

3 Вимоги до методів аналізу. Пробовідбір та пробопідготовка

3.1.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 чи методиці аналізу. Якщо метод високочутливий, він рідко буває експресним і т. д.

Чутливість, точність, вибірковість – це метрологічні характеристики методу (методики) аналізу або аналітичної реакції. При виконанні аналізів не можна одержати абсолютно точні результати, тобто допускаються похибки, які необхідно вміти оцінювати. Похибки класифікують: 1) за способом їх виразу - абсолютні та відносні; 2) за характером прояву – систематичні та випадкові; 3) промахи. При повторних вимірюваннях аналітичного сигналу систематична помилка повторюється, а випадкова – ні, промахи - це як правило помилка аналітика.

Чутливість – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції. У кількісному аналізі чутливість характеризують C_H (нижня визначувана концентрація) та границею визначення (ГВ), в якісному – межею виявлення (МВ).

Правильність результатів аналізу характеризується близькістю до нуля систематичних похибок.

Відтворюваність – це близькість результатів аналізів одержаних в різних умовах.

Збіжність – це близькість результатів аналізів одержаних в однакових умовах.

Точність – це мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонента в аналізованому зразку.

Селективність (вибірковість) – це можливість визначення одного елемента в присутності інших.

Експресністю називають швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

Застосування ЕОМ сприяє підвищенню експресності. Спектрометр „Полівак” (Італія) дозволяє визначити 25 елементів. Скорочення визначення

одного елемента на одну хвилину дає економію в 750 тисяч доларів за рік, тобто підвищується економічність аналізу.

Найбільш автоматизованим є аналіз газів (на 97%). Для цих цілей розроблені різноманітні газоаналізатори (SO₂, CO, H₂, O₃, NO_x та інші). Поєднання двох методів аналізу (гібридні методи), використання обчислювальної техніки сприяють підвищенню селективності і чутливості аналізу: хроматоспектрометр + ЕОМ; екстраційно-спектрофотометричні методи дозволяють не тільки визначати, але й попередньо розділяти складні суміші аналізованих компонентів.

3.2. Пробовідбір

Для одержання правильного результату аналізу необхідно знати вагомість кожного ступеня аналітичного процесу, його внесок у помилки аналізу.

Перша стадія – це **вибір методу аналізу**, який залежить від постановки завдання, необхідної точності. При виборі методу аналізу необхідний „здоровий глузд та знання переваг та недоліків існуючих методів” (Скуг).

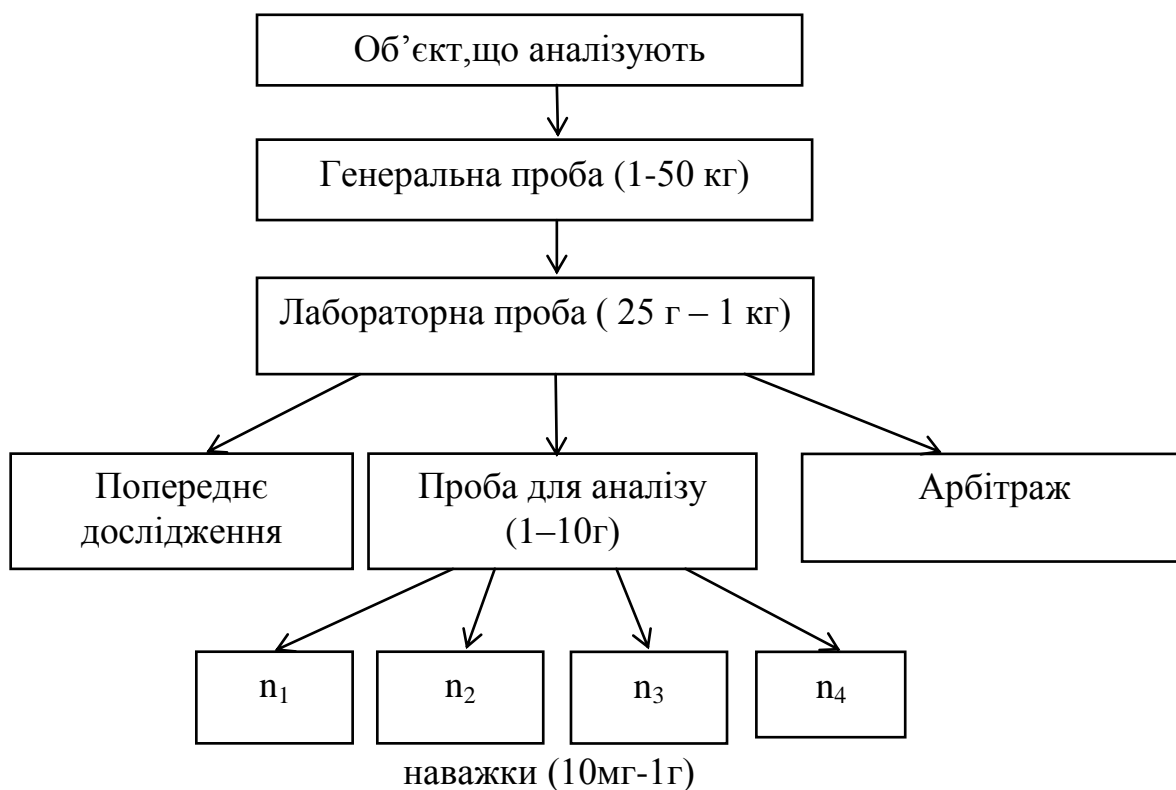
Стадії 2 – 4 (табл. 1.1) (пробовідбір, пробопідготовка, вимірювання аналітичного сигналу) є джерелом помилок в аналізі. Задача аналітика – звести ці помилки до мінімуму. Для цього необхідно знати тонкощі кожної з цих стадій.

В аналітичній лабораторії аналізують тільки частину речовини. Аналізовану речовину називають об'єктом аналізу, елемент або групу елементів, які визначають, називають часто компонентами, частку речовини, яку аналізують, називають аналітичною пробкою або зразком.

Вимоги до аналізованої пробки – вона повинна відповідати складу аналізованого об'єкту, тобто бути **представницькою** відносно об'єкта аналізу.

Відбір пробки є важливою стадією аналітичного процесу, він відповідає за ряд помилок аналізу. Для того, щоб пробка відповідала за складом і властивостями складу аналізованого об'єкта, при її відборі необхідно враховувати особливості аналізованого об'єкта. Спочатку відбирають генеральну пробу, яка може складати від 1 до 50 кг. Після усереднення відбирають лабораторну пробу (25 г – 1 кг).

Лабораторна пробка розділяється на три частини. Перша – для попередніх досліджень, друга – для проведення аналізу (аналізована пробка), третя – для арбітражу (перевірки).



Пробовідбір залежить від агрегатного стану об'єкта, однорідності та розміру частинок.

3.2.1. Відбір проб речовин в газоподібному стані

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 камери. Для відбору великих об'ємів газових проб застосовують аспіраційний спосіб, тобто прокачують повітря чи газ через тверді чи рідкі поглинувачі.

Складніше відбирати проби у потоці. Існують спеціальні стандарти на відбір проб. Відбір проб проводять у різний час, на різній висоті та різній відстані від джерела викиду. Є також способи безперервного відбору проб повітря в автоматичних аналізаторах для визначення токсичних домішок SO₂, NO₂, NO та інше.

3.2.2. Відбір проб рідких речовин

Рідини можуть бути гомогенними або гетерогенними. Так як гомогенні рідини досить однорідні, їх перемішують і відбирають проби, вимірюють об'єми бюретками, піпетками, вимірювальними колбами.

Складніше відбирати проби неоднорідних рідин, вони часто розшаровуються, необхідна попередня гомогенізація. Це може бути перемішування, нагрівання, дія ультразвуку (УЗ). Якщо гомогенізація не досягнута, пробу відбирають желонкою (рис.3.1.)

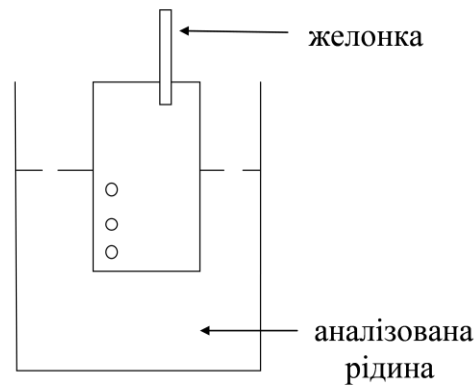


Рис. 3.1. Відбір проби неоднорідної рідини.

3.2.3. Відбір проб твердих речовин

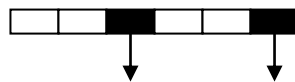
Найбільш складна проблема – це відбір проб твердих речовин, особливо при високій неоднорідності та різному розмірі частинок.

Основні етапи пробовідбору:

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

Ці етапи відбору проби характерні для сипучих речовин.

Проби зливків металів, сплавів відбирають висвердлюванням у різних місцях та на різній глибині. Від стрижнів відпилюють декілька частин: за правилами кожен третину використовують для аналізу. Кусочки металу потім подрібнюють.



3.2.4. Способи усереднення проб

Проби твердих сипучих речовин можна усереднювати методом конверта, квартуванням.

Метод конверта: подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють теж саме, з третього конверта відбирають четвертину.

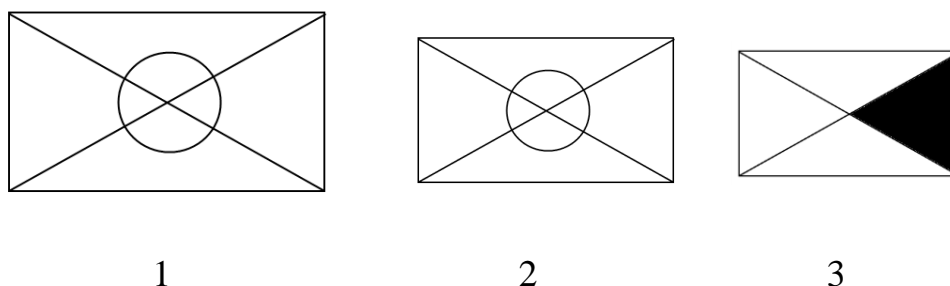


Рис. 3.2. Усереднення аналітичних проб методом конверта

При **квартуванні** насипають речовину у вигляді конуса і далі роблять наступне: відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось ділять на чотири частини, відбирають дві чвертини і повторюють усі операції

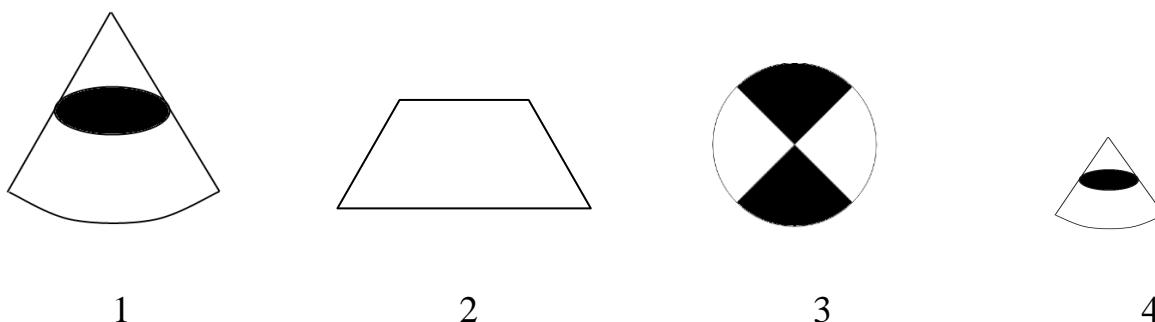


Рис. 3.3. Усереднення проб методом квартування

3.3. Підготовка проби до аналізу

Підготовка проби до аналізу включає декілька стадій:

1. Висушування проби.
2. Розкладання проби.
3. Усунення впливу заважаючих компонентів: маскування, розділення.

У пробі може бути присутня не зв'язана хімічна вода, хімічно зв'язана та конституційна вода. Не зв'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 у сушильній шафі при 100 – 105 °С.

Для деяких фізичних 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, від природи визначуваного компонента. Наприклад, для визначення лужних металів обирають один шлях, для Fe, Al, Ti – інший. Крім цього, спосіб розкладання залежить також від мети аналізу та обраного методу аналізу.

Існують мокрий та сухий способи розкладання. Мокрий – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках, при цьому розчинення відбувається за рахунок перебігу реакцій обміну, окиснення і комплексоутворення. В таблиці 3.1. наведені деякі розчинники та їх дія.

Таблиця 3.1.

Найважливіші розчинники та їх дія

Розчинник	Об'єкт аналізу	Дія розчинника
HCl	Метали, оксиди металів	Обмін, комплексоутворення
HNO ₃	Метали, оксиди металів	Окиснення
H ₂ SO ₄	Метали, сплави, органічні сполуки	Обмін та окиснення
HClO ₄	Сплави, Fe, нержавіючі сталі	Окиснення
HF	Силікати	Розкладання з утворенням SiH ₄
HCl : HNO ₃ 3:1 (царська водка)	Сплави, благородні метали	Окиснення, комплексоутворення
H ₂ SO ₄ + HClO ₄ + H ₃ PO ₄	Феросплави	Окиснення, комплексоутворення
Луги	Al або його сплави	Обмін, комплексоутворення

При розчиненні проб у кислотах є декілька переваг: розчин не забруднюється катіонами, кислоти (HCl, HNO₃) легко усуваються із реакційного середовища, вони мають різні властивості: можуть бути розчинниками і окиснювачами.

В хімічних лабораторіях як правило є концентровані кислоти; HCl, питома вага $\rho = 1,18 - 1,19 \text{ г/см}^3$, $\omega = 36 - 38\%$ (13 M), H₂SO₄, $\rho = 1,96 - 1,98 \text{ г/см}^3$, $\omega = 96 - 98\%$ (26 M); HClO₄, $\omega = 60\%$, оцтова льодяна кислота ($\omega = 100\%$).

. Сухий – це сплавляння, спікання, термічна деструкція. Для сухого розкладання використовують спеціальні речовини – плавні. Це солі і пероксиди лужних металів, іноді застосовують їх суміші. Плавні є лужні – Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, Na₂B₄O₇; кислі – K₂S₂O₇, B₂O₃; окиснювачі – Na₂O₂, Na₂CO₃ + KNO₃, KClO₃. В табл. 3.2. наведені основні плавні та посуд, в якому проводять плавлення.

Гарячий плав розчиняють у воді.

Крім сплавляння використовують спікання. При цьому зменшується надлишок плавню, нижче температура. Недоліками сплавлення та спікання є забруднення об'єкту іонами лужних металів.

Таблиця 3.2.

Основні плавні для розкладання проб

Плавлення	Аналізований об'єкт	Матеріал посуду
Na ₂ CO ₃ (850 °C)	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
NaOH (318 °C)	Силікати	Ni
Na ₂ CO ₃ + NaNO ₃ 3 : 2	Сульфіди металів	Fe
K ₂ S ₂ O ₇	Оксиди	Pt, фарфор

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

3.4. Запитання та завдання

1. Перерахуйте метрологічні характеристики результатів аналізу.
2. З якими похибками пов'язані поняття правильність та відтворюваність результатів аналізу?
3. Класифікація похибок.
4. Дайте визначення поняттям точність і збіжність.
5. Дайте визначення поняттям правильність і відтворюваність.
6. Дайте характеристику стадій аналітичного процесу.
7. Що таке представницька проба?

8. Етапи пробовідбору.
9. Роль пробовідбору в аналізі.
- 10.Способи усереднення проб для аналізу.
- 11.Способи відбору проб речовин у різному агрегатному стані.
- 12.Характеристика речовин, які використовують для розкладання (розчинення) проб.
- 13.Основні розчинники, які застосовують в аналітичній хімії.
- 14.Переваги та недоліки методів розкладання аналізованих проб сплавленням та спіканням?
- 15.Плавні, які застосовують для розкладання проб.