

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Институт Химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ

Методические указания к практикуму
студентов-бакалавров IV-го курса
Института Химии СПбГУ

Санкт-Петербург
2015

*Утверждено на заседании методической комиссии
Института Химии Санкт-Петербургского
Государственного Университета от 15.06.2015 г.
Протокол № 06/91–04–8*

Рецензенты:

к. х. н., доцент В. В. Никоноров

к. х. н., доцент Н. А. Мельникова

Автор: к. х. н., доцент Слесарь Н. И.

Слесарь Н. И.

С Методические основы анализа объектов. Методические указания к практикуму студентов-бакалавров IV-го курса Института химии СПбГУ. СПб.: Изд-во ВВМ, 2015. — 40 с.

Методические указания «Методические основы анализа объектов» написаны для лабораторных занятий студентов IV курса в соответствии с программой подготовки бакалавров Института Химии. В методических указаниях отмечены особенности различных способов разложения проб, характеристики наиболее распространенных растворителей и различных материалов, из которых изготавливается химическая посуда для разложения. Методические указания включают следующие разделы: введение в химический анализ, методические основы перевода пробы в раствор, методики определения содержания железа в бокситах после щелочного сплавления, потенциометрического определения содержания германия в оптических стеклах после разложения в щелочи, фотометрического определения содержания марганца после минерализации и кислотного разложения почв, микроволнового разложения биологических объектов (фруктов) с последующим фотометрическим определением железа.

1. Введение в химический анализ.

Схема химического анализа

Основная задача химического анализа — определение содержания тех или иных компонентов в анализируемом объекте. При проведении химического анализа выполняется ряд последовательных равнозначных операций, в результате чего получают данные по качественному и количественному составу материала. Аналитическое определение включает несколько этапов: формулирование аналитической задачи, пробоотбор, пробоподготовку, измерение аналитического сигнала, обработку результатов анализа и выдачу полученной информации.

Аналитическая задача формулируется исходя из цели анализа, требований к результатам химического анализа, характеристики анализируемого объекта (химический состав, свойства, предполагаемые содержания аналита).

Пробоотбор включает отбор пробы согласно правилам и требованиям пробоотбора, заключенным в нормативных документах (ГОСТ или ТУ) для каждого вида анализируемого материала, обработку пробы до получения аналитической пробы (например, для твердых проб — взятие точечных проб, объединение точечных проб в генеральную пробу, измельчение, усреднение и сокращение пробы в несколько этапов, растирание пробы до необходимого размера частиц и ситовый анализ) /1–2/. Проба должна быть представительной, т.е. должна быть идентичной по химическому составу среднему химическому составу анализируемого объекта. Пробы должны быть достаточно для проведения анализа и для арбитража. Необходимо

сохранить исходный химический состав пробы во время пробоотбора и обработки пробы до начала анализа.

Цель пробоподготовки — подготовить аналит к измерению аналитического сигнала. Для этого пробу переводят в удобную для анализа форму, устраняют матричное влияние, создают оптимальные условия для получения активной формы аналита и измерения аналитического сигнала /2–6/. При этом важно при определении общего содержания аналита перевести все формы аналита в одну, при проведении вещественного или фазового анализа сохранить при пробоподготовке все присутствующие в анализируемом объекте формы аналита до начала анализа. Таким образом, аналитический процесс или схема химического анализа состоит из последовательных стадий, с помощью которых получают информацию об объекте исследования и его свойствах в рамках поставленной задачи.

При этом важную роль играют такие понятия как принцип метода, метод анализа, методика анализа.

Принцип метода это взаимодействие, которому надо подвергнуть пробу для получения аналитического сигнала, иначе говоря, это способ измерения сигнала.

Метод анализа предписывает моменты пробоподготовки, измерения сигнала, обработки результатов анализа.

Методика анализа или рабочая пропись выполнения анализа определяет ход анализа и содержит характеристику объекта, его особенности, данные о диапазонах содержания аналита в таких материалах, аналитическом поведении аналита, селективности определения данным методом, особенностях пробоотбора и пробоподготовки, порядке и параметрах измерения сигнала, принципах градуирования, систематических и случайных погрешностях в ходе выполнения анализа, пределы обнаружения и значения холостой пробы, время выполнения анализа.

2. Методические основы перевода пробы в раствор

При проведении химического анализа проба может быть в различном агрегатном состоянии: твердом, жидком, в газообразном. Одна из сложных процедур при пробоподготовке это переводение пробы в раствор /2–4/.

Для перевода пробы в раствор используют мокрый или сухой способы. При этом разложение пробы может быть в открытых и закрытых системах, при разных режимах температур и давлений, в разных газовых средах. Скорость разложения зависит от следующих факторов:

- 1) химического состава пробы,
- 2) размера частиц пробы,
- 3) размера навески пробы,
- 4) режима нагревания,
- 5) концентрации и
- 6) количества растворителя,
- 7) способа перемешивания.

Для ускорения разложения проб используют катализаторы, обработку ультразвуком, сверхвысокочастотное излучение и т.д. Погрешности при разложении проб могут возникнуть за счет высоких температур и длительности процесса, за счет агрессивных сред, избытка растворителей и материала посуды, используемой для разложения. При использовании избытка растворителей при разложении возможно загрязнение пробы, поэтому обязательно проводят холостую пробу через все стадии разложения. Особенно это важно в случае определения малых

содержаний аналитов. Для снижения возможных погрешностей важно правильно выбирать растворитель и материал посуды для разложения пробы. Для этого надо знать свойства различных материалов, из которых изготавливается химическая посуда, и характеристики растворителей. Например, для минеральных кислот **режимы нагревания** различаются: есть низкокипящие кислоты и высококипящие, есть кислоты — окислители и кислоты, не проявляющие окислительных свойств.

Выбор способа разложения и растворителя зависит прежде всего от цели анализа, от химического состава и свойств анализируемого объекта, выбранного метода конечного определения. При этом следует учитывать возможные потери аналитов в виде летучих соединений: в элементном виде, в виде гидридов, оксидов, галогенидов и т.д., образование малорастворимых соединений с аналитами, мешающее влияние вводимых реагентов на последующих стадиях анализа, загрязнение пробы избытком растворителя. Растворитель выбирают по возможности наименее активный, добавляют в возможно меньшем количестве, чтобы избежать дополнительной нейтрализации и удаления больших избытков растворителя. Растворитель должен быть очищенным, чтобы не загрязнять пробу.

Растворение это процесс преодоления энергии кристаллической решетки твердого тела энергией сольватации. Этот процесс может проходить без участия химической реакции. В других случаях твердое вещество переводится в раствор путем химического взаимодействия компонентов пробы с введенными реагентами с протеканием химической реакции, т. е. это процесс разложения. Растворение может быть в воде, органических растворителях без химического взаимодействия и в растворах щелочей, аммиака, минеральных кислот, солей, различных комплексообразователей с протеканием химической реакции.

Для разложения проб используют кислоты: хлороводородную или соляную — HCl , фтороводородную или плавиковую — HF , азотную — HNO_3 , серную — H_2SO_4 , хлорную — HClO_4 , фос-

форную — H_3PO_4 и др. и их смеси. Процесс вскрытия основан на химическом взаимодействии солеобразующих минеральных веществ с кислотами. Легко разлагаются кислотами карбонаты, сульфиды, силикаты щелочноземельных металлов, некоторые оксиды и другие соединения. Процесс вскрытия этих веществ проходит быстро и до конца за счет образования летучих, малодиссоциированных и комплексных соединений. Минеральные кислоты делятся на кислоты, не проявляющие окислительных свойств (это — хлороводородная или соляная кислота, разбавленные серная и хлорная кислоты, фосфорная кислота) и кислоты — окислители (это — азотная кислота, концентрированная серная кислота, концентрированная хлорная кислота при нагревании и их смеси). В кислотах, не проявляющих окислительных свойств, растворяются металлы, стандартный потенциал которых меньше нуля, оксиды, соли слабых кислот и различные минералы, имеющие соответствующий состав. Для растворения металлов со стандартным потенциалом больше нуля и их оксидов используют кислоты — окислители. При необходимости в качестве добавок используют различные реагенты окислительного или восстановительного характера, реагенты для подавления летучести продуктов реакции, комплексообразующие агенты.

Широкое использование кислот в качестве растворителей при разложении проб объясняется рядом их преимуществ. При смешивании ряда кислот с водой в определенных соотношениях образуются азеотропные смеси, кипящие при постоянной температуре без изменения состава. Кислота с более высокой температурой кипения может вытеснить кислоту с более низкой температурой кипения, с кислотой не вводятся в раствор другие катионы, разложение в кислоте можно совместить с устранением мешающих элементов в виде летучих соединений и кислоты можно легко очистить.

При переводе пробы в раствор кроме главного требования — полноты вскрытия пробы без потерь аналита для ряда методов конечного определения должны быть, например, огра-

ничены солевой состав (<5–10 мг/мл) и кислотность раствора (~0,5–1М). Характеристика растворителя тоже может влиять на измерение аналитического сигнала. Меньше всего сказывается влияние растворов хлорной кислоты и больше всего — растворов фосфорной кислоты.



Пробу перед добавлением кислоты лучше смочить водой и кислоту прибавлять постепенно при перемешивании во избежание бурного начала реакции. Выбор режима нагревания зависит от характеристики растворителя и материала посуды, которую используют для разложения.

Характеристики основных кислот

Кислота	Концентрация	t _{кип} , °C
Соляная (хлороводородная)	конц. — 35–38% — (11,27–12,38М)	85
	разбавлен. 1:1 (~ 6М)	110
Плавиковая (фтороводородная).	конц. — 48% (~28М)	106
	б/в	19
Азотная	конц. — 60–68% — (13,28–15,16М)	120
	конц. — 96%	85
Серная	конц. 93,56–95,60% — (17,46–17,88М)	339
Хлорная	конц. 72%	203
	конц. 60%	159
Фосфорная	конц. 85% — (15,3М)	158

Рекомендации по выбору материала посуды для кислотного разложения проб

Кислота	Материал посуды *
Соляная	Стекло
	Фторопласт
	Стеклоуглерод

Плавленая	Стеклоуглерод
	Платина
	Фторопласт
Серная	Стекло
	Стеклоуглерод
	Платина
	Фторопласт
Азотная	Стекло
	Стеклоуглерод
	Фторопласт
Фосфорная	Стеклоуглерод
	Фторопласт
	Стекло (до ~300 °С)

***Примечание. Максимальная температура нагрева посуды:**

Стекло (боросиликатное) — от 200–300 °С до 500–600 °С

Фарфор — 1100 °С

Фарфор глазурованный — 1300 °С

Кварц плавленный — 1100–1300 °С

Графит — до 600 °С (с расплавами буры до 1000–1200 °С)

Стеклоуглерод — на воздухе до 700 °С,
в инертной атмосфере до ~ 2000 °С

Платина — до 1200 °С

Никель — до 600 °С

Железо — до 600 °С

Цирконий — до 600–700 °С

Алунд — до 1200–1300 °С

Серебро — до 700 °С

Фторопласт — до 250–300 °С

Соляная кислота применяется чаще всего для разложения минералов и руд. Преимуществами использования соляной кислоты являются растворимость большинства ее солей, незначительное восстановительное действие при растворении, высокая летучесть, комплексообразующая способность хлорид-ионов. При разложении в соляной кислоте могут образоваться летучие хлориды германия (IV), олова (IV), сурьмы (IV), селена (IV), ртути (II), мышьяка (III), малорастворимые соединения меди

(I), ртути (I), свинца (II), таллия (I), серебра. Кремний при разложении проб в растворах соляной кислоты переходит в осадок в виде кремниевой кислоты, вольфрам — в виде вольфрамовой кислоты.

Соляную кислоту используют для разложения проб в смеси с другими кислотами, например, с азотной кислотой, и с добавками различного характера. Например, сильными окислительными свойствами обладает смесь соляной и азотной кислот при соотношении 3:1, так называемая царская водка. Активными агентами этой смеси являются образующийся нитрозилхлорид и свободный хлор. В этой смеси растворяются даже благородные металлы. При разложении пиролюзита в соляной кислоте в качестве добавки используют пероксид водорода, который ускоряет восстановление и перевод всех форм марганца, присутствующих в руде, до марганца (II). Разложение флюоритов, апатитов в соляной кислоте для определения кремния ведут в присутствии борной кислоты для устранения мешающего влияния фторид-ионов. Минералы железа разлагают в соляной кислоте в присутствии восстановителей для ускорения процесса, например, с добавлением хлорида олова (II).

При работе с **плавиковой кислотой** необходимо соблюдать осторожность и обязательно работать в перчатках (не только сама кислота, но даже пары плавиковой кислоты могут вызвать на коже трудно заживающие ожоги). Хранят растворы плавиковой кислоты в посуде из полимерных материалов. Разложение проб в плавиковой кислоте проводят в посуде из стеклоуглерода, платины, фторопласта при **слабом** нагревании, так как плавиковая кислота относится к низкокипящим кислотам. Плавиковую кислоту используют для вскрытия силикатных структур в смеси с серной или азотной кислотой при разложении кремнийсодержащих материалов, силикатных пород для определения щелочных металлов, микроэлементов. При этом образуется неустойчивый летучий фторид кремния, который при нагревании удаляется из раствора. Из растворов плавиковой кислоты

можно также потерять при разложении или удалить в случае необходимости в виде летучих фторидов такие элементы, как мышьяк, селен, теллур, бор, сурьму, ртуть, германий, хром, рений, осмий, рутений. Кальций, барий, стронций, свинец, уран и магний (если есть алюминий) образуют в присутствии фторид-ионов малорастворимые соединения, а железо, алюминий, скандий, бериллий, цирконий, ниобий, тантал образуют очень прочные комплексные соединения с фторид-ионами, которые можно разрушить при нагревании с нелетучей кислотой, например, с серной. Удалить из раствора плавиковую кислоту можно, например, нагреванием в присутствии серной кислоты, щавелевой кислоты или многократным выпариванием при нагревании с дистиллированной водой.

Бромоводородная кислота является сильной кислотой, но она слабее соляной кислоты. Большинство бромидов растворимо в воде. Бромоводородную кислоту используют при определении микроэлементов в минералах мышьяка, сурьмы, олова. При разложении в растворах бромоводородной кислоты образуются летучие бромиды олова, мышьяка, сурьмы, селена и их можно отогнать в ходе нагревания, как мешающие или в случае определения этих элементов отделить методом отгонки от матрицы пробы.

Концентрированная **азотная кислота** является сильным окислителем, энергично взаимодействует с металлами за исключением золота, платины и металлов платиновой группы. Разбавленная и концентрированная азотная кислота энергично растворяет минералы из группы сульфидов и фосфатов. В азотной кислоте растворимы сульфидные и окисленные медные руды, сульфидные минералы железа пирит и марказит. При дальнейшем анализе нитрат-ионы обычно удаляют выпариванием раствора с серной кислотой. Почти все соли азотной кислоты растворимы, но при разложении в азотной кислоте проб, содержащих олово и сурьму, могут образоваться малорастворимые продукты гидролиза этих элементов. Азотную кислоту

чаще используют в смеси с другими кислотами — с соляной, серной, хлорной. Например, известны уже упомянутые смеси с соляной кислотой: царская водка (соотношение 1:3) и обратная царская водка (соотношение 3:1). Азотная кислота может оказывать пассивирующее действие при растворении, например, алюминия, хрома из-за образования на поверхности оксидной пленки. Окислительную способность азотной кислоты используют при минерализации проб с органической матрицей.

Серная кислота является активным растворителем ряда минералов и руд. Серную кислоту применяют, например, для разложения сульфидных минералов мышьяка, сурьмы и олова, для разложения природных сплавов этих металлов, для разложения фторосиликатов и соединений, содержащих ниобий, тантал, цирконий, для разложения металлов и сплавов. Для повышения температуры и эффективности разложения минералов, содержащих ниобий, тантал, редкоземельные элементы, используют, например, смесь серной кислоты и сульфата аммония. В растворах серной кислоты возможно образование мало растворимых сульфатов бария, стронция, свинца, серебра, ртути (I). Серная кислота относится к высококипящим кислотам и ее применяют для удаления из раствора кислот с более низкой температурой кипения, особенно, плавиковой, как добавку для подавления летучести соединений аналитов. Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства и ее используют для мокрого озоления органических соединений, разбавленная кислота таких свойств не проявляет. При длительном нагревании в концентрированной серной кислоте могут образоваться безводные плохо растворимые соли алюминия, хрома, никеля, железа, редкоземельных элементов.

. Концентрированная **хлорная кислота** при температуре кипения ее азеотропной смеси с водой ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) — очень сильный окислитель, который используют для разложения различных минералов, сплавов железа, ряда сталей, неразлагающихся в других кислотах. Хлорную кислоту часто приме-

няют для минерализации проб с органической матрицей. При работе с хлорной кислотой высокой концентрации необходимо соблюдать осторожность. Следует помнить о взрывоопасных свойствах этого растворителя (72%-й раствор) и использовать защитные экраны и очки, особенно при контакте хлорной кислоты с органическими веществами (в случае опасной ситуации следует отключить нагрев и разбавить смесь водой, разбавленная хлорная кислота окислительных свойств не проявляет). Для исключения таких ситуаций пробы с органической матрицей лучше вначале обработать азотной кислотой, а затем добавлять хлорную кислоту. Соли хлорной кислоты хорошо растворимы за исключением малорастворимых соединений калия, рубидия, цезия и часто при разложении серную кислоту заменяют хлорной кислотой для исключения образования малорастворимых сульфатов.

Фосфорную кислоту для разложения используют очень редко, в специальных случаях. Большинство фосфатов являются нерастворимыми соединениями. Присутствие фосфат-ионов может оказывать мешающее действие на дальнейший ход анализа. При нагревании фосфорной кислоты образуются полифосфорные кислоты, т. е. происходят процессы полимеризации, что усложняет разложение проб. Тем не менее, фосфорную кислоту используют, например, для разложения глиноземов и шлаков, содержащих алюминий, фосфатов редкоземельных элементов, например, монацита, или как комплексообразующий агент, например, при разложении сталей, в фазовом анализе. Нагревание фосфорной кислоты при 300 °С приводит к образованию плава фосфорной кислоты — очень активного разлагающего агента.

При разложении в кислотах могут наблюдаться процессы пассивации — образование на поверхности пробы нерастворимых продуктов реакции, что замедляет процесс разложения пробы. Например, это могут быть оксидные пленки, как в случае с азотной кислотой, сульфатные соединения или образо-

вавшиеся фосфаты. В таких случаях принимают специальные меры, например, ускоряют разложение окислением или восстановлением продуктов реакции, смачивают пробы спиртом перед разложением и т. д.

Если проба гигроскопична, как, например, марганцевые руды или железо-марганцевые конкреции, предварительно перед разложением пробу помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 °С и рассчитывают содержание аналита в пробе на высушенную пробу.

Некоторые руды могут содержать органические вещества, например, железная руда гетит. Перед разложением такие руды подвергают обжигу для удаления органических веществ, мешающих в ходе химического анализа. Если аналит при обжиге может перейти в летучую форму и быть потерян, этот процесс исключают.

Разложение проб в растворах **щелочей** (растворах гидроксидов натрия и калия), в растворах карбонатов натрия и калия, в аммиачных растворах используют для перевода аналитов в раствор в виде анионов, карбонатных соединений, в фазовом анализе. Щелочное разложение проводят в посуде из стеклоуглерода, фторопласта. Полученные после разложения растворы переводят в сосуды из полимерных материалов и анализируют в тот же день. Такие процессы часто могут осложняться пассивацией пробы, процессами гидролиза, полимеризации, комплексообразования и т. д.

Для проб, нерастворимых в кислотах или для остатка, оставшегося после кислотного разложения, используют сухой способ — **сплавление**. В результате сплавления образуются соединения, растворимые в воде или кислотах. Сплавление это взаимодействие компонентов пробы с реагентами-плавнями при нагревании (от 300–400 °С до 1000 °С и выше) до образования жидкой фазы. Плавни делятся на щелочные (например, карбонаты, бораты, гидроксиды щелочных металлов) и кислот-

ные (например, бисульфаты, пиросульфаты, бифториды щелочных металлов) и могут проявлять окислительные и восстановительные свойства. Для усиления этих свойств вводят добавки, например, для усиления окислительных свойств — нитрат калия, перхлорат калия и др., для усиления восстановительных свойств — например, серу. Выбор плавня зависит от цели анализа, характера пробы, свойств плавня. Процесс сплавления проводят в муфельной печи в фарфоровых, кварцевых, железных, никелевых, платиновых, стеклоуглеродных, серебряных, золотых, циркониевых, алундовых и др. тиглях. Сплавление по времени может занимать от 10–15 минут до 30–40 минут и более. Масса плавня берется в 10–40-кратном избытке по отношению к пробе. Тигель заполняют смесью пробы и плавня не больше, чем наполовину, закрывают крышкой и ставят в нагретую до температуры сплавления муфельную печь. По окончании сплавления тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают. О полноте сплавления можно судить по внешнему виду плава. Плав должен быть однородным и чаще всего прозрачным. Самая длительная стадия сплавления следующая — выщелачивание плава водой или кислотой в зависимости от цели анализа.

Особо стоит вопрос о выборе материала тиглей. Высокая химическая активность плавней, длительность сплавления при высоких температурах способствуют реакциям взаимодействия с материалом тиглей. Если неправильно выбран материал тиглей или не соблюдаются условия работы с данным материалом, это может привести, с одной стороны, к загрязнению пробы элементами, входящими в состав материала тиглей, с другой — к образованию соединений с аналитами на стенках тиглей. Таким образом, материал тигля выбирают с учетом химического состава пробы, характеристики плавня и температуры сплавления. Для учета погрешностей, связанных с использованием избытка плавней, необходимо проводить холостую пробу через все стадии сплавления.

Условия сплавления с различными плавнями

Плавень	$t_{\text{сплавл.}}, ^\circ\text{C}$	Материал тигля
Щелочи	400–500	серебро, никель, железо, цирконий
Карбонаты щелочных металлов	500–1000	платина, цирконий, стеклоглуглерод
Карбонат натрия и бура	800–1200	платина
Пероксид натрия	500	железо, никель, алунд, серебро, цирконий
Пиросульфат калия или бисульфат калия	500	фарфор, кварц, платина
Бифторид калия	700–800	платина
Карбонаты щелочных металлов и сера	300–400 спекание	фарфор
Карбонаты щелочных металлов и оксид кальция (либо оксид магния)	300–400 спекание	фарфор, платина

Главным недостатком сплавления помимо загрязнения пробы и возможных потерь анализов является большой солевой фон после выщелачивания. Для снижения солевого фона используют комбинированный способ — разложение в кислоте и доплавление нерастворившегося остатка либо спекание.

Спекание — взаимодействие веществ в твердой фазе при высоких температурах. Вскрытие проб спеканием основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на процессах диффузии и реакциях обмена. Избыток плавня берут примерно двукратный. В результате спекания получают продукты реакции в виде рыхлой губчатой массы. Реакционная способность системы зависит от выбранных условий: количества реагента, размера частиц, времени и температуры нагрева. Постепенное повышение температуры и рыхление массы в результате выделения газов активизируют процесс. Спекание — это реакции в твердой фазе, протекают медленно и могут сопровождаться различными побочными

процессами, что осложняет механизм спекания. Погрешности при спекании те же, что и при сплавлении. Отличие в использовании меньшего избытка реагентов. Обязательно параллельно проводят холостую пробу.

При определении микроэлементов в объектах, содержащих органические вещества, предварительно проводят процессы **озоления или минерализации** пробы. В основе минерализации реакция окисления органических веществ при нагревании до летучих оксидных форм. Таким образом, для анализов этот процесс можно рассматривать как демаскирование из комплексных соединений с органическими веществами и как процесс устранения мешающего влияния органических веществ на дальнейший ход анализа. При **сухом озолении** в открытых системах при температуре 450–550 °С окислителем является кислород воздуха. Иногда используют окислительные добавки для ускорения процесса, например, азотную кислоту, либо проводят озоление в закрытых системах в токе кислорода. Озоление проводят в чашках при постепенном повышении температуры. Сначала пробы нагревают на нагревательной плите до обугливания (жидкие пробы выпаривают предварительно на водяных банях досуха), затем помещают в муфельную печь, нагретую до температуры плиты (200–300 °С) и повышают температуру постепенно до 450–550 °С примерно на 50 °С за 30 минут. Продолжительность озоления зависит от температуры нагрева, природы образца, размера частиц, толщины слоя (реакция экзотермичная, поэтому пробу распределяют тонким слоем по дну чашки) и может длиться несколько часов, а иногда и дней. О полноте озоления можно судить по светлому цвету минерального остатка и отсутствию темных включений. Метод прост в исполнении, доступен, нет загрязнения со стороны реактивов. Потери за счет летучести (в виде галогенидов, оксидов, солей, в элементном виде) можно снизить введением добавок, например, серной кислоты или комплексообразующих агентов или проводить озоление в закрытых системах. Для уменьше-

ния контакта пробы с материалом посуды используют инертные добавки, например, оксиды магния или кальция. Для ряда анализов, таких, например, как ртуть, мышьяк, сухое озоление в открытых системах проводить не рекомендуется во избежание потерь. Для этого используют закрытые системы, например, кислородные бомбы, бомбы Берглю, различные установки, например, с использованием возбужденного кислорода.

Для **мокрого озоления** применяют растворы сильных окислителей при нагревании (примерно до 100–200 °С): растворы минеральных кислот-окислителей и их смеси, растворы перманганата калия, дихромата калия, пероксида водорода и др. Мокрое озоление проводят в открытых и закрытых системах. При мокром озолении меньше вероятность потерь анализов в виде летучих соединений, но за счет многократной обработки пробы реагентами — окислителями возможно загрязнение пробы и поэтому реагенты должны быть очень чистые, желательно марки ос.ч. Для ускорения мокрого озоления и избежания потерь анализов в виде летучих соединений используют закрытые системы — автоклавы, микроволновые печи.

Автоклавы представляют реакционную камеру с различными покрытиями (стеклоуглерод, платина, фторопласт), помещенную в стальной сосуд с крышкой. Преимущества такого разложения: не требуется большой избыток реагентов, меньше время разложения, меньше возможность потерь анализов.

При разложении в микроволновых печах при повышенном давлении выше температура кипения, увеличивается окислительная способность кислот, возрастает скорость процесса (время разложения сокращается примерно на 80%), обеспечивается равномерность нагрева проб, меньше расход реагентов.

Для ускорения разложения используют ультразвук. Воздействие ультразвука может оказывать перемешивающее, диспергирующее, тепловое, окисляющее действия. Время разложения сокращается в 20–40 раз. Но при этом наблюдается высокое значение холостой пробы за счет воздействия ультразвука на мате-

риал посуды и возможно выщелачивание ряда элементов в пробу из материала посуды.

После минерализации пробы полученный минеральный остаток переводят в раствор оптимальным для данного случая способом.

Таким образом, нет и не может быть универсального способа вскрытия проб. В каждом конкретном случае выбор метода разложения будет зависеть от аналитической задачи, свойств анализируемого материала, от дальнейшего хода анализа.

После разложения пробы полученный раствор в одних случаях разбавляют, т.е. **количественно** переводят в мерные колбы определенной вместимости. Для этого полученный после разложения раствор переводят осторожно во избежание потерь аналита в мерную колбу через воронку, а иногда это совмещают с фильтрованием, обмывают сосуд, в котором проводилось разложение, воронку или фильтр не менее трех раз небольшими количествами дистиллированной воды и промывные воды присоединяют к раствору в мерной колбе. Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и анализируют. Такой прием позволяет повторять анализ полученного раствора неоднократно и использовать раствор для многокомпонентного анализа.

В других случаях анализируют весь полученный раствор без разбавления.

Дальнейшая пробоподготовка полученного раствора или аликвотной пробы предусматривает устранение матричного влияния различными способами (маскирование, методы разделения и концентрирования и др.), перевод аналита в активную аналитическую форму, создание оптимальных условий для измерения аналитического сигнала /2, 5–6/.

3. Практическая часть

3.1. Комплексометрическое определение содержания железа в бокситах после щелочного сплавления

Бокситы это породы, основными минералами которых являются гидратированные оксиды алюминия. В зависимости от степени гидратированности оксида алюминия различают типы бокситовых пород — моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание оксида алюминия колеблется от ~ 36% до ~ 80%

Содержание оксидов железа в бокситах может составлять от долей процента до ~ 30–36%.

Для разложения бокситов проводят сплавление со щелочами. Для определения содержания железа в бокситах используют титриметрические, фотометрические методы, метод атомно-абсорбционной спектроскопии и др. Большие содержания железа можно определять с помощью титриметрических методов анализа. Комплексометрический метод определения содержания железа в бокситах основан на титровании железа при $\text{pH} \sim 1,5\text{--}2$ трилоном Б в присутствии в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты.

Реактивы:

1. Гидроксид калия, х. ч.
2. Соляная кислота, 1М раствор
3. Сульфосалициловая кислота, 20%-й раствор
4. Аммиак, 1:1 и 1:4
5. Трилон Б, 0,025 М раствор

Выполнение определения

В стеклоуглеродный тигель помещают 5 г гидроксида калия и всыпают навеску боксита — 0,4 г, взятую на аналитических весах. Содержимое тигля быстро перемешивают вращательными движениями и сплавляют в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 20 мин. После сплавления тигель охлаждают, протирают дно тигля смоченной в дистиллированной воде фильтровальной бумагой и осторожно выщелачивают плав в стакане в 180 мл кипящей 1М соляной кислоты. Для проведения выщелачивания тигель с помощью щипцов погружают в раствор постепенно, чтобы избежать бурного протекания реакции (щипцы не должны касаться раствора в стакане). Нагревают содержимое стакана вместе с тиглем при перемешивании до полного растворения плава и просветления раствора. Раствор охлаждают и **количественно** переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, для этого обмывают стакан с тиглем не менее трех раз дистиллированной водой и присоединяют промывные воды к основному раствору, доводят до метки водой и перемешивают.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 25–100 мл (в зависимости от содержания железа) отбирают в коническую колбу вместимостью ~ 250–300 мл (разбавляют, если необходимо, до 100 мл дистиллированной водой), добавляют 3 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и перемешивают. Если раствор имеет красно-лиловую окраску, его нейтрализуют раствором аммиака (сначала раствором аммиака 1:1, затем более разбавленным раствором аммиака 1:4) до появления красно-бурого цвета. Затем добавляют еще 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты (для создания рН 1,6–1,8). При этом раствор должен приобрести снова красно-лиловый цвет. Раствор нагревают до 40–50 °С и медленно титруют раствором комплексона III до желтой окраски раствора.

По результатам титрования рассчитывают процентное содержание железа в боксите на оксид железа (III), доверительный интервал определяемой величины, относительную погрешность результата анализа /7–8/.

3.2. Потенциометрическое определение содержания германия в оптических стеклах после разложения в щелочи

Стекла — технологические продукты, получаемые при охлаждении расплава, содержащего соединения кремния, бора, фосфора, калия, алюминия, магния и других элементов. Таким образом, стекла являются по сути силикатными материалами. Для придания определенных свойств стеклу вводят различные добавки, например, соединения стронция, ванадия, хрома, меди, германия, молибдена и других элементов. Для перевода стекла в раствор используют сплавление или щелочное разложение.

Метод определения германия в стекле основан на титровании трипирокатехингерманиевой кислоты раствором щелочи с потенциометрической индикацией. В избытке пирокатехина образуется двухосновная трипирокатехингерманиевая кислота. Для разрушения карбонат-ионов, которые мешают титрованию, раствор кипятят.

Реактивы:

1. Гидроксид натрия, 20%-й раствор
2. Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-й раствор
3. Соляная кислота, 1:1 и 1 М
4. Гидроксид натрия, 1%-й раствор
5. Гидроксид натрия, 0,025 М раствор
6. Пирокатехин, х. ч.

Выполнение определения

Навеску стекла, 0,1–0,5 г, помещают в стеклоуглеродную

чашку, приливают 8–10 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают, не допуская разбрызгивания, до полного растворения и получения сиропообразного остатка. После охлаждения стенки чашки обмывают дистиллированной водой и остаток растворяют при нагревании с перемешиванием в 20–25 мл дистиллированной воды. Раствор **количественно** переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, для этого обмывают чашку не менее трёх раз дистиллированной водой и присоединяют промывные воды к основному раствору в мерной колбе, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переводят в сухой сосуд из полимерного материала.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 20–25 мл, помещают в стакан вместимостью ~ 150 мл, добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и по каплям раствор соляной кислоты (1:1) до розовой окраски. (Подготовку раствора к титрованию и титрование проводят поочередно с каждой аликвотной пробой). Раствор кипятят 5–10 мин, охлаждают, опускают в стакан магнитный элемент, электроды, разбавляют раствор примерно до 50 мл дистиллированной водой и нейтрализуют раствор до pH 5 раствором щелочи или кислоты. (Для разбавления аликвотной пробы раствора в стакане использовать только прокипяченную дистиллированную воду, без углекислого газа). Затем добавляют 0,2 г пирокатехина и после его растворения образовавшуюся трипирокатехингерманиевую кислоту титруют 0,025 М раствором гидроксида натрия (добавляют по 0,2 мл, а в области скачка по 0,1 мл титранта) и регистрируют pH раствора.

По полученным экспериментальным данным строят кривую титрования pH — объем щелочи, находят значение объема титранта в точке эквивалентности и рассчитывают процентное содержание германия в стекле на оксид германия(IV), достоверный интервал определяемой величины, относительную погрешность результата анализа /7–8/.

3.3. Фотометрическое определение содержания марганца с периодатом калия после минерализации и кислотного разложения почв

Химический состав почв разнообразен. В почвах содержатся минеральные компоненты, органические вещества и соединения смешанного характера. Минеральная часть почв по своему химическому составу соответствует силикатным породам.

Для разложения почв используют сплавление или кислотное разложение. При анализе почв на неорганические компоненты для демаскирования аналитов из соединений с органическими веществами и устранения мешающего влияния органических соединений предварительно проводят процесс минерализации почв.

Марганец в почвах по содержанию относится к примесным компонентам. Его концентрации могут составлять от тысячных долей до десятых долей процента. При этом формы соединений марганца в почвах довольно разнообразны. Для определения содержания марганца в почвах используют фотометрические, электрохимические методы анализа, методы атомно-абсорбционной спектроскопии и др. методы. Один из методов фотометрического определения марганца в почвах основан на измерении светопоглощения перманганат — ионов, образующихся при окислении ионов марганца (II) периодатом калия в кислой среде

Определению марганца мешают присутствующие в анализируемом растворе восстановители, в том числе хлорид-ионы. Их предварительно удаляют нагреванием раствора до паров серной кислоты. Мешающее влияние железа устраняют введением фосфорной кислоты. Присутствие фосфорной кислоты препятствует осаждению марганца в виде гидроксида марганца (II) и периодата (или иодата) марганца и железа. Метод отличается большой селективностью, но мало чувствителен ($E=2.4 \cdot 10^3$ при $\lambda = 528$ нм).

Реактивы:

1. Плавиковая (фтороводородная кислота), конц.
2. Серная кислота, 1:1 и конц.
3. Фосфорная кислота, конц.
4. Периодат калия, х. ч.

Выполнение определения

Навеску почвы, 2–3 г, помещают в стеклоуглеродную чашку, распределяют ее равномерно тонким слоем по дну чашки и ставят в муфельную печь, нагретую до ~ 200–300 °С. Постепенно доводят температуру печи до 550 °С и выдерживают пробу в печи в течение 1–2 часов до полного озолоения пробы. Если в пробе остались темные частицы органического вещества, озолоение продолжают до полного озолоения. После охлаждения остаток в чашке смачивают дистиллированной водой, приливают 10 мл концентрированной плавиковой кислоты (**СОБЛЮДАТЬ ПРАВИЛА РАБОТЫ С ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ!**) и 5 мл серной кислоты (1:1). Осторожно вращательными движениями перемешивают содержимое чашки и нагревают при слабом нагреве (~100 °С) до полного выделения паров фторида кремния. а затем увеличивают температуру нагрева (~300–400 °С) и нагревают пробу до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают чашку, обмывают стенки чашки небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют 5–7 капель раствора серной кислоты (1:1) и снова нагревают до паров серной кислоты. Охлаждают и растворяют остаток при нагревании с перемешиванием в 20–25 мл дистиллированной воды.

Полученный раствор охлаждают и **количественно** методом декантации сливают через воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл. Осадок в чашке 2–3 раза промывают дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к основному раствору в мерной колбе. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и после отстаивания фильтруют

часть раствора для анализа в коническую колбу вместимостью ~ 50–100 мл.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 10–25 мл, помещают в стаканчик вместимостью ~ 100 мл, разбавляют до ~ 25 мл дистиллированной водой, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл концентрированной фосфорной кислоты, 0,2 г периодата калия и перемешивают до растворения соли. Раствор нагревают почти до кипения и выдерживают в течение 10 мин при температуре около 90 °С для окисления марганца и развития окраски раствора, характерной для перманганат-ионов. Раствор охлаждают, переводят **количественно** в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda=528$ нм на фотоколориметре относительно раствора сравнения, содержащего все реактивы за исключением аликвотной пробы анализируемого раствора (кюветы 20 мм или 50 мм).

Методом градуировочного графика рассчитывают процентное содержание марганца в почве на оксид марганца (II), доверительный интервал определяемой величины, относительную погрешность результата анализа, содержание марганца в мг/кг почвы /7–8/.

3.4. Определение содержания железа во фруктах фотометрическим методом после микроволнового разложения

Фрукты относятся, с одной стороны, к биологическим объектам, как представитель флоры, с другой — к классу пищевых продуктов, как растительное сырье. В состав плодов входят вода, различные органические соединения — белки, углеводы, органические кислоты, клетчатка, жирные летучие кислоты, витамины, микроэлементы, в число которых входит железо. Содержание железа может значительно колебаться в зависимости

от вида фрукта, а для одного вида фруктов — от сорта. Так, для яблок содержание железа может составлять от 0,5 мг/100 г до 2,2 и больше мг/100 г. Для определения железа в пищевых продуктах используют различные методы: фотометрические, атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ и др.

На стадии пробоподготовки при определении содержания микроэлементов в биологических объектах, пищевых продуктах необходимо исключать влияние органической матрицы на дальнейший ход анализа. Для этого проводят минерализацию пробы. Наиболее эффективны минерализация и разложение таких проб с использованием сверхвысокочастотного излучения в микроволновой печи. Сверхвысокочастотное излучение в печи воздействует на весь объем пробы, обеспечивает стабильность условий нагрева, равномерное и быстрое нагревание пробы. При этом исключается загрязнение пробы, меньше потерь летучих веществ, меньше расходуется реагентов и значительно сокращается время разложения пробы.

Для определения общего содержания железа фотометрическим методом с о-фенантролином или дипиридиллом необходимо перевести железо (Ш) в форму железа (II). В качестве восстановителя можно использовать аскорбиновую кислоту. Мешающее влияние со стороны сопутствующих компонентов, например, алюминия, титана, устраняют добавлением винной кислоты. Измеряют величину светопоглощения комплекса железа (II) с о-фенантролином или с дипиридиллом при длине волны 490 нм.

Реактивы:

1. Азотная кислота, конц.
2. Пероксид водорода, 30%-й раствор
3. Аммиак, 1:1
4. Ацетатный буферный раствор pH 4,0–4,7
5. Винная кислота, 3%-й раствор

6. Индикатор пентаметоксикрасный, 0,1%-й раствор
7. О-фенантролин солянокислый 0,1%-й водный раствор или
8. Дипиридил, 0,25%-й раствор
9. Аскорбиновая кислота, 1%-й водный раствор, свежеприготовленный

Выполнение определения

Яблоки (или другие фрукты), 2–3 штуки, очищают от кожуры пластмассовым ножом, натирают на пластмассовой или стеклянной терке, тщательно перемешивают полученную массу и берут навески, 2 г, на аналитических весах в бюксы. Добавляют 6 мл концентрированной азотной кислоты и переводят содержимое в автоклавы, затем ополаскивают бюксы 2 мл пероксида водорода и переводят в автоклавы, перемешивают вращательными движениями содержимое автоклавов, при этом надо следить, чтобы на стенках автоклавов не осталось частиц пробы. **Далее необходимо следовать правилам эксплуатации микроволновой печи.**

Предварительно включают микроволновую печь и прогревают её в течение 30 минут. Один из сосудов снабжается датчиками для измерения температуры и давления во время разложения — это контрольный сосуд. Закрывают сосуды крышками, помещают автоклавы в защитные рубашки, вкручивают в крышку клапаны с защитными мембранами (для сброса давления) и помещают собранные сосуды в каркасы. Затем равномерно распределяют каркасы на столике в микроволновой печи. После размещения каркасов с сосудами в печи выбирают программу и запускают печь.

После разложения пробы и охлаждения сосудов в вытяжном шкафу осторожно откручивают клапаны для сброса давления, вынимают уплотняющую крышку, обмывают её над сосудом дистиллированной водой из промывалки. Полученный раствор

переводят **количественно** в мерную колбу вместимостью 50 мл, для этого ополаскивают контейнер не менее трех раз небольшими количествами дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к основному раствору в мерной колбе. Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор анализируют на содержание железа.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 10–25 мл, помещают в стаканчик вместимостью 50 мл и выпаривают раствор до объема приблизительно 1–2 мл. Остаток после охлаждения растворяют при нагревании в 10–15 мл дистиллированной воды и полученный раствор после охлаждения переводят **количественно** в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до ~ 25 мл дистиллированной водой. Приливают 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл раствора винной кислоты и перемешивают. Далее нейтрализуют раствор по индикатору пентаметоксикрасному (добавить 1–2 капли) раствором аммиака до исчезновения окраски, перемешивают, добавляют еще избыток аммиака 2–3 капли, приливают 5 мл буферного раствора, перемешивают и добавляют 5 мл раствора дипиридила или о-фенантролина и после перемешивания доводят раствор до метки дистиллированной водой. Перемешивают.

Через 30 минут измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или на фотоколориметре при длине волны 490 нм относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, которые добавляли в анализируемую пробу.

Рассчитывают содержание железа в яблоках методом градуировочного графика в мг/100 г яблок, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа /7–8/.

4. Список литературы

1. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 3. Химический анализ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений/[И.Г. Зенкевич и др.]; под ред. Л. Н. Москвина. — М.; 2010. — 368 с.
2. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М. 2003. 243 с.
3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. М. 1984. 432 с.
4. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М. 1968. 276 с.
5. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтэе Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух книгах. М. 1978. 816 с.
6. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л. 1991.
7. Харитонов Ю. А., Григорьева В. Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. М. 2007. 304 с.
8. Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. М. 2010. 304 с.

Оглавление

1. Введение в химический анализ. Схема химического анализа.	3
2. Методические основы переведения пробы в раствор	7
3. Практическая часть	42
3.1. Комплексометрическое определение содержания железа в бокситах после щелочного сплавления	42
3.2. Потенциометрическое определение содержания германия в оптических стеклах после разложения в щелочи	44
3.3. Фотометрическое определение содержания марганца с периодатом калия после минерализации и кислотного разложения почв	46
3.4. Определение содержания железа во фруктах фотометрическим методом после микроволнового разложения	48
4. Список литературы	30

Учебное издание

Слесарь **Нина Ивановна**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ**

Методические указания к практикуму
студентов-бакалавров IV-го курса
Института Химии СПбГУ

Компьютерная верстка: Мещерин В. В.

Подписано в печать 16.01.2016. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,41. Тираж 500 экз. Заказ № 126.

Отпечатано в Издательстве ВВМ .
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.