ моль/дм³. При длительных перерывах в работе электрод хранят сухим; перед измерением электрод вымачивают в течение 1-2 ч в растворе сравнения $C(\text{NO}_3^-)=0,1$ моль/дм³. Вспомогательный хлорсеребряный электрод хранят в воде.

Основной раствор азотнокислого калия или азотнокислого натрия $C(\text{NO}_3^-)=0,1$ моль/дм³ ($pC_{\text{NO}_3^-} = -\text{Lg}C = 1$)

Экстрагирующий раствор для продуктов, содержащих овощи семейства крестоцветных: 1,00 г марганцовокислого калия и 0,6 см³ концентрированной серной кислоты растворяют в растворе алюмокалиевых квасцов и доводят объем раствора до 1000 см³ этим же раствором.

Построение градуировочного графика. Основной раствор азотнокислого калия или азотнокислого натрия готовится лаборантом в день проведения испытания. Для приготовления основного раствора азотнокислого калия или азотнокислого натрия $C(\text{NO}_3^-)=0,1$ моль/дм³ ($pC_{\text{NO}_3^-} = -\text{Lg}C = 1$) берут 10,110 г азотнокислого калия

или 8,500 г азотнокислого натрия растворяют в растворе алюмокалиевых квасцов и доводят объем до 1000 см³ этим раствором. Раствор хранят не более одного года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Раствор сравнения $C(\text{NO}_3^-)=0,01$ моль/дм³ ($pC_{\text{NO}_3^-} = -\text{Lg}C = 2$): готовится из основного раствора $C(\text{NO}_3^-)= 0,1$ моль/дм³ разведением в 10 раз. Для этого отбирают пипеткой 10 см³ основного раствора, вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до 100 см³ раствором алюмокалиевых квасцов, перемешивают. Раствор алюмокалиевых квасцов используют для всех последующих разведений.

Раствор сравнения $C(\text{NO}_3^-)=0,001$ моль/дм³ ($pC_{\text{NO}_3^-} = -\text{Lg}C = 3$): готовят в день проведения испытания разведением в 10 раз раствора $C(\text{NO}_3^-)=0,01$ моль/дм³.

Раствор сравнения $C(\text{NO}_3^-)=0,0001$ моль/дм³ ($pC_{\text{NO}_3^-} = -\text{Lg}C=4$): готовят в день проведения испытания разведением в 10 раз раствора $C(\text{NO}_3^-)= 0,001$ моль/дм³.

Измерение потенциалов $E(\text{мВ})$ в растворах сравнения на иономере. Нитратный электрод подключают на задней панели прибора к гнезду «Изм», а хлорсеребряный электрод – к гнезду «Всп». Электроды погружают в испытуемую пробу и проводят определение потенциала электродной пары E , мВ.

Перед каждым измерением раствора сравнения или испытуемого раствора электроды промывают несколько раз водой, осушают фильтровальной бумагой, промывают раствором сравнения или испытуемым раствором и лишь затем погружают в измеряемый раствор. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после прекращения дрейфа показания прибора. Определение испытуемых проб проводят одновременно с калибровкой электродов.

Калибровку электродов проводят путем измерения потенциалов E , мВ, в растворах сравнения, приготовленных при комнат-

ной температуре. Измерение проводят, начиная с растворов низких концентраций, промывая каждый раз электрод раствором более высокой концентрации. Результаты измерений записывают в таблице 4.

Таблица 4. Построение калибровочной кривой для ионоселективного электрода с нитратной функцией

Концентрация исследуемого NO_3^- иона в растворе, (CNO_3^-) моль/дм ³	0,0001	0,001	0,01	0,1
$-\lg C$	4,0	3,0	2,0	1,0
E_1 , мВ E_2 , мВ E_{CP} , мВ				

По полученным результатам строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают значения $p\text{CNO}_3^-$, соответствующие растворам сравнения азотнокислого калия или азотнокислого натрия:

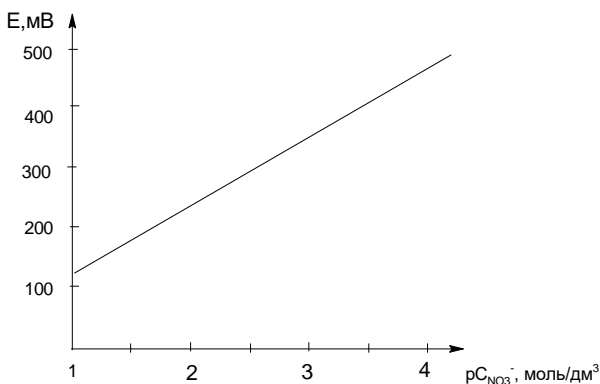
- $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 0,1$ моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 1$);
- $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 0,01$ моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 2$);
- $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 0,001$ моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 3$);
- $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 0,0001$ моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 4$).

По оси ординат соответствующее значение потенциала E , мВ.

Калибровку электродов проверяют не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции растворов сравнения.

Электрод имеет линейную функцию в диапазоне $p\text{CNO}_3$ от 1 до 4 с наклоном (56 ± 3) мВ на единицу $p\text{CNO}_3$ при температуре 25 ± 5 °С. Если характеристика электрода отличается от заданной, электрод не пригоден к работе.

Должен быть получен график, подобный графику на рисунке.



Пробоподготовка и проведение анализа. Анализируемый продукт в количестве 10 г измельчают, помещают в плоскодонную или коническую колбу, приливают 50 см³ раствора алюмокалиевых квасцов, закрывают пробкой и встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 5 минут.

В соках, напитках, коктейлях определение проводят непосредственно в продуктах без разведения, добавляя 1 г алюмокалиевых квасцов на 100 г продукта;

10 г сушеных овощей или фруктов помещают в плоскодонную или коническую колбу, приливают 100 см³ раствора алюмокалиевых квасцов, нагревают на водяной бане до размягчения продуктов (около 5 мин), охлаждают до комнатной температуры, встряхивают на аппарате в течение 5 мин. Испытываемую пробу перемешивают, помещают в стеклянный стаканчик, погружают в нее электроды и измеряют потенциал электродной пары E , мВ. По полученному значению E по градуировочному графику находят значение pC_{NO_3} .

Обработка результатов. Содержание нитратов, мг/кг, или массовую концентрацию, мг/дм³, находят по значению pC_{NO_3} (табл. 5 и 6).

Таблица 5. Содержание нитратов, мг/кг, в продуктах с содержанием сухих веществ 20-35%. При анализе вытяжки из картофеля, столовой свеклы, лука репчатого, винограда

pNO ₃	Сотые доли pNO ₃									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9033	8827	8626	8430	8238	8060	7867	7688	7513	7312
1,7	7175	7012	6852	6696	6544	6375	6249	6107	5968	5832
1,8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1,9	4527	4424	4323	4226	4120	4035	3943	3853	3765	3680
2,0	3596	3514	3434	3356	3280	3206	3132	3061	2991	2923
2,1	2856	2791	2728	2666	2606	2546	2488	2481	2376	2322
2,2	2269	2217	2167	2117	2069	2022	1976	1930	1887	1844
2,3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465
2,4	1432	1399	1367	1336	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2,5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	924
2,6	903	883	863	843	824	806	787	769	751	734
2,7	717	701	689	670	654	639	625	611	597	583
2,8	570	567	544	532	520	508	496	486	474	468
2,9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	368
3,0	366	351	343	336	328	320	313	306	299	292
3,1	286	279	273	267	261	256	249	243	238	232
3,2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184
3,3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3,4	143	140	137	134	131	128	125	122	119	116
3,5	114	111	109	106	104	101	99	97	96	92
3,6	90,3	88,3	86,3	84,3	82,4	80,5	78,7	76,9	75,1	73,4
3,7	70,7	70,1	68,5	70,0	65,4	63,9	62,5	61,1	59,7	58,3
3,8	57,0	55,7	54,4	53,2	52,0	50,8	49,6	48,5	47,4	46,3
3,9	45,4	44,2	43,2	42,2	41,3	40,3	39,4	38,5	37,7	36,8
4,0	36,0	35,1	34,3	33,6	32,8	32,0	31,3	30,6	29,9	29,2

Таблица 6. Содержание нитратов, мг/кг в продуктах с содержанием сухих веществ ниже 20%.

При анализе выгяжки из капусты белокочанной, моркови, томатов, огурцов, арбузов, лука перьевого, дыни, тыквы, перца сладкого, кабачков, зеленых культур, яблок, груш (Н:V=1:5)

pCNO ₃	Сотые доли pNO ₃									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9188	8979	8775	8575	8380	8189	8003	7843	7643	7459
1,7	7299	7133	6970	6812	6656	6506	6357	6212	6071	5933
1,8	5798	5666	5537	5411	5287	5167	5049	4935	4822	4712
1,9	4605	4500	4398	4298	4200	4104	4011	3920	3830	3743
2,0	3658	3575	3439	3414	3336	3260	3186	3113	3043	2973
2,1	2906	2840	2775	2712	2650	2590	2531	2473	2417	2362
2,2	2308	2256	2204	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	1751	1711	1672	1634	1597	1560	1525	1490
2,4	1456	1428	1391	1359	1328	1290	1268	1239	1211	1184
2,5	1157	1180	1105	1080	1055	1031	1007	985	962	940
2,6	919	898	877	858	838	819	800	732	764	747
2,7	730	713	679	681	666	650	636	621	607	593
2,8	580	567	554	541	529	517	505	493	482	471
2,9	461	450	440	430	420	410	401	392	383	374
3,0	366	357	349	341	334	326	319	311	304	297
3,1	291	284	277	271	265	259	253	247	242	236
3,2	231	226	220	215	210	206	201	196	192	188
3,3	183	179	175	171	167	163	160	156	152	149
3,4	146	142	139	136	133	130	127	124	121	118
3,5	116	113	110	108	105	103	101	98	96	94
3,6	92	89	87	85	83	81	80	78	76	74
3,7	73	71	69	68	66	65	63,4	62	60,1	59
3,8	58	56	55	54	53	52	55	49	48	47
3,9	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37
4,0	36	–	–	–	–	–	–	–	–	–

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми по отношению к среднему арифметическому при $P = 0,95$ не должно превышать:

30 – при содержании нитратов до 200 мг/кг;

25 – при содержании нитратов от 200 мг/кг и выше.

Задание по лабораторной работе:

1. Подготовьте к работе ионселективный и индикаторный электроды согласно их паспортам.

2. Проведите градуировку ионометра с использованием стандартных растворов и постройте градуировочный график.

3. Проведите пробоподготовку овощей и извлечение из них нитратов.

4. Проведите определение концентрации нитратов в овощах.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. В чем причина значительных различий в ПДК различных овощей?

2. Опишите пробоподготовку овощей и извлечение нитратов из них. Для каких целей используют алюмокалиевые квасцы на стадии пробоподготовки?

3. Опишите строение и принцип работы ионселективного электрода для определения нитрат-ионов.

4. Опишите строения и принцип работы стеклянного электрода.

5. Опишите принцип работы ионометра.

6. Как изменяется содержание нитратов в овощах в процессе их хранения?

Лабораторная работа № 9

Подготовка пробы нефти для определения содержания хлорорганических соединений в нефти по ГОСТ Р 52247-2004

Цель работы:

- провести пробоподготовку нефти для определения в ней хлорорганических соединений в соответствии с методикой ГОСТ

Введение

Необходимость определения содержания хлорорганических соединений в нефти объясняется тем, что в процессе ее хранения, транспортировки и переработки наблюдается образование соляной кислоты, обладающей высокой коррозионной активностью.

Поскольку нефть, добываемая на территории РФ используется не только в РФ, но и является товаром, обязательным условием было приведение наших отечественных стандартов в соответствие с международными, в частности, с ASTM Д 4929-04. Для этого в национальный стандарт вносятся изменения, которые регулируют отношения всех сторон. Далее мы будем опираться на изменение № 1 (утверждено и введено в действие с 01.02.2007) с поправкой, опубликованной в 2017.

Аналитические методы контроля содержания хлорорганических соединений.

При решении любой аналитической задачи основным параметром, определяющим выбор методов анализа и подготовки пробы к анализу, определяется прежде всего концентрацией аналита. Минимальное содержание хлорорганических соединений в пробе составляет 1 мкг/г, т.е. $\omega = 1:10^6 \times 100\% = 10^{-4}\%$. По всем классификациям,

речь идет об определении содержания аналита на уровне микропримесей. Соответственно, все использующиеся в работе реактивы должны быть свободны от хлора. Для анализа рекомендованы два метода:

- Титриметрия (потенциометрическое и микрокулонометрическое титрование);
- Рентгенофлуоресцентное определение.

Для анализа используется продукт перегонки нефти – нефтя. Далее, по содержанию хлорорганических соединений в нефти рассчитывают содержание хлорорганических соединений в нефти.

Таким образом:

Первым этапом аналитической процедуры является получение нефти.

Получение нефти.

Нафтой называют фракцию нефти, выкипающей до 204 °С (400°F). Принципиальной является полученная масса нефти, необходимая для дальнейшего анализа. Метод отгонки нефти регламентируется АСТМ Д 86. Объем взятой для перегонки нефти составляет 500 мл. Скорость перегонки не должна превышать 5 мл/мин. Аппарат для перегонки нефти имеет обычный вид. Обязательно использование электронагревательного кожуха и охлаждение сосуда, в который собирается отгон.

Подготовка нефти к работе (потенциометрическое титрование, метод А).

Нефтя не должна содержать мешающий определению хлорорганических соединений сероводород и неорганические хлориды. Удаление этих соединений достигается путем трехкратного промывания нефти равными объемами раствора гидроксида калия (удаляют сероводород) и трехкратного промывания равными объемами

воды (удаляются неорганические хлориды). Для того, чтобы избавиться от воды, нефть фильтруют и собирают в сосуд с притертой пробкой. Теперь нефть может использоваться для анализа хлорорганических соединений.

Подготовка пробы нефти к потенциметрическому титрованию.

Поскольку проводится осадительное титрование нитратом серебра, необходимо все хлорорганические соединения перевести в пригодный для взаимодействия с титрантом вид – анионы хлора. В качестве восстановителя используют бифенил натрия (реактив содержится в ампулах). Обязательным условием является полнота протекания реакции восстановления. Проводится визуальный контроль – образование в ходе реакции продукта сине-зеленого цвета. Для обеспечения полного восстановления хлорорганических соединений при необходимости добавляют еще одну порцию бифенила. Реакцию проводят в делительной воронке при перемешивании и постоянно сбрасывают избыточное давление через запорный кран. Образовавшиеся хлорид-ионы содержатся в водной фазе, которая далее отделяется, смешивается с ацетоном и титруется. Титрование проводится с использованием автоматических титраторов или вручную.

ВАЖНО. Посуда для работы готовится непосредственно перед проведением анализа. Оператор-аналитик дополнительно совершает действия, обеспечивающие необходимую точность анализа (см. ГОСТ).

Подготовка пробы нефти к работе (микрокулометрическое титрование, метод Б).

В этом случае проводится сжигание отмытой пробы нефти после ее ввода в трубку для пиролиза, что является преимуществом метода Б.

Техника безопасности: работа требует строгого соблюдения правил пожарной безопасности при работе с горючими материалами.

Задание по лабораторной работе:

1. Изучите нормативные документы, указанные в работе.
2. Выделите нефту из нефти.
3. Удалите из нефти сероводород и неорганические хлориды путем промывания ее водой.
4. Переведите ХОС в хлорид-ионы.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Перечислите основные правила пожарной безопасности при работе с горючими материалами.
2. Что такое нефть и какие соединения входят в ее состав?
3. Почему содержание хлорорганических соединений в нефти жестко регламентируется?
4. Каким образом в нефти образуется соляная кислота?
5. Какие требования предъявляются к реактивам, используемым в данной работе?
6. Что такое нефть?
7. Каким образом выделяют нефту из нефти?
8. Каким образом очищают нефту от сероводорода и неорганических хлоридов?
9. Каким образом освобождают нефту от воды?
10. Каким образом хлорорганические соединения переводят в неорганические хлориды?
11. В чем сущность метода аргентометрического определения хлорорганических соединений?
12. В чем сущность рентгенофлуоресцентного метода определения хлорорганических соединений?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии: учебник / под ред. Ю.А. Золотова. В 2 т. Т. 1. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Основы аналитической химии: учебник / под ред. Ю.А. Золотова. В 2 т. Т. 2. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.
3. Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия / А. Смит. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
4. Казицына, Л.А. Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – Москва: Высш. школа, 1971. – 264 с.
5. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – Москва: Техносфера, 2009. – 528 с.
6. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – Москва: Мир, 1992. – 300 с.
7. Гришина, А.А. Организация и проведение исследований для экологического мониторинга / А.А. Гришина, Г.Н. Копчик, Л.В. Моргун. – Москва: Изд-во МГУ, 1991. – 214 с.
8. Анализ объектов окружающей среды / под ред. Р. Сонниаси. – Москва: Мир, 1993. – 80 с.
9. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. – Санкт-Петербург: Изд-во «Крисмас+», 1998. – 213 с.
10. Шапиро, Д.К. Практикум по биологической химии / Д.К. Шапиро. – 2-е изд. – Минск: Вышэйшая школа, 1976. – 288 с.
11. Гармаш, А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа / Д.К. Шапиро. – Москва: Российская Академия наук, 1995. – 38 с.
12. Гольберт, К.А. Курс Газовой хроматографии / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – Москва, Изд-во «Химия», 1974. – 375 с.

13. Сакодынский, К.И. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков [и др.]. – Москва, Изд-во «Химия», 1993. – 463 с.

14. Руководство по современной тонкослойной хроматографии / под. ред. проф. Ларионова О.Г. – Москва: РАН по хроматографии. 1994. – 312 с.

15. Шаршунова, М.И. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии / М.И. Шаршунова, В.А. Шварц, Ч.Н. Митхалец. – В 2 т. – Москва, 1980.

16. Кирхнер, Ю. Тонкослойная хроматография / Ю. Кирхнер. – В 2 т. – Москва: Мир, 1981.

17. Карцова, А.А. Жидкостная хроматография в медицине / А.А. Карцова // Соровский образовательный журнал. – Т. 6, № 11. – 2002. – С. 35-40.

18. Орлов, В.И. Жидкостная хроматография. Теоретические основы / В.И. Орлов, А.А. Артсков. – Дзержинск, 1997. – С. 41.

19. Яшин, Я.И. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы / Я.И. Яшин, А.Я. Яшин // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – Москва. 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 64-79.

Учебное издание

*Ревинская Елена Викторовна,
Редькин Николай Анатольевич,
Шумская Наталья Юрьевна,
Лобачев Анатолий Леонидович*

ПРОБОПОДГОТОВКА В МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Практикум

Редакционно-издательская обработка И. П. В е д м и д с к о й

Подписано в печать 25.04.2023. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 4,5.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27). Заказ . Арт. – 3(Р1ПР)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.