

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт Химии

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Методические указания к практикуму
(для магистров II курса Института Химии СПбГУ)

Санкт-Петербург

2016

УДК 543(076)
ББК 24.4
А64

Утверждено на заседании методической комиссии Института Химии
Санкт-Петербургского Государственного Университета.
Протокол заседания № 06/91-04-15 от 11 ноября 2016 г.

Авторы:

к.х.н., доцент Н.И. Слесарь
к.х.н., доцент В.В. Никоноров
к.х.н., доцент Т.Г. Никитина

Рецензенты:

д.х.н., проф. А.В. Булатов
к.х.н., доцент Н.А. Мельникова

А64 Анализ природных и промышленных объектов. Методические указания к практикуму. Для магистров II курса Института Химии СПбГУ / Н.И. Слесарь, В.В. Никоноров, Т.Г. Никитина. – СПб.: Изд-во «ВВМ», 2016. – 72 с.

ISBN 978-5-9651-1039-1

Методические указания написаны к лабораторным занятиям для студентов-магистров в соответствии с программой подготовки магистров Института Химии. В методических указаниях приведены методики анализа различных объектов, наиболее значимых из видов минерального сырья, технологических продуктов, объектов окружающей среды, биологических материалов. На примере этих методик студенты, исходя из цели химического анализа и характеристики объекта, обосновывают выбор метода определения и соответственно выбор тех или иных способов пробоподготовки, а именно: способ разложения проб, способы устранения матричного влияния сопутствующих компонентов, создание оптимальных условий для измерения аналитического сигнала, проводят обработку аналитического сигнала методом градуировочного графика или методом государственного стандартного образца (ГСО) и выполняют проверку правильности полученных результатов анализа независимым методом либо методом добавок или по стандартному образцу (ГСО). По полученным результатам оценивают доверительный интервал определяемой величины и погрешность анализа.

УДК 543(076)
ББК 24.4

ISBN 978-5-9651-1039-1

© Слесарь Н.И., Никоноров В.В.,
Никитина Т.Г., 2016

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день без химического анализа не может работать ни одна отрасль производства, иначе говоря, без оценки качества продукции производство будет неконкурентоспособным. Мониторинг окружающей среды — неперемнное условие сохранения оптимальных условий жизни на Земле. Без химического анализа невозможна диагностика заболеваний. Заключение экспертов в криминалистике, в искусствоведении, в археологии проводятся с привлечением результатов химического анализа.

Объектами химического анализа могут быть различные виды минерального сырья и продукты его обогащения, энергетическое сырье, технологические изделия (например, металлы и их сплавы, керамические и строительные материалы, удобрения, оптические стекла, стекловоды, полупроводники, изделия волоконной оптики и т. д.), археологические находки, криминалистические объекты, объекты окружающей среды (почвы, воды, воздух, биологические материалы), сточные и сбросные воды, пищевые продукты, пищевое сырье, фармацевтические препараты, физиологические растворы.

Перед проведением химического анализа формулируют аналитическую задачу исходя из цели анализа и требований, предъявляемых к результатам анализа, выбирают метод конечного определения и составляют схему анализа. Метод химического анализа выбирают с учетом **характеристики объекта и аналита**, массы пробы, количества проб (объема работы), требований, предъявляемых к химическому анализу.

Глава 1. АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Минералы — это природные химические соединения, образовавшиеся в результате геохимических процессов естественным путем и залегающие в земной коре. Один, два или большее количество минералов при промышленно значимых их содержаниях в земной коре называют рудой. Горные породы, сопровождающие эти минералы в руде, называют пустой или вмещающей породой или породообразующими минералами. Минералы, а их известно в настоящее время около 4000, можно классифицировать по форме соединения на самородные (в элементном виде насчитывается порядка 24), на оксидные (известно около 250 минералов), на гидроксидные, в виде различных солей: силикатов, карбонатов, сульфатов, фосфатов, ванадатов, хроматов, хлоридов, фторидов, сульфидов и т. д.

В отдельный класс выделено энергетическое сырье, так называемые каустобиолиты: торф, бурый и каменный уголь, антрацит, горючие сланцы и газы, нефть.

К наиболее распространенным самородным минералам относятся, например, сера, графит, золото, а к сульфидам (известно до 350 минералов) — галенит PbS , сфалерит ZnS , пирит FeS_2 . Из галогенидных соединений известны, например, галит $NaCl$, флюорит CaF_2 (всего около 100 видов). Из оксидных минералов наиболее распространен кварц SiO_2 . К этому классу относятся оксидные и гидроксидные минералы железа: гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , лимонит $FeO \cdot OH$ ($HFeO_2$), оксид алюминия — боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Оксидные и сульфидные минералы образуют полиметаллические руды. Если преобладают в руде оксидные минералы, такие руды называют окисленными, если сульфидные минералы, то руды называют сульфидными. Если в руде присутствуют и оксидные и сульфидные минералы, такие руды называют смешанными.

Из карбонатных соединений (порядка 100 видов) можно отметить, например, кальцит $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$ и др. Из сульфатных минералов (примерно 180 минералов) — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$,

целестин SrSO_4 и др. Фосфаты, ванадаты, арсенаты составляют до 300 видов минералов. Один из известных минералов этой группы — апатит. Основная масса фосфора земной коры находится именно в этом минерале. На долю силикатных образований приходится до 1/3 всех минералов земной коры. Основную часть этой группы составляют полевые шпаты. Помимо самостоятельных залежей в земной коре силикатные породы являются одной из основных вмещающих пород для рудных минералов.

1.1. Анализ силикатных пород

Силикатные породы, как и карбонатные, сульфатные, хлоридные, фосфатные, фторидные, боратные, относятся к рудному неметаллическому сырью. Часто эти породы называют еще нерудным сырьем. Помимо силикатов это апатиты, глины, пески, известняки, кальциты, магнезиты, доломиты и т. д. Число силикатных пород является самым значительным среди всех видов минерального сырья. В основе структуры силиката — так называемый кремнекислородный тетраэдр. Один из атомов кислорода в тетраэдре может, например, принадлежать сразу двум тетраэдрам, и тетраэдры таким образом могут объединяться в циклы из двух, трех, четырех, шести тетраэдров, а далее в более сложные структуры. Этим объясняется такое большое разнообразие силикатных пород. Кремний в тетраэдре может замещаться на алюминий или бор и тогда такие силикаты называют алюмосиликатами или боросиликатами. Кислород является одним из основных элементов в земной коре, поэтому принято приводить химический состав природного сырья **условно** в форме оксидов. Содержание таких элементов, как, например, хлор, фтор, которые не связаны с кислородом, представляют в элементном виде. Основная часть кислорода земной коры находится в составе силикатных пород. Силикатные породы имеют сложный химический состав. По содержанию кремния силикатные породы можно условно классифицировать на ультракислые (до 80 % и более SiO_2), кислые (~65–80 % SiO_2), средние породы (~55–65 % SiO_2), основные (~40–55 % SiO_2) и ультраосновные породы (~40 % и $<\text{SiO}_2$). К макрокомпонентам силикатных пород относятся кремний, алюминий, железо(II) и железо(III), титан, кальций, магний, калий, натрий. На уровне примесных компонентов в силикатных породах могут находиться соединения марганца, фосфора, азота, никеля, кобальта, хрома, ванадия, лития, бария, серы, фтора, хлора, бора, цинка, стронция, углерода, а на уровне микросодержаний могут быть такие элементы, как вольфрам, молибден, тантал, ниобий, бериллий,

олово и т. д. В состав силикатных пород входит вода. Анализ силикатов, так называемый **силикатный анализ**, включает определение содержания макрокомпонентов: кремния, алюминия, общего железа, титана, кальция, магния, марганца. Из отдельных навесок определяют содержание железа(II), натрия, калия, воды, ванадия, хрома, фосфора, фтора и других элементов. Силикатные породы, особенно кислые, не растворяются полностью в кислотах. При проведении анализа силикатов на определение содержания макрокомпонентов используют сплавление со щелочными плавнями. При определении содержания отдельных элементов для разложения силикатных пород используют смеси кислот, например, смесь фтороводородной (плавиковой) кислоты и серной или азотной кислот или сплавление.

Существуют различные **схемы анализа силикатных пород** (силикатного анализа). Выбор схемы зависит от цели анализа. Для стандартизации образцов, например, используют **классическую схему** анализа, в основе которой сплавление силиката (навеска 0,5 г) со щелочными плавнями, выщелачивание с помощью соляной кислоты и последующее **гравиметрическое** определение кремния и **комплексометрическое** определение алюминия, железа общего, кальция, магния. Содержание титана и марганца определяют фотометрическим методом. Железо(II) определяют из отдельной навески после разложения в инертной среде титриметрическим методом. Щелочные металлы — натрий и калий, как правило, определяют после кислотного разложения силикатов или после сплавления по методу Лоуренса — Смита методом пламенной фотометрии.

Ускоренная схема анализа силиката основана на сплавлении навески пробы (0,1 г) с содой и бурой с последующим выщелачиванием раствором соляной кислоты. Определение элементов проводят методом прямой и дифференциальной спектрофотометрии либо методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В этой схеме анализа необходимо контролировать кислотность анализируемого раствора, особенно при определении кремния. Кроме этого важным фактором при определении кремния является и концентрация кремния, она не должна превышать ~200 мкг/мл. При определении содержания кремния фотометрическим методом по синей форме молибдокремниевой кислоты (по «молибденовой сини») оптимальное значение pH раствора (pH 1–2) и соответствующая концентрация кремния в растворе гарантируют нахождение кремния в мономерной форме для образования молибдокремниевой кислоты.

При анализе силикатов обязательно проведение холостого опыта. Для этого смесь плавней проводят через все стадии анализа.

Существуют **современные** методы анализа силикатов, многокомпонентные и экспрессные, например, с помощью рентгеновских методов, которые обеспечивают помимо сокращения времени анализа достаточную точность определения.

Ускоренная схема анализа силикатов

Разложение силикатной породы методом сплавления с содой и бурой

Реактивы

1. Смесь для сплавления, Na_2CO_3 «хч» б/в + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ «хч» б/в в соотношении 2 : 1.
2. Нитрат калия, «хч».
3. Соляная кислота, 1 : 3 (раствор кислоты хранят в полиэтиленовой посуде).

Выполнение определения

Навеску смеси для сплавления, 3 г, помещают в платиновый тигель, шпателем делают в смеси углубление. Навеску пробы, 0,1000 + 0,0002 г, сыпают в платиновый тигель в углубление в смеси, добавляют несколько кристалликов азотнокислого калия и засыпают навеску с краев смесью для сплавления с помощью чистого шпателя. Тигель закрывают крышкой и ставят в муфельную печь, нагретую до 900–950 °С. Через 30 мин тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают. Плав должен быть однородным и прозрачным, без каких-либо включений. Протирают нижнюю часть тигля с внешней стороны фильтровальной бумагой, смоченной в дистиллированной воде, и опускают тигель с крышкой в полиэтиленовый стакан вместимостью ~250–300 мл (крышку положить на дно стакана внутренней стороной вверх, тигель лучше положить на бок). Заливают тигель кипящей дистиллированной водой так, чтобы тигель был покрыт водой (~150 мл). Осторожно, вращательным движением перемешивают содержимое стакана до тех пор, пока вода не остынет, оставляют на 2–3 часа или стакан закрывают листом вощеной бумаги (на бумаге написать свою фамилию) и оставляют на ночь для выщелачивания (стакан с тиглем сдают для хранения в сейф ответственному лицу).

Через 2–3 ч или на следующий день содержимое стакана перемешивают с помощью палочки и **количественно** переводят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 500 мл, осторожно придерживая палочкой в стакане тигель с крышкой. Для нейтрализации раствора отмеряют мерным цилиндром 100 мл раствора соляной кислоты 1 : 3 и небольшим количеством раствора соляной кислоты (20–25 мл) ополаскивают тигель, крышку и стакан и переводят раствор в мерную колбу. После первой порции добавленной кислоты **энергично** встряхивают содержимое мерной колбы для ускорения процесса нейтрализации и более быстрого выделения углекислого газа и затем продолжают добавлять в мерную колбу раствор соляной кислоты порциями по 20–25 мл, **интенсивно** перемешивая раствор после каждой порции кислоты. Осадок в мерной колбе должен при этом полностью раствориться. (Если в колбе остается осадок гидроксида марганца(IV), добавляют 2–3 капли 3% раствора пероксида водорода и нагревают раствор в мерной колбе на водяной бане до разрушения избытка пероксида водорода, не доводя раствор до кипения). Обмывают несколько раз дистиллированной водой тигель, крышку и стакан, присоединяют промывные воды к раствору в мерной колбе и **тщательно** перемешивают полученный раствор в колбе **до прекращения процесса нейтрализации**.

Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переводят раствор для хранения из мерной колбы в полиэтиленовую посуду (посуда должна быть сухой, в противном случае предварительно следует ополоснуть посуду анализируемым раствором). Полученный раствор анализируют на содержание кремния, железа общего, алюминия, титана спектрофотометрическим методом и рассчитывают содержание аналитов **методом стандартного образца**, содержание кальция и магния определяют методом фотометрического титрования.

***Определение содержания кремния в силикатных породах спектрофотометрическим методом по синей форме молибдодкремниевой кислоты (молибденовой сини).
Прямая и дифференциальная спектрофотометрия***

Принцип метода — измерение величины светопоглощения синей формы молибдодкремниевой кислоты, получаемой после восстановления желтой формы молибдодкремниевой кислоты. Желтая форма молибдодкремниевой кислоты образуется при взаимодействии мономерной формы кремниевой кислоты с молибдатом аммония. Для нахождения кремниевой кислоты в виде мономерной формы необходима кислотность раствора pH 1,5–1,8

и концентрация кремния в растворе не более 200 мкг/мл. Синяя форма молибдодокремниевой кислоты отличается от желтой формы большей чувствительностью, устойчивостью и селективностью определения. В зависимости от природы восстановителя (метолсульфитный реагент, олово двухлористое, аскорбиновая кислота, гидроксилламин солянокислый и т. д.) меняется кинетика реакции, т. е. требуется разное время для образования комплекса, меняется значение длины волны с максимальным светопоглощением. В случае использования в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты спектр поглощения синей формы молибдодокремниевой кислоты имеет два максимума поглощения при длине волны $\lambda = 815$ нм и при длине волны $\lambda = 670$ нм. Время развития максимальной окраски синей формы молибдодокремниевой кислоты составляет порядка 30 мин. Определению содержания кремния по молибденовой сини мешают большие количества фосфора, мышьяка и германия, также образующих гетерополисоединения с молибдат-ионами. Мешающее влияние фосфора, небольших содержаний мышьяка, германия устраняют добавлением раствора винной кислоты для разрушения образующихся комплексов. Определению кремния могут мешать значительные содержания фтора, который в условиях анализа может вымывать кремний из материала посуды и тем самым завышать результаты анализа. При хранении растворов в полиэтиленовой посуде этого можно избежать. Определению кремния могут мешать элементы, гидролизующиеся в слабокислой среде (сурьма, вольфрам и т. д.). Добавление раствора винной кислоты, которая связывает эти элементы в растворимые комплексные соединения, позволяет устранить это влияние. Титан образует с молибдат-ионами малорастворимое соединение, которое можно разрушить также добавлением раствора винной кислоты. Тантал, ниобий, вольфрам и сурьма мешают определению кремния при содержании свыше 3–5%, свинец и висмут — при содержании выше 50 %.

При содержании кремния в силикатных породах до ~40–45 % используют метод прямой фотометрии, при более высоких содержаниях кремния применяют метод дифференциальной фотометрии.

Для получения достоверных и воспроизводимых результатов анализа требуется точное соблюдение всех условий реакции образования синей формы молибдодокремниевой кислоты.

Реактивы

1. Раствор для разбавления (холостая проба).
2. Молибдат аммония, 5% раствор. Срок хранения раствора до 2 недель.

3. Винная кислота, 10% раствор. Срок хранения раствора до 2 недель.
4. Аскорбиновая кислота, 1% раствор. Используют свежеприготовленный раствор.

Выполнение определения

В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают аликвотные пробы, по 2 мл анализируемого раствора, и параллельно такие же аликвотные пробы по 2 мл раствора соответствующего стандартного образца (№ стандартного образца сообщает преподаватель). Приливают 8 мл раствора для разбавления (отмеряют пипеткой). Параллельно готовят холостую пробу (раствор сравнения).

Раствор сравнения при прямой фотометрии содержит 10 мл раствора для разбавления и все реагенты, что и анализируемые растворы. При дифференциальной фотометрии в раствор сравнения вводят 2 мл раствора стандартного образца, выбранного в качестве раствора сравнения (номер стандартного образца для раствора сравнения также сообщает преподаватель), 8 мл раствора для разбавления и все реагенты, что и анализируемые растворы.

Раствор в колбах разбавляют до ~25 мл дистиллированной водой, добавляют по 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют растворы на 15 мин для образования желтой формы молибдокремниевой кислоты. Затем приливают по 5 мл раствора винной кислоты, перемешивают и добавляют по 5 мл раствора аскорбиновой кислоты для получения синей формы молибдокремниевой кислоты. Растворы в колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 30 мин измеряют величину светопоглощения растворов относительно раствора сравнения в случае дифференциальной фотометрии при длине волны $\lambda = 815$ нм и при прямой фотометрии при длине волны $\lambda = 670$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

По результатам измерений рассчитывают методом стандартного образца процентное содержание кремния в пробе в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение содержания алюминия в силикатных породах фотометрическим методом с антразохромом

Определение алюминия в силикатных породах основано на измерении величины светопоглощения раствора комплексного соединения алюминия с антразохромом, окрашенного в красно-фиолетовый цвет, при длине волны

$\lambda = 580$ нм. Для предотвращения образования гидроксокомплексов алюминия реакцию алюминия с антразохромом проводят при рН 1,8–2,0. Кислотность раствора контролируют по индикатору β -динитрофенолу. Максимальное светопоглощение комплекса алюминия с антразохромом измеряют при рН 4,0 после добавления раствора уксуснокислого натрия. Окраска раствора устойчива длительное время. Мешающее влияние железа(III) устраняют добавлением аскорбиновой кислоты.

Реактивы

1. Раствор для разбавления (холостая проба).
2. Индикатор β -динитрофенол, 0,1% раствор.
3. Аммиак, конц., 1 : 1 и 1 : 4.
4. Аскорбиновая кислота, 1% раствор. Используют свежеприготовленный раствор.
5. Индикатор антразохром, 0,15% раствор.
6. Ацетат натрия, 5% раствор.
7. Соляная кислота, 1М раствор.

Выполнение определения

В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают аликвотные пробы, по 2 мл анализируемого раствора и параллельно по 2 мл раствора стандартного образца, разбавляют до 10 мл раствором для разбавления (отмеряют пипеткой) и 5 мл раствора аскорбиновой кислоты. Перемешивают. Разбавляют дистиллированной водой до объема ~20–25 мл и нейтрализуют раствор по индикатору β -динитрофенолу при перемешивании раствором аммиака до появления желтой окраски. **Добавление индикатора и нейтрализацию раствора проводят с каждой колбой по очереди.**

Для этого в колбу к раствору **при перемешивании** добавляют 5 капель индикатора, добавляют 3–5 капель концентрированного аммиака, затем 3–5 капель аммиака (1 : 1) и осторожно по каплям раствор аммиака (1 : 4) до появления желтой окраски. После появления желтой окраски раствора добавляют при перемешивании по каплям раствор 1М соляной кислоты до исчезновения желтой окраски (при правильной нейтрализации достаточно 1–2 капель раствора 1М соляной кислоты). Затем прибавляют еще 1 мл избытка кислоты для создания рН 1,8–2,0.

Приливают по 5 мл раствора антразохрома, перемешивают. Добавляют 10 мл раствора ацетата натрия для создания рН 4,0, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 30 мин измеряют величину светопоглощения комплекса алюминия с антразохромом на спектрофотометре или на фотоколориметре при длине волны $\lambda = 580$ нм относительно раствора сравнения, содержащего 10 мл раствора для разбавления и все реагенты, что и анализируемые растворы, за исключением пробы.

По результатам измерений рассчитывают методом стандартного образца процентное содержание алюминия в пробе в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение содержания железа в силикатных породах фотометрическим методом с 2,2-дипиридилем

Определение содержания общего железа в силикатной породе основано на измерении светопоглощения раствора комплексного соединения железа(II) с 2,2-дипиридилем, окрашенного в красный цвет, при длине волны $\lambda = 520$ нм. Окраска комплекса развивается в течение 30 мин и устойчива длительное время при рН раствора 3,5–8. Коэффициент молярного поглощения при длине волны $\lambda = 520$ нм равен $8 \cdot 10^3$. Для перевода всех форм железа(III) в форму железа(II) можно использовать различные восстановители, например, аскорбиновую кислоту, гидросиламин солянокислый и др. Мешающее влияние алюминия и титана устраняют добавлением раствора винной кислоты.

Р е а к т и в ы

1. Раствор для разбавления (холостая проба).
2. Гидросиламин солянокислый, 10% раствор. Срок хранения раствора до одного месяца.
3. Аскорбиновая кислота, 1% раствор, свежеприготовленный.
4. Винная кислота, 3% раствор. Срок хранения раствора до двух недель.
5. Индикатор пентаметоксикрасный, 0,1% раствор.
6. Аммиак 1 : 1.
7. Ацетатный буферный раствор, рН 4,7.
8. 2,2-Дипиридил, 0,25% раствор.
9. Аскорбиновая кислота, 1% раствор. Раствор свежеприготовленный.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я

В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают аликвотные пробы анализируемого раствора, от 2 до 10 мл (в зависимости от содержания

железа в пробе) и такие же аликвотные пробы раствора соответствующего стандартного образца. Если объем аликвотной пробы меньше 10 мл, до 10 мл аликвотную пробу разбавляют раствором холостой пробы — раствором для разбавления (отмеряют пипеткой). Добавляют в мерные колбы по 3 мл раствора гидроксилamina солянокислого или 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 5 минут приливают по 5 мл раствора винной кислоты и перемешивают. Затем с каждым раствором **поочередно** проводят процесс нейтрализации по индикатору пентаметоксикрасному с помощью раствора аммиака. Для этого добавляют 1–2 капли индикатора в мерную колбу и при перемешивании по каплям раствор аммиака до исчезновения красно-фиолетовой окраски и еще избыток аммиака 2–3 капли. Приливают 5 мл буферного раствора, перемешивают и добавляют 4 мл раствора 2,2-дипиридила. Растворы в мерных колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 30 мин измеряют величину светопоглощения растворов на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны $\lambda = 520$ нм относительно раствора сравнения, содержащего 10 мл раствора для разбавления и все реактивы, что и анализируемые растворы.

По результатам измерений рассчитывают методом стандартного образца процентное содержание железа в пробе в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение содержания титана в силикатных породах фотометрическим методом с диантипирилметаном

Определение содержания титана в силикатных породах основано на измерении величины светопоглощения раствора комплексного соединения титана с диантипирилметаном (ДАМ), окрашенного в желтый цвет, при длине волны $\lambda = 380$ нм.

Окраска комплекса развивается в солянокислом растворе (0,3–6М) в течение 45 мин. Раствор серноокислой меди катализирует реакцию образования комплекса титана. Молярный коэффициент поглощения комплекса титана с ДАМ при длине волны $\lambda = 380$ нм равен $1,8 \cdot 10^4$.

Мешающее влияние железа(III) и ванадия(V) устраняют добавлением раствора аскорбиновой кислоты. Цинк и кадмий образуют малорастворимые соединения с ДАМ, которые растворяются в избытке индикатора. Мешают соединения, обладающие собственной окраской.

Реактивы

1. Раствор для разбавления (холостая проба).
2. Соляная кислота, 1 : 1.
3. Сульфат меди, 5% раствор.
4. Аскорбиновая кислота, 1% раствор. Используют свежеприготовленный раствор.
5. Диантипирилметан, 5% раствор.

Выполнение определения

В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают аликвотные пробы анализируемого раствора, от 2 мл до 10 мл (в зависимости от содержания титана в пробе) и такие же аликвотные пробы раствора соответствующего стандартного образца. Аликвотные пробы меньше 10 мл разбавляют до 10 мл раствором для разбавления (отмеряют пипеткой). Приливают в мерные колбы по 4 мл раствора соляной кислоты, перемешивают, добавляют по 2 капли раствора сульфата меди, по 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 5 мин после исчезновения желтой окраски соединений железа(III) приливают по 7 мл раствора индикатора ДАМ, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 50 мин измеряют величину светопоглощения растворов комплексов титана с ДАМ на спектрофотометре или на фотоколориметре при длине волны $\lambda = 380$ нм относительно раствора сравнения, содержащего 10 мл раствора для разбавления и все реактивы, что и анализируемые растворы.

По результатам измерений рассчитывают методом стандартного образца содержание титана в пробе в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение содержания кальция и магния в силикатных породах методом фотометрического титрования

Ионы кальция и магния образуют с комплексоном достаточно устойчивые бесцветные комплексные соединения. Различие в устойчивости этих соединений очень мало, таким образом проводить прямое титрование ионов кальция и магния при совместном присутствии (один на фоне другого) невозможно. Кальций титруют комплексоном при pH 12–13, а магний в этих условиях осаждают в виде гидроксида, и таким образом

магний не мешает определению кальция. Для уменьшения эффекта соосаждения кальция с гидроксидом магния в раствор вводят сахарозу, которая связывает кальций в малоустойчивое соединение. Сопутствующие компоненты могут образовывать также комплексные соединения с комплексом или малорастворимые гидроксиды. Мешающее влияние ионов алюминия, железа, марганца, меди, кобальта, никеля, цинка устраняют добавлением триэтаноламина, который связывает эти элементы в комплексные соединения. Определению мешают фосфат-ионы.

Сумму ионов кальция и магния титруют при pH 10–10,5 раствором комплексона, а затем рассчитывают содержание магния по разности объемов, пошедших на титрование суммы кальция и магния и отдельно кальция. В качестве индикатора можно использовать мурексид, малахитовый зеленый, тимолфталексон и др. Тимолфталексон образует с ионами кальция и магния окрашенное комплексное соединение в области pH 10–12 с максимальным светопоглощением при длине волны $\lambda = 582$ нм. При титровании комплексом окраска комплексов кальция и магния с тимолфталексоном ослабевает и в конце титрования в точке эквивалентности появляется в растворе окраска свободного индикатора. На фотометрическом титраторе с помощью индикатора можно установить точку конца титрования.

Реактивы

1. Гидроксиламин солянокислый, 5% раствор. Срок годности раствора — один месяц.
2. Триэтаноламин, 1 : 3.
3. Аммиак, конц. (25% раствор).
4. Тимолфталексон, 0,1% раствор.
5. Сахароза, «чда».
6. Гидроксид калия, 20% раствор.
7. Комплексон III, 0,0025M раствор.

Выполнение определения

Определение объема комплексона, необходимого на титрование суммы кальция и магния в аликвотной пробе анализируемого раствора. Аликвотную пробу анализируемого раствора, от 10 до 25 мл (в зависимости от содержания кальция и магния в пробе), помещают в стакан для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл раствора гидроксиламина солянокислого, 5 мл триэтаноламина, 6 мл раствора

аммиака, перемешивают и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Устанавливают светофильтр с длиной волны $\lambda = 582$ нм. В стакан опускают магнитный элемент, помещают стакан в камеру титратора, включают мешалку и при перемешивании добавляют раствор индикатора тимолфталексона в количестве, регламентируемом правилами работы на фототитраторе. Титруют раствор комплексном (порциями по 0,5 мл) и отмечают показания прибора. По полученным результатам строят кривую фотометрического титрования и графическим путем устанавливают объем титранта, пошедший на титрование суммы кальция и магния.

Определение объема комплексона, необходимого на титрование кальция в аликвотной пробе анализируемого раствора. Аликвотную пробу анализируемого раствора, от 10 до 25 мл (в зависимости от содержания кальция), помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют при перемешивании 10–15 г сахарозы, 5 мл триэтаноламина, 5 мл раствора гидроксида калия и доводят объем до 50 мл дистиллированной водой. В стакан опускают магнитную мешалку, помещают стакан в камеру титратора, включают мешалку, добавляют по каплям раствор индикатора и оттитровывают кальций комплексном порциями по 0,5 мл и отмечают показания прибора. По полученным результатам строят кривую титрования и графическим путем определяют объем титранта, пошедший на титрование кальция.

По разности объемов, пошедших на титрование суммы кальция и магния и отдельно — кальция, находят объем титранта, пошедшего на титрование магния.

По результатам титрования рассчитывают процентное содержание кальция и магния в силикатной породе в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение отдельных компонентов в силикатных породах

Из отдельных навесок проводят определение содержания в силикатных породах, например, натрия, калия, фосфора, ванадия, хрома, кобальта, никеля, меди, фтора и др. Для разложения проб используют кислотное разложение с использованием смеси плавиковой и серной (или азотной) кислот. Либо переводят пробу в раствор методом сплавления. Конечным методом определения могут быть различные методы, например, для определения содержания натрия и калия — пламенная фотометрия, для

определения содержания фосфора, ванадия, кобальта, никеля, меди — фотометрические методы или метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Определение содержания фтора в силикатных породах методом прямой потенциометрии

Потенциометрический метод определения фтора в силикатных породах основан на измерении потенциала системы между двумя электродами (индикаторный электрод и электрод сравнения), помещенными в электролитическую ячейку с анализируемым раствором. В качестве индикаторного электрода используется ионоселективный фторидный электрод с твердой мембраной из монокристалла фторида лантана. Внутри электрод заполнен раствором фторид-иона с постоянной активностью. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод. При погружении электродов в анализируемый раствор на мембране — границе раздела двух растворов (внутреннего стандартного и анализируемого), возникает потенциал системы, величина которого определяется уравнением Нернста.

Для поддержания постоянной ионной силы в анализируемом растворе добавляют буферный цитратный раствор, регулирующий ионную силу (БРОИС). Мешающее влияние OH^- -ионов устраняют проведением анализа при $\text{pH} < 6$. Измерения потенциала проводят в области $\text{pH} 5,3\text{--}6$. Мешают элементы, образующие прочные комплексные соединения с фтором: алюминий, железо, цирконий, торий, редкоземельные элементы, кальций и др. Буферный цитратный раствор, вводимый для поддержания ионной силы, связывает мешающие компоненты в прочные соединения. Для получения стабильных и воспроизводимых результатов анализа следует соблюдать порядок измерения потенциалов для стандартных растворов фтора от меньшей концентрации к большей и время установления равновесия при измерении потенциала для стандартных растворов фтора и анализируемых растворов. Разложение силикатных пород для определения содержания фтора проводят методом сплавления с содой и бурой и последующим выщелачиванием с применением соляной кислоты.

Р е а к т и в ы

1. Смесь для сплавления (Na_2CO_3 «хч», б/в + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ «хч», б/в в соотношении 2 : 1).
2. Раствор для разбавления (холостая проба).
3. Стандартный раствор фторид-ионов, 0,2 г/л.

4. Соляная кислота, 1 : 3.
5. БРОИС, буферный цитратный раствор.

Выполнение определения

В платиновый тигель помещают 0,6 г смеси для сплавления, делают углубление в смеси и помещают в это углубление навеску силикатной породы, 0,2 г. Засыпают навеску смесью для сплавления, закрывают тигель крышкой и проводят сплавление в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 20–25 мин. После охлаждения тигель и крышку помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл и заливают ~50 мл кипящей дистиллированной воды и оставляют часа на ~2 или на сут. Выщелачивают полученный плав добавлением 20 мл раствора соляной кислоты, количественно переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В полученном растворе определяют содержание фтора.

Подготовка ионоселективного фторидного электрода к работе. Построение градуировочного графика. Перед измерениями электрод предварительно выдерживают 30 мин в растворе «холостой пробы» (10 мл раствора холостой пробы + 10 мл буферного раствора). Затем включают прибор, мешалку и через 15 мин отмечают значение исходного фоновоего потенциала для раствора «холостой пробы».

Для построения градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации фторид-ионов готовят серию стандартных растворов фторид-ионов в диапазоне концентраций $10^{-5} \dots 10^{-2}$ М в мерных колбах вместимостью 50 мл путем последовательного разбавления из исходного раствора фторид-ионов с концентрацией 0,2 г/л. Электроды промывают дистиллированной водой, высушивают фторидный электрод фильтровальной бумагой и начинают измерение потенциалов для градуировочных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией фторид-ионов (10^{-5} М). Для этого в ячейку помещают 10 мл раствора фторид-ионов, начиная с меньшей концентрации, и добавляют 10 мл буферного раствора, погружают подготовленные электроды в раствор и примерно через 3 мин измеряют потенциал системы. Далее аналогично измеряют потенциалы для остальных растворов **по возрастающей концентрации фторид-ионов** (в этом случае промывать электроды дистиллированной водой после смены концентрации фторид-ионов не требуется).

Определение содержания фтора в пробах. После построения градуировочной зависимости (E , мВ—рCl) анализируют растворы проб. Электрод тщательно промывают дистиллированной водой, погружают в раствор «холостой пробы» и проверяют фоновый потенциал. Затем электроды обмывают дистиллированной водой, фильтровальной бумагой убирают воду с электрода. В ячейку помещают 10 мл анализируемых растворов и 10 мл буферного раствора, погружают электроды в ячейку и снимают показания прибора через 3 мин.

Рассчитывают процентное содержание фтора в силикатной породе методом градуировочного графика, доверительный интервал определяемой величины и погрешность результата анализа.

Правильность полученного результата анализа на содержание фтора в силикатной породе проверяют методом добавок.

1.2. Анализ рудного сырья

Различают руды черных, цветных, легких, хрупких металлов. К рудам черных металлов относятся железные, марганцевые, хромовые, титановые руды. К рудам цветных металлов относятся, например, медные, свинцовые, кобальтовые руды. Руды могут содержать один минерал или много минералов, как, например, полиметаллические руды. Большинство руд после добычи подвергаются обогащению.

Анализ марганцевых руд

Марганцевые руды отличаются большим разнообразием минерального состава. Известно около 150 минералов марганца. Наиболее распространенные из них оксидные формы (пирролюзит MnO_2 , манганит $MnO \cdot MnO_2 \cdot H_2O$, гаусманит Mn_3O_4 ($2MnO \cdot MnO_2$) и т. д.) и карбонатные соединения (родохрозит $MnCO_3$, олигонит $(Mn, Fe)CO_3$ и т. д.). Силикатные марганцевые руды (родонит $MnSiO_3$, марганцовистые гранаты) не поддаются обогащению.

Пустая порода в оксидных рудах представлена глинистыми минералами, кварцем. В карбонатных рудах вмещающая порода состоит из кальцита, каолина, кварца. В состав марганцевых руд входит фосфор.

В марганцевых рудах содержание марганца значительно превосходит содержание железа в отличие от железомарганцевых руд, где содержание марганца меняется значительно. В качестве объекта анализа на содержание марганца могут быть железомарганцевые конкреции, которые добывают со дна морей и океанов.

Для определения содержания общего марганца в руде или в железомарганцевых конкрециях используют химические, физико-химические, физические методы анализа.

Для разложения оксидных минералов при определении общего содержания марганца лучше использовать раствор соляной кислоты, которая обладает незначительным восстановительным эффектом, что позволяет восстановить формы марганца(III) и марганца(IV) до марганца(II). Если хлорид-ионы оказывают мешающее действие на дальнейший ход анализа, добавляют раствор серной кислоты и удаляют хлорид-ионы нагреванием раствора до паров серной кислоты либо разлагают пробу в растворе серной кислоты с использованием восстановителей. В случае полного анализа руды нерастворимый остаток отфильтровывают и разлагают сплавлением со щелочными плавнями. Для разложения силикатных минералов также лучше выбирать сплавление со щелочными плавнями.

Марганцевые руды и особенно марганцевые конкреции очень **гигроскопичны**. Для получения сопоставимых результатов следует одновременно с взятием навески для определения марганца брать навеску руды или конкреции для определения влажности пробы либо брать для анализа навеску руды, высушенной при 105°C .

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) марганцевых руд, железомарганцевых конкреций на содержание общего марганца

Содержание общего марганца в руде или в конкреции методом РФА проводят с помощью государственных стандартных образцов (метод одного стандарта, метод двух стандартов или метод десяти стандартов).

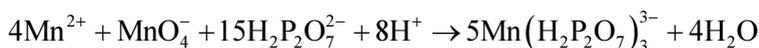
Руду или конкрецию сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при 105°C , проводят ситовый анализ. Полученную аналитическую пробу прессуют в таблетку с помощью ручного гидравлического пресса. Толщина таблетки должна быть около 1–2 мм, чтобы величина интенсивности излучения не зависела от размера навески, т. е. образец был «насыщенным». В качестве подложки используют борную кислоту. Параллельно прессуют в таблетку подходящий государственный стандартный образец марганцевой руды или конкреции. Спектры пробы руды или конкреции и государственного стандартного образца снимают на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре SHIMADZU XRF-1800 согласно правилам эксплуатации прибора и выбранным оптимальным условиям.

Через полученные величины интенсивностей для пробы и стандартного образца и паспортные данные содержания общего марганца в государственном стандартном образце рассчитывают процентное содержание общего марганца в пробе.

Результат анализа руды на содержание общего марганца, полученный методом РФА, проверяют методом потенциометрического титрования.

Определение содержания общего марганца в руде методом потенциометрического титрования

Метод потенциометрического определения марганца в руде основан на титровании марганца(II) в нейтральной среде в присутствии пирофосфат-ионов раствором перманганата калия с образованием комплексного соединения марганца(III) с пирофосфат-ионами, окрашенного в красный цвет.



Пирофосфат-ионы кроме того устраняют мешающее влияние сопутствующих компонентов (железа, алюминия, никеля, меди, кобальта и т. д.), которые могут в нейтральной среде образовывать гидроксоформы и гидроксиды. Ванадий при значительных содержаниях мешает титрованию марганца перманганатом калия.

Реактивы

1. Соляная кислота, 1 : 1.
2. Азотная кислота, конц.
3. Пероксид водорода, 30% раствор.
4. Серная кислота, 1 : 1.
5. Пирофосфат натрия, 10% раствор.
6. Аммиак, 1 : 1.
7. Перманганат калия, 0,0025М; 0,005М; 0,01М; 0,05М растворы.

Выполнение определения

Навеску руды, 0,1–0,2 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, приливают 20–25 мл раствора соляной кислоты и нагревают до разложения пробы. Добавляют 3–5 капель азотной кислоты для окисления железа(II) и нагревают до просветления осадка, если он есть. Если осадок не просветлеет, добавляют 2–3 мл раствора пероксида во-

дорода и нагревают. Раствор охлаждают, приливают 5–6 мл раствора серной кислоты и нагревают до появления паров серной кислоты (не следует выпаривать раствор досуха). Раствор охлаждают, приливают 20–25 мл дистиллированной воды и нагревают 3–5 мин до растворения солей. Раствор охлаждают и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 мл. Осадок промывают дистиллированной водой и раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. Перемешивают.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 10–25 мл (в зависимости от содержания марганца в руде), помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 75 мл раствора пиррофосфата натрия, разбавляют дистиллированной водой до объема ~150 мл, погружают электроды и нейтрализуют раствор на рН-метре до рН 6,8–7,2 раствором аммиака. Затем погружают электроды (платиновый — индикаторный и вольфрамовый — электрод сравнения) в раствор и титруют при перемешивании раствором перманганата калия (концентрацию титранта выбирают в зависимости от содержания марганца в руде, т. е. на титрование пробы должно пойти по правилам титрования раствора титранта не менее 2/3 от объема бюретки). Раствор титранта добавляют по 0,5 мл (в области скачка потенциала титрант добавляют по 0,2 мл) и регистрируют потенциал системы E в мВ. По полученным данным строят дифференциальную кривую титрования зависимости потенциала (E , мВ) от концентрации титранта (V_{KMnO_4} , мл), находят объем титранта перманганата калия в точке эквивалентности.

По результатам титрования рассчитывают процентное содержание марганца в руде, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа. Сопоставляют результаты содержания марганца в руде, полученные разными методами.

Анализ бокситов

Основными минералами бокситов являются гидратированные оксиды алюминия, такие, например, как диаспор, гиббит или бемит. В зависимости от степени гидратированности оксида алюминия различают и типы бокситовых пород — моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание оксида алюминия в этих породах может составлять от ~36 % до ~80 %. Содержание оксида железа в бокситах колеблется в широком диапазоне: от долей процента до ~30–36 %. Бокситы анализируют на содержание макро- и микрокомпонентов, например,

алюминия, железа, кремния, кальция, магния, титана, марганца, натрия, калия и других элементов. Разложение бокситов проводят различными способами. Выбор способа разложения зависит от цели анализа и метода конечного определения. Для кислотного разложения бокситов используют фтороводородную кислоту и смесь фтороводородной кислоты с азотной или серной кислотой. Сплавление бокситов проводят с карбонатом натрия при температуре 900–1100 °С. Для разложения пород, в которых содержание алюминия не превышает 40 %, предложен вариант сплавления бокситов с гидроксидами щелочных металлов в никелевых и стеклоуглеродных тиглях. Основное достоинство сплавления бокситов со щелочами это экспрессность сплавления и выщелачивания плава.

Определение содержания железа в боксите комплексометрическим методом

Для определения содержания железа в боксите используют различные методы: титриметрические, фотометрические, атомно-абсорбционную спектроскопию. Выбор метода анализа зависит, в первую очередь, от содержания железа в боксите. Для определения больших содержаний железа выбирают титриметрический метод с использованием в качестве титранта комплексона III. Определение железа в пробе основано на титровании железа(III) при pH 1,5–2 комплексом III в присутствии индикатора — сульфосалициловой кислоты. При малых содержаниях железа используют фотометрический метод с *o*-фенантролином или 2,2-дипиридиллом (см. методику определения железа в силикатных породах).

Р е а к т и в ы

1. Гидроксид калия, «хч».
2. Соляная кислота, 1 : 1.
3. Сульфосалициловая кислота, 20% раствор.
4. Аммиак, 1 : 1 и 1 : 4.
5. Трилон Б, 0,025М раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я

В стеклоуглеродный тигель помещают 5 г гидроксида калия, добавляют навеску боксита, 0,4 г. Тщательно перемешивают содержимое тигля вращательными движениями и проводят сплавление боксита с гидроксидом калия в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 20–25 мин. После сплавления тигель охлаждают. В стакан вместимостью 300–400 мл помещают 35 мл соляной кислоты (1 : 1) и 150 мл дистил-

лированной воды и нагревают раствор до температуры 80–90 °С. Плава осторожно выщелачивают в горячем растворе кислоты. Для этого тигель постепенно погружают в раствор, избегая бурного протекания выщелачивания. Нагревают стакан с раствором и тиглем до полного растворения плава. Полученный раствор охлаждают и переводят количественно в мерную колбу вместимостью 500 мл (обмывают 2–3 раза стакан и тигель дистиллированной водой и присоединяют промывные воды к основному раствору в мерной колбе). Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор анализируют на содержание железа.

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 25–100 мл, помещают в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, разбавляют, если необходимо, до 100 мл дистиллированной водой, добавляют 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Если раствор имеет красно-лиловую окраску, проводят нейтрализацию раствором аммиака (сначала раствором аммиака 1 : 1, затем более разбавленным раствором — 1 : 4) до появления красно-бурой окраски раствора. Затем добавляют еще 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты. При этом раствор снова окрашивается в красно-лиловый цвет и значение рН раствора равно 1,6–1,8. Раствор нагревают до температуры 40–50 °С и медленно титруют раствором комплексона III до изменения окраски раствора.

По результатам титрования рассчитывают процентное содержание железа в боксите в оксидной форме, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

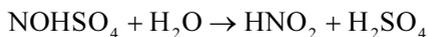
Глава 2. АНАЛИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

2.1. Анализ сплавов железа

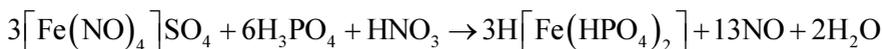
К сплавам железа относятся, например, ферриты, ферросплавы, стали, чугуны. Стали это сплавы железа с углеродом, в состав которых входят такие элементы, как кремний, марганец, фосфор, сера, примеси водорода, азота, кислорода и элементы, попадающие из железных руд, например, из керченской руды — ванадий, мышьяк, а из уральской руды — медь. Такие стали называют простыми углеродистыми. Если содержание углерода в сплаве больше 2 %, такие сплавы называют чугунами. Для придания сплавам определенных свойств вводят в их состав, так называемые легирующие добавки, например, никель, молибден, хром, ванадий, вольфрам, медь и т. д. Различают низколегированные стали с содержанием легирующих добавок до 2,5 %, среднелегированные стали (с добавками до 10 %) и высоколегированные стали, содержание легирующих добавок в которых выше 10 %. Легирующие элементы могут находиться в стали в форме твердых растворов с железом и карбидных соединений. Прочность карбидов различается для разных элементов. Устойчивые карбиды характерны, например, для ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, а никель, кремний, медь, алюминий не образуют прочных карбидов.

В сплавах железа определяют содержание углерода общего, связанного (карбидного) и углерода свободного в форме графита, азота, кремния, марганца, фосфора, мышьяка, ванадия, легирующих добавок и т. д. Способ разложения сплавов выбирают в зависимости от химического состава сталей, цели анализа и выбранного метода анализа. Для разложения сталей широко используют соляную и серную кислоты. Карбиды разлагают концентрированной азотной кислотой (реакция с выделением оксида азота протекает очень бурно, поэтому азотную кислоту добавляют осторожно, по каплям, до прекращения вспенивания). Если присутствие азотной кислоты в дальнейшем ходе анализа нежелательно, раствор упаривают до паров серной кислоты для удаления азотной кислоты

из раствора (процесс упаривания проводят повторно после охлаждения и обмывания стенок сосуда дистиллированной водой). Образующаяся нитрозилсерная кислота при повторном упаривании участвует в следующих реакциях и при этом разрушается.



Для устранения мешающего влияния железа на дальнейший ход анализа на стадии разложения пробы вводят фосфорную кислоту. Азотная кислота, добавляемая для разложения карбидов, окисляет железо(II) до железа(III), которое связывается затем фосфат-ионами в комплексное соединение



Амперометрическое определение содержания ванадия и хрома в сталях

Для определения содержания ванадия и хрома в стали разложение пробы проводят смесью серной и фосфорной кислот с добавлением после разложения пробы концентрированной азотной кислоты для разложения карбидов. Метод конечного определения содержания ванадия и хрома в стали основан на анодном окислении ионов железа(II) на платиновом электроде при потенциале 1 В относительно насыщенного каломельного электрода. Реакция протекает в кислой среде. Предварительно окисляют ванадий и хром после разложения пробы до высшей степени окисления персульфатом аммония в присутствии ионов серебра, являющихся катализатором реакции окисления. Полноту окисления ванадия и хрома контролируют по окраске перманганат-ионов (марганец — обязательный компонент любой стали). Сначала титруют в аликвотной пробе раствором соли Мора сумму ванадия и хрома, затем ванадий вновь окисляют до ванадия(V) раствором перманганата калия и титруют отдельно ванадий. По разности объемов, пошедших на титрование суммы ванадия и хрома и отдельно ванадия, находят объем титранта, пошедшего на титрование хрома.

Реактивы

1. Серная кислота, 1 : 4 и 1М раствор.
2. Фосфорная кислота, конц.

3. Азотная кислота, конц.
4. Персульфат аммония, «хч».
5. Нитрат серебра, 1% раствор.
6. Хлорид натрия, 5% раствор.
7. Перманганат калия, 2% раствор.
8. Нитрит натрия, 2% раствор.
9. Мочевина, «хч».
10. Стандартный раствор соли Мора, 0,05М раствор.

Выполнение определения

Навеску стали, 0,2–0,5 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, приливают 20–25 мл раствора серной кислоты, 4–5 мл раствора фосфорной кислоты и нагревают до прекращения выделения водорода. Осторожно, по каплям, добавляют азотную кислоту для разложения карбидов до прекращения вспенивания. Раствор нагревают до появления густых белых паров серной кислоты и выдерживают раствор при нагревании для удаления избытка кислоты 10–15 мин. Раствор охлаждают, обмывают стенки колбы **небольшим количеством** дистиллированной воды и вновь нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, растворяют остаток в 40–50 мл дистиллированной воды при нагревании.

Для окисления ванадия и хрома к раствору добавляют 5 мл раствора нитрата серебра и в теплые растворы (либо **при очень слабом** нагревании) добавляют при перемешивании небольшими порциями персульфат аммония до появления окраски перманганат-ионов. Затем раствор нагревают для разрушения избытка персульфата аммония, при этом выделяются пузырьки кислорода. Марганцевую кислоту восстанавливают добавлением 5 мл раствора хлорида натрия (вливают при перемешивании в теплый раствор и оставляют на некоторое время для коагуляции осадка). Далее раствор фильтруют (через фильтр «белая лента») в мерную колбу вместимостью 100 мл. Осадок на фильтре тщательно промывают, промывные воды собирают в ту же мерную колбу (осадок переводят в стакан для сбора отходов серебра). Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор анализируют на содержание ванадия и хрома.

Амперометрическое титрование суммы ванадия(V) и хрома(VI). Титрование ванадия и хрома проводят на амперометрической установке АУ-4 раствором соли Мора. Аликвотную пробу анализируемого раствора,

5–25 мл (в зависимости от содержания ванадия и хрома) помещают в стакан для титрования вместимостью ~ 50 мл (если объем аликвотной пробы меньше 25 мл, раствор разбавляют до 25 мл раствором 1М серной кислоты). Опускают в раствор платиновый индикаторный электрод и электрод сравнения, магнитный элемент, устанавливают потенциал 1 В и включают мешалку. Титруют ванадий и хром раствором соли Мора (по 0,1–0,2 мл) и регистрируют при этом величину диффузионного тока (после увеличения величины тока достаточно снять 3–4 показания тока).

Амперометрическое титрование ванадия(V). Для окисления ванадия к оттитрованному раствору при перемешивании добавляют раствор перманганата калия по каплям до появления розовой окраски в растворе. Через 1–2 мин для разрушения избытка перманганата калия в растворе добавляют по каплям до обесцвечивания раствор нитрита натрия. Избыток последнего устраняют при перемешивании добавлением 1 г мочевины. После растворения мочевины титруют ванадий раствором соли Мора (по 0,1 мл) и регистрируют величину диффузионного тока (после увеличения сигнала достаточно снять 3–4 показания величины тока).

По полученным результатам строят графические зависимости (величина тока I , мкА—объем титранта v , мл раствора соли Мора) и находят объемы раствора соли Мора, пошедшие на титрование суммы ванадия и хрома и отдельно — ванадия. По разности этих объемов находят объем титранта, пошедший на титрование хрома.

По результатам титрования рассчитывают процентное содержание ванадия и хрома в стали, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

2.2. Анализ оптических стекол

Стекла — технологические продукты, получаемые при производстве и охлаждении расплавов, содержащих соединения кремния, бора, алюминия, натрия, калия, магния, фосфора и др. элементов. Стекла по химическому составу являются по сути силикатными материалами. Для придания стеклу определенных свойств, в том числе, оптических, используют при производстве стекла различные добавки в виде соединений таких элементов, как ванадия, хрома, германия, молибдена, меди, свинца, теллура и др. Для разложения стекол при химическом анализе используют различные способы переведения стекла в раствор: методы сплавления, кислотного или щелочного разложения. Выбор способа разложения зависит от цели анализа, характеристики объекта анализа и аналита и метода конечного определения.

Определение содержания молибдена в оптических стеклах кинетическим методом

Определение молибдена в стекле кинетическим методом основано на каталитическом ускорении реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода в присутствии молибдат-ионов (реакция и уравнение для скорости реакции).



Скорость реакции можно выразить следующим уравнением

$$dC_I/dt = kC_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{Mo}} (C_{I_0} - C_{I_2}),$$

где C_{I_2} — количество выделившегося иода; C_{I_0} — исходная концентрация иодид-ионов; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — исходная концентрация пероксида водорода; C_{Mo} — концентрация молибдена.

Скорость реакции регистрируют измерением величины светопоглощения раствора выделившегося иода с крахмалом во времени. Реакция очень чувствительная и можно ограничиться ее начальным периодом и считать, что $C_{I_0} - C_{I_2} \approx C_{I_0}$.

C_{I_0} и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ можно считать постоянными концентрациями, т. к. в начальном периоде реакции иодид-ионы и пероксид водорода находятся в большом избытке по сравнению с концентрацией молибдена. Следовательно, скорость реакции будет пропорциональна концентрации молибдена.

Содержание молибдена в стекле рассчитывают методом градуировочного графика. Для этого измеряют величину светопоглощения раствора выделившегося иода с крахмалом во времени для разных концентраций молибдена, строят графики в координатах оптическая плотность A — время, t , в минутах. Затем рассчитывают для каждой концентрации молибдена величину dA/dt и строят градуировочный график зависимости величины dA/dt от C_{Mo} .

На результаты анализа влияет температура раствора. Реакцию окисления иодид-ионов пероксидом водорода могут катализировать кроме молибдена ионы вольфрама(VI), циркония(IV), железа(III). Их мешающее влияние устраняют отделением этих элементов.

Реактивы

1. Натрий едкий, 20% раствор.
2. Соляная кислота, 1М раствор и 1 : 1.
3. Иодид калия, 0,005М раствор.
4. Пероксид водорода, 0,01М раствор.
5. Крахмал, 0,2% раствор. Используют свежеприготовленный раствор.
6. Стандартный раствор молибдена(VI) (ГСО), 0,1г/л. Рабочий стандартный раствор молибдена(VI) — 0,5 мкг/мл. Срок хранения рабочего раствора до 1–2 дней.
7. Фенолфталеин, 1% раствор.

Выполнение определения

Построение градуировочного графика для определения молибдена в стекле кинетическим методом. В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 1 мл, 2 мл, 3 мл стандартного рабочего раствора молибдена(VI), добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора иодида калия, по 5 мл 1М раствора соляной кислоты, по 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала, разбавляют объем раствора до 30–40 мл дистиллированной водой, перемешивают. Далее с каждой колбой работают поочередно. Добавляют в одну из колб 5 мл раствора пероксида водорода и включают секундомер с началом реакции выделения иода. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученным раствором заполняют кювету с толщиной слоя 1 см и через 1–1,5 минуты после добавления пероксида водорода и начала реакции начинают измерять величину светопоглощения раствора выделяющегося иода с крахмалом с периодичностью 0,5–1 мин. Измерения проводят на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 670$ нм (**общее время измерений** величины светопоглощения от времени реакции зависит от скорости реакции и может составлять от 3–5 мин до 5–7 мин). По полученным результатам строят графики зависимости оптической плотности A от времени реакции t (мин) и рассчитывают величину dA/dt для прямолинейного участка кривой для каждой концентрации молибдена. Затем строят градуировочный график зависимости dA/dt от C_{Mo} .

Определение содержания молибдена в стекле кинетическим методом. Навеску стекла, 0,1–0,5 г, помещают в стеклоглеродную чашку, приливают 8–10 мл 20% раствора едкого натра и осторожно нагревают до полного разложения пробы и получения сиропобразного

остатка. Чашку охлаждают, приливают 20–25 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и переводят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее полученный раствор переводят в полиэтиленовую посуду вместимостью ~100 мл (если в растворе образуется осадок гидроксидов сопутствующих компонентов, раствор фильтруют через фильтр «белая или красная лента» в полиэтиленовую посуду). В полученном растворе определяют содержание молибдена(VI).

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают аликвотную пробу анализируемого раствора, 2–25 мл (в зависимости от содержания молибдена), добавляют 1 каплю индикатора фенолфталеина и нейтрализуют по каплям раствором соляной кислоты 1 : 1 до исчезновения розовой окраски. Затем добавляют 5 мл раствора иодида калия, 5 мл 1М раствора соляной кислоты, 1 мл раствора крахмала, разбавляют раствор до 30–40 мл дистиллированной водой и добавляют 5 мл раствора пероксида водорода. Включают секундомер. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают. Заполняют кювету полученным раствором и измеряют величину светопоглощения раствора через каждые 0,5–1 мин на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 670$ нм. По полученным результатам строят график зависимости оптической плотности A от времени, рассчитывают величину dA/dt для прямолинейного участка кривой.

По результатам измерений методом градуировочного графика рассчитывают процентное содержание молибдена в стекле, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность определения результата анализа.

Определение содержания германия в оптических стеклах потенциометрическим методом

Для определения содержания германия в оптическом стекле используют метод потенциометрического титрования. Однако германиевая кислота относится к слабым кислотам, поэтому в анализируемый раствор добавляют реагент пирокатехин для образования более сильной трипирокатехингерманиевой кислоты. В избытке пирокатехина образуется двухосновная трипирокатехингерманиевая кислота.

Метод определения германия в стекле основан на титровании трипирокатехингерманиевой кислоты раствором щелочи с потенциометрической

индикацией. Для устранения мешающего влияния карбонат-ионов растворы перед титрованием необходимо прокипятить.

Реактивы

1. Гидроксид натрия, 20% раствор, 1% раствор и 0,025М раствор.
2. Соляная кислота, 1 : 1 и 1% раствор.
3. Метилловый оранжевый, 0,1% раствор.
4. Пирокатехин, «хч» (очищенный).

Выполнение определения

Навеску стекла, 0,1–0,5 г, помещают в стеклоглеродную чашку или стеклоглеродный тигель вместимостью ~50 мл, приливают 8–10 мл 20% раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают до полного растворения пробы и получения сиропообразного остатка. После охлаждения стенки чашки или тигля обмывают дистиллированной водой, и остаток растворяют при нагревании в 20–25 мл дистиллированной воды. После охлаждения раствор переводят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переводят в посуду из полимерных материалов и анализируют на содержание германия.

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 окрашивания раствора в розовый цвет. (Подготовку раствора к титрованию и титрование проводят поочередно с каждой аликвотной пробой отдельно). Раствор кипятят в течение 10–15 мин. После охлаждения в раствор помещают магнитный элемент, погружают электроды (при необходимости разбавления раствора можно использовать только прокипяченную дистиллированную воду) и при перемешивании нейтрализуют раствор до pH 5 с помощью 1% растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Затем добавляют 0,2 г пирокатехина и после растворения образовавшуюся трипирокатехингерманиевую кислоту титруют 0,025М раствором гидроксида натрия (добавляют по 0,5 мл титранта, а в области скачка — по 0,2 мл) и регистрируют значение pH раствора. По результатам титрования строят кривую потенциометрического титрования и находят объем титранта в точке эквивалентности.

Рассчитывают процентное содержание диоксида германия в стекле, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Глава 3. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Окружающая среда это верхняя часть литосферы — земная кора, конкретнее, почвы, гидросфера, атмосфера, биологические объекты.

Для этих объектов характерно разнообразие химического состава в широких диапазонах концентраций, наличие органической матрицы, нахождение аналитов в разнообразных формах: неорганических, органических и смешанного характера, зачастую неустойчивых во времени. Отсутствие стандартных образцов для этих объектов осложняет проведение химического анализа. Для биологических объектов при отборе проб, например, имеет значение фактор вегетационного периода. Необходимо также знать места предпочтительного накопления аналитов в биологических объектах. Соответственно, на стадиях пробоотбора и пробоподготовки при химическом анализе воды, почв, воздуха, биологических объектов необходимо учитывать эти особенности.

3.1. Анализ воды

Воды, как объект анализа, могут быть пресные поверхностные, подземные и морские, водопродонные, питьевые, особо чистые и в виде атмосферных осадков, сточные. В воде нормируется около 2000 показателей, только для питьевой воды — около 100 показателей. Перечень аналитов определяется аналитической задачей. Вода — система неустойчивая и поэтому анализ воды проводят сразу после отбора проб (в течение 2–12 ч) или пробу замораживают или консервируют. При определении газов в воде аналиты фиксируют на месте отбора пробы. В протоколе по анализу воды должны быть обязательно указаны время отбора пробы, время доставки пробы в лабораторию, время анализа воды, способ консервации. В воде аналиты могут быть в виде неорганических и органических соединений в разных формах: истинно растворенных, коллоидных, взвешенных. В случае вещественного анализа воды необходимо принять меры по сохранению исходных форм аналитов в воде

до начала анализа. Для отделения взвешенных форм используют мембранные фильтры с размером 0,45 мкм. Для определения общего содержания аналитов в воде все формы аналита переводят в одну. Из органических соединений аналиты демаскируют различными способами: нагреванием в присутствии окислителей, классическими способами (выпаривание и озоление), обработкой ультразвуком, озонированием, в микроволновых печах и т. д.

Определение содержания растворенного кислорода (КРК) в воде различного назначения

Кислород является одним из важнейших растворенных газов, постоянно присутствующих в поверхностных водах. Главные источники поступления кислорода в водоемы — абсорбция из атмосферы и процессы фотосинтеза в результате деятельности водных организмов.

Растворенный кислород находится в воде в виде молекул O_2 . Растворимость его растет с понижением температуры, степени минерализации и с повышением давления. Содержание кислорода в природной воде может колебаться от ~0 до ~14–15 мг/л.

Для определения кислорода в воде используют различные методы анализа: титриметрические, фотометрические, электрохимические и т. д.

Определение содержания растворенного кислорода (КРК) в воде различного назначения с помощью амперометрического датчика

Принцип работы анализатора. Для измерения содержания растворенного в воде кислорода в анализаторе используется амперометрический датчик, работающий по принципу полярографической ячейки закрытого типа. Электроды (платиновый катод и серебряный анод) погружены во внутренний раствор электролита, который отделен от анализируемой среды мембраной, проницаемой для кислорода и непроницаемой для жидкости и паров воды. Кислород из анализируемой среды диффундирует через мембрану в тонкий слой электролита между электродами и мембраной и вступает в электрохимическую реакцию на поверхности катода, который поляризуется внешним напряжением, приложенным между электродами. При этом в датчике вырабатывается сигнал постоянного тока, который при данной температуре пропорционален концентрации растворенного кислорода в анализируемой воде. Сигнал с датчика поступает на вход АЦП (аналогового цифрового преобразователя). АЦП

преобразует сигнал от датчика кислорода в код, поступающий на микроконтроллер. Микроконтроллер производит обработку кода и выводит информацию на цифровой жидкокристаллический индикатор.

Рабочие условия эксплуатации

- температура воздуха, °С, от +1 до +50.
- атмосферное давление, мм рт. ст., от 630 до 800.

Параметры анализируемой воды

- температура, °С, от 0 до +50
- давление, МПа, не более 0,05
- содержание солей, г/дм³, от 0 до 40
- рН, от 4 до 12.

Выполнение определения

Предварительно необходимо внимательно ознакомиться с правилами эксплуатации амперометрического датчика МАРК-302Т.

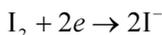
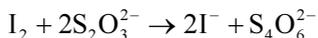
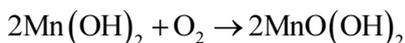
1. Проводят градуировку кислородного датчика по атмосферному воздуху 100% влажности **согласно правилам работы на анализаторе МАРК-302Т**. Градуировка анализатора производится по атмосферному воздуху 100% влажности с автоматическим учетом атмосферного давления в момент градуировки. Сопоставляют полученное значение КРК с данными таблицы растворимости кислорода воздуха 100% влажности при данной температуре.
2. Датчик погружают в сосуд с анализируемой водой, нажимают кнопку «Измерение» и снимают показание анализатора, соответствующее КРК в мг/дм³ для данной пробы.

Проверку правильности полученного результата по анализу воды на КРК проводят иодометрическим методом (метод Винклера).

Определение содержания растворенного кислорода в воде иодометрическим методом

Метод основан на взаимодействии растворенного в воде кислорода со щелочным раствором гидроксида марганца(II) с образованием гидроксида марганца(IV). При дальнейшем подкислении раствора пробы в присутствии избытка иодистого калия марганец(IV) восстанавливается до марганца(II), а иодид-ионы окисляются до иода, количество которого

эквивалентно связанному кислороду. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. ПО кислорода равно 0,05 мг/л.



Мешающее влияние NO_2^- -ионов устраняют добавлением азидата натрия. Большие концентрации железа (>5 мг/л) маскируют добавлением фторид-ионов. Восстановители окисляют гипохлоритом натрия, избыток последнего разрушают роданид-ионами. Вещества, находящиеся в воде во взвешенном состоянии, осаждают с гидроксидом алюминия.

Реактивы

1. Сульфат марганца (или хлорид), 2М раствор.
2. Иодид калия, 2М раствор в 12,5М растворе гидроксида калия.
3. Соляная кислота, 2 : 1 и 1 : 1.
4. Тиосульфат натрия, 0,02 н раствор.
5. Крахмал, 0,5% раствор. Используют свежеприготовленный раствор.
6. Дихромат калия, стандартный раствор, 0,02 н раствор.
7. Иодид калия, «хч».

Выполнение определения

Отбор пробы воды и фиксация кислорода в воде. Отбор проб воды и фиксацию кислорода в пробе проводят с каждой колбой поочередно. Заполняют кислородную колбу пробой воды с помощью шланга. Шланг от сосуда с пробой опускают до дна кислородной колбы и заполняют колбу водой. После заполнения колбы водой продолжают ее заполнение водой до тех пор, пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в колбе. Колба должна быть заполнена до краев и не иметь пузырьков воздуха.

Для фиксации кислорода в колбу вводят отдельными пипетками 2 мл раствора сульфата марганца и 2 мл щелочного раствора иодистого калия. Пипетку каждый раз погружают до половины колбы и по мере выливания раствора поднимают пипетку вверх. Затем быстро закрывают колбу

пробкой таким образом, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Содержимое колбы перемешивают многократным переворачиванием и встряхиванием до равномерного распределения осадка по всему объему колбы. Помещают закрытые пробкой колбы в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

Определение точной концентрации стандартного раствора тиосульфата натрия. В колбу для титрования вливают 80–90 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл стандартного раствора бихромата калия, 1 г сухого иодида калия, 10 мл раствора соляной кислоты 1 : 1. Раствор перемешивают, выдерживают в темном месте в течение 5 мин и титруют пробу раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтой окраски, добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. По результатам трех титрований (при условии расхождения в результатах титрования не более чем на 0,05 мл) вычисляют концентрацию стандартного раствора тиосульфата натрия.

Определение содержания растворенного кислорода в воде. После того, как осадок отстоится и будет занимать менее половины высоты колбы, в колбу приливают 10 мл раствора соляной кислоты 2 : 1 (отмеряют пипеткой). При этом пипетку погружают до осадка (осадок не взмучивать) и медленно поднимают ее по мере вытекания кислоты. Раствор, который при этом будет вытесняться из колбы, не будет влиять на результаты анализа. Колбу закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают до растворения осадка.

Отбирают аликвотные пробы анализируемого раствора, 50–100 мл, переносят в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания, прибавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

По результатам титрования рассчитывают содержание растворенного кислорода в воде в мг O_2 /л, доверительный интервал определяемой величины, относительную погрешность результатов анализа. Сопоставляют результаты анализа на содержание растворённого кислорода в воде, полученные разными методами.

Определение содержания анионов в воде методом ионной хроматографии

Сульфат-ионы являются одним из главных анионов в воде и присутствуют практически во всех поверхностных водах. Главным источником сульфат-ионов в поверхностных водах являются процессы растворения

серосодержащих минералов, в основном, гипса и процессы окисления сульфид-ионов и серы. Растения и другие автотрофные организмы привлекают растворенные сульфат-ионы для построения белкового вещества.

Содержание сульфат-ионов в пресных поверхностных водах колеблется от 5–10 до ~60 мг/л, в дождевых осадках — до ~10 мг/л. В подземных водах содержание сульфат-ионов может достигать сотен мг/л, что ухудшает органолептические свойства воды. Концентрация сульфат-ионов в водах, используемых в целях водоснабжения, ограничена до ~100 мг/л, а для вод, питающих паросиловые установки, предъявляются более жесткие требования во избежание образования накипи.

Для определения содержания сульфат-ионов в воде используют различные методы. Это и гравиметрический метод, титриметрические методы, фотометрические, турбидиметрический, метод ионометрии и ионной хроматографии и т. д.

Содержание хлорид-ионов в поверхностных водах зависит от характера пород, слагающих бассейны, и может варьировать в значительных пределах — от десятых долей мг до почти г на 1 л воды. В северных реках может быть до 10 мг/л, а в южных — десятки–сотни мг/л хлорид-ионов. Много хлоридов попадает в водоемы со сточными водами и содержание хлоридов в воде — важный показатель санитарного состояния водоема. Допускается до 350 мг хлоридов на 1 л воды. Для определения хлорид-ионов в воде используют титриметрические, фотометрические, хроматографические методы анализа.

Присутствие нитрит-ионов в воде связано с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. В присутствии кислорода нитрит-ионы окисляются до нитрат-ионов. Увеличение содержания нитрат-ионов в воде наблюдается в теплое время года в периоды высокой активности нитрификаторов. Методы определения нитрит- и нитрат-ионов в воде самые разнообразные: фотометрические, электрохимические, хроматографические и др.

Принцип метода ионной хроматографии. Разделение анионов возможно за счет низкой обменной емкости анионитов при использовании подвижной водной фазы с низкими концентрациями элюирующих ионов (на уровне мМ). Порядок выхода наиболее распространенных неорганических ионов в ионной хроматографии: $\text{Fe}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-}$, при использовании в качестве элюента карбонатно-гидрокарбонатного буферного раствора. Детектором в ионной хроматографии является кондуктометр.

Реактивы

1. Стандартный раствор сульфат-ионов, 0,1 г/л.
2. Стандартный раствор хлорид-ионов, 0,1 г/л.
3. Стандартный раствор нитрат-ионов, 0,1 г/л.
4. Буферный раствор, 1,7 мМ NaHCO_3 + 1,8 мМ Na_2CO_3 .
5. Деионизованная вода.

Аппаратура и условия анализа

- Хроматограф ионный «Стайер А» с кондуктометрическим детектором.
- Шприц вместимостью 5–10 мл.
- Программное обеспечение «Мультихром 3х».
- Элюент: 1,7 мМ NaHCO_3 + 1,8 мМ Na_2CO_3 . Расход элюента 1,5 мл/мин.
- Колонка из нержавеющей стали (длина 100 или 250 мм, внутренний диаметр 4,6 мм) с сильноосновным анионитом STAR-ION, средний размер частиц 5 мкм. Объем дозирующей петли 0,1 мл. Температура разделительной колонки — комнатная.

Выполнение определения

Построение градуировочной зависимости сигнала от концентрации анионов. Готовят рабочие стандартные растворы анионов в соответствующем диапазоне концентраций. Согласно правилам работы на хроматографе снимают градуировочные зависимости для аналитов — анионов.

Затем анализируют пробу. Для подготовки анализируемой питьевой воды на анализ методом ионной хроматографии воду фильтруют через фильтр 0,45 мкм или фильтр «синяя лента». При повышенных содержаниях анионов в пробе анализируемую воду разбавляют деионизованной водой.

Для проверки результатов анализа воды на содержание анионов, полученных методом ионной хроматографии, проводят определение содержания одного из анионов другим методом, а именно, сульфат-ионов турбидиметрическим методом.

Определение содержания сульфат-ионов в воде турбидиметрическим методом

Для анализа питьевых вод на содержание сульфат-ионов, в которых содержания сульфат-ионов малы, используют турбидиметрический метод.

Надежность и корректность результатов анализа зависит от строгого соблюдения условий методики. Мешающее влияние окрашенных и взвешенных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы и пропусканием анализируемой воды через колонку, например, с активированным углем. Влияние карбонат- и бикарбонат-ионов устраняют предварительной нейтрализацией воды раствором соляной кислоты. Влиянием фосфат-ионов и кремния можно пренебречь, т. к. содержания их в питьевых водах малы. Параллельно проводят измерение интенсивности помутнения анализируемого раствора без добавления реагента относительно холостой пробы и вычитают значение последней из оптической плотности пробы, тем самым учитывают незначительную мутность и окраску анализируемой воды.

Метод определения содержания сульфат-ионов основан на турбидиметрическом определении интенсивности помутнения раствора, содержащего сульфат-ионы, в присутствии солей бария и поливинилового спирта (ПВС). ПВС, введенный в состав реагента при осаждении сульфата бария, стабилизирует образующуюся суспензию и делает возможным определение содержания сульфат-ионов турбидиметрическим методом. Интенсивность помутнения растворов измеряют при длине волны $\lambda = 364$ нм. ПО сульфат-ионов 1 мг/л.

Реактивы

1. Сульфат калия, стандартный раствор, 1 г/л сульфат-ионов. Рабочий раствор, 0,1 мг/л сульфат-ионов.
2. Реагент для определения сульфат-ионов (хлорид бария, 2,5% раствор, и ПВС, 0,25% раствор, в 0,006М растворе соляной кислоты).
3. Соляная кислота, 1 : 1.

Выполнение определения

Построение градуировочного графика для определения содержания сульфат-ионов. Отбирают аликвотные пробы стандартного раствора сульфат-ионов (0,1 мг/л): 0,5 мл; 1,0 мл; 1,5 мл; 2,0 мл; 2,5 мл; 3,0 мл в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавляют 10 мл реагента для определения сульфат-ионов (приливают раствор реагента осторожно во избежание вспенивания раствора), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют величину интенсивности помутнения растворов относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты кроме сульфат-ионов, при длине волны $\lambda = 364$ нм. По полученным результатам строят градуировочный график.

Определение содержания сульфат-ионов в пробе. Аликвотную пробу воды, 1–15 мл (в зависимости от содержания сульфат-ионов в воде) помещают в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавляют 1–2 капли раствора соляной кислоты, осторожно (во избежание вспенивания раствора в колбе пипетка во время добавления реагентов должна касаться стекла) приливают 10 мл раствора реагента для определения сульфат-ионов и доводят так же осторожно дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют величину интенсивности помутнения растворов относительно раствора сравнения при длине волны $\lambda = 364$ нм.

Рассчитывают содержание сульфат-ионов в анализируемой воде в мг/л, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

3.2. Анализ почв

Почва — гетерогенная экосистема, образуемая из продуктов разрушения горных пород, изменяемая под влиянием климатических условий, видов растительности, деятельности микроорганизмов и пополняемая органическими остатками. В почве есть газовая фаза — почвенный воздух, жидкая фаза — почвенный раствор и твердая фаза, состоящая из органических веществ, в основном, гумуса и неорганической части, которая по своему химическому составу отвечает составу силикатных пород.

В почвах определяют содержание макрокомпонентов, микрокомпонентов, питательных элементов — соединений азота, фосфора, марганца, подвижных форм элементов, актуальную и потенциальную кислотность почв, влажность, содержание тяжелых металлов и других загрязнителей, органических веществ и т. д. Для разложения почв используют различные способы переведения в раствор: кислотное разложение, сплавление. Выбор способа разложения зависит от цели анализа и выбранного метода анализа. Для определения макрокомпонентов почвы сплавляют со щелочными плавнями, при однокомпонентном анализе разложение почв проводят с использованием кислот, например, фтороводородной (плавиковой) и серной кислот или смеси фтороводородной и азотной кислот. Для оценки питательной ценности почв, степени загрязненности почв определяют содержание подвижных форм аналитов в различных вытяжках из почв (для получения вытяжек используют дистиллированную воду, растворы кислот, различные буферные растворы).

Аналиты могут находиться в почвах в разных формах, в том числе и в виде соединений с органическими веществами. При определении общего содержания аналита необходимо перевести все формы аналита в одну, т. е. разрушить органические соединения или демаскировать аналиты из этих комплексов и удалить органические вещества, как мешающие дальнейшему ходу анализа. Для этого проводят минерализацию почв или озоление.

Определение содержания меди в почвах экстракционно-фотометрическим методом

Медь в почвах может находиться как в виде неорганических соединений, так и в виде соединений с органической фракцией почв: с гуминовыми и фульвокислотами. Следовательно, для определения общего содержания меди в почвах следует включить в стадию пробоподготовки озоление или минерализацию почвы. Озоление почв способствует также устранению мешающего влияния органических веществ на дальнейший ход анализа.

Для разложения почв при определении отдельных компонентов используют кислотное разложение в смеси фтороводородной и серной или азотной кислот.

Содержания меди в незагрязненных почвах малы ($\sim 10^{-2} \dots 10^{-4} \%$), методы определения меди не отличаются высокой селективностью, поэтому на стадии пробоподготовки используют методы разделения и концентрирования. Одним из таких методов является экстракционно-фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца. Определение меди в почвах основано на измерении величины светопоглощения хлороформенного экстракта диэтилдитиокарбаматного комплекса меди(II) при длине волны $\lambda = 436$ нм. Молярный коэффициент поглощения ДДКРв и $\varepsilon = 1,3 \cdot 10^4$.

Медь можно экстрагировать из анализируемого раствора хлороформенным раствором диэтилдитиокарбамата свинца (ДДКРв) в широком диапазоне кислотности (рН 1–8).

Р е а к т и в ы

1. Фтороводородная кислота (плавиковая), конц.
2. Серная кислота, 1 : 1.
3. Раствор ДДКРв в хлороформе.
4. Хлороформ, «хч».

5. Стандартный раствор меди (ГСО), 0,1 г/л. Рабочие стандартные растворы меди, 2 мкг/мл, 5 мкг/мл. Срок хранения рабочих растворов до 1–2 дней.

Выполнение определения

Навеску почвы, 1–3 г, помещают в стеклоуглеродную чашку, распределяют ее тонким равномерным слоем по дну чашки и ставят в муфельную печь, нагретую до температуры ~200–300 °С. Постепенно доводят температуру муфельной печи до температуры 500 °С и выдерживают пробы почв в течение 1–2 ч, если содержание органических веществ в почвах мало, а если содержание гумуса в почвах велико, озоление проводят до полного окисления органических соединений. Полноту озоления почвы определяют по отсутствию темных включений в пробе.

После охлаждения остаток в чашке аккуратно **смачивают** дистиллированной водой, приливают осторожно 10 мл раствора плавиковой кислоты (**необходимо соблюдать правила работы с плавиковой кислотой и работать в перчатках!**), перемешивают содержимое чашки вращательными движениями, добавляют 5 мл раствора серной кислоты. Перемешивают и нагревают раствор сначала при невысокой температуре до полного выделения паров фторида кремния. Плавиковая кислота относится к низкокипящим кислотам, поэтому температура нагрева не должна превышать примерно 100 °С. А затем температуру нагревания повышают примерно до 350 °С и нагревают раствор до появления паров серной кислоты. Охлаждают чашку, обмывают стенки чашки небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют 5–7 капель раствора серной кислоты (1 : 1) и повторно нагревают чашку до появления паров серной кислоты. Охлаждают чашку, приливают 20–25 мл дистиллированной воды и растворяют остаток в чашке при нагревании. Полученный раствор методом декантации переводят через воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл, остаток в чашке промывают дистиллированной водой 2–3 раза и присоединяют промывные воды к основному раствору в мерной колбе. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют для отстаивания на 2–3 ч. Затем фильтруют часть раствора для анализа в коническую колбу вместимостью 100 мл через фильтр «белая лента».

Аликвотную пробу анализируемого раствора, 5–25 мл (в зависимости от содержания меди в почве), помещают в делительную воронку вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до объема ~25 мл,

приливают 5 мл хлороформенного раствора ДДКРв (мерной пробиркой) и проводят экстракцию меди встряхиванием в течение 1,5–2 мин. После расслаивания фаз органический слой сливают через воронку с ватой в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл. Экстракцию повторяют до получения бесцветного органического слоя (если после повторной экстракции органический слой окрашен, следует уменьшить объем аликвотной пробы). Экстракты в мерной колбе доводят до метки хлороформом. Закрывают пробкой и перемешивают.

Измерение оптической плотности экстракта проводят при длине волны $\lambda = 436$ нм в **закрытой** кювете (толщина слоя кюветы 1–5 см в зависимости от интенсивности окраски) относительно хлороформа.

Затем в выбранных оптимальных условиях проводят стандартный раствор меди через все стадии экстракции и измеряют величину светопоглощения $A_{ст}$ (концентрацию стандартного раствора меди и объем аликвотной пробы для проведения экстракции выбирают расчетным путем, пользуясь законом Бугера — Ламберта — Бера и исходя из величины светопоглощения анализируемого раствора A_x , из величины молярного коэффициента поглощения комплекса ДДКСи в хлороформе и выбранного размера кюветы).

По результатам измерений рассчитывают методом стандартного образца процентное содержание меди в почве, содержание в мг/кг почвы, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Определение содержания подвижных форм тяжелых металлов в почвах

При контроле содержания тяжелых металлов в почвах сравнивают уровень загрязнения почв различными металлами с естественным фоновым уровнем для этих металлов. Проблема оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами, несмотря на большое внимание к этой проблеме и огромный объем накопленного теоретического, методического и экспериментального материала, остается одной из самых сложных и пока далека от решения. Об этом свидетельствует множество методических подходов, экологических нормативов, официально утвержденных различными ведомствами, отдельных авторских разработок.

При необходимости контроля за загрязнением почв определяют общее содержание тяжелых металлов, но этот показатель не всегда может характеризовать степень опасности загрязнения почв. Почвы обладают

буферной емкостью — способностью связывать часть металлов в комплексы с органическими соединениями, переводя их в недоступные для растений формы. В этом случае определяют подвижные, доступные для растений, формы этих металлов. Определение подвижных форм аналитов проводят в случае завышенных общих содержаний тяжелых металлов. Для определения содержания подвижных форм тяжелых металлов в вытяжках используют многокомпонентные методы анализа, например, электрохимические, спектральные, метод РФА.

Для извлечения подвижных форм тяжелых металлов из почв используют растворы кислот, различных солей, буферные растворы, дистиллированную воду. По нормативным документам готовят вытяжки тяжелых металлов из почв раствором 1М азотной или соляной кислоты (кислоторастворимые формы), дистиллированной водой (водорастворимые формы), буферным раствором с рН 4,8. Однако подвижность соединений металлов в почвах определяется в первую очередь **кислотностью** почвы, содержанием органических веществ, окислительно-восстановительным потенциалом почвы. Следовательно, экстрагент для извлечения подвижных форм тяжелых металлов из почвы надо выбирать, ориентируясь на эти показатели, в первую очередь на рН почвы.

Реактивы

1. Стандартные растворы свинца, меди, цинка, кадмия (ГСО), 0,1 г/л.
2. Растворитель для извлечения подвижных форм тяжелых металлов (например, ацетатный буферный раствор, рН 4,8).
3. Деионизованная вода.

Выполнение определения

Приготовление вытяжки из почв для определения подвижных форм металлов. Навеску почвы, 5–25 г (в зависимости от степени загрязнения почв), помещают в колбу с притертой пробкой, приливают раствор соответствующего экстрагента (например, ацетатный буферный раствор) в 4–5-кратном избытке, содержимое колбы перемешивают, закрывают пробкой и устанавливают на ротатор (встряхиватель). Выбирают на приборе скорость и время встряхивания пробы почвы (1 ч). После окончания процесса и после того, как раствор отстоится, его фильтруют и в полученном фильтрате определяют содержание тяжелых металлов. Для этого сначала проводят демаскирование металлов или минерализацию органических соединений тяжелых металлов в вытяжке. Способ минерализации выбирают согласно условиям работы и объему

полученной вытяжки. Это может быть нагревание в присутствии окислителя, выпаривание раствора и классическое озоление остатка, обработка раствора ультразвуком, озонирование и т. д. Обработанный анализируемый раствор или полученный после кислотного растворения зольного остатка переводят в мерную колбу и доводят до метки растворителем и перемешивают. Вместимость мерной колбы выбирают согласно условиям работы, объему вытяжки, содержанию аналитов. Конечный метод определения в случае многокомпонентного анализа может быть атомно-абсорбционный или метод инверсионной вольтамперометрии, например. В случае больших содержаний подвижных форм тяжелых металлов в вытяжках раствор предварительно разбавляют до измеряемых величин. Если же содержание каких-либо тяжелых металлов в почвах мало, используют варианты экстракционного концентрирования.

Параллельно готовят холостую пробу. Для этого используемые количества реагентов проводят через все стадии анализа.

Полученные растворы анализируют на содержание тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-30. В качестве атомизатора используют пламя ацетилен—воздух.

Для градуирования атомно-абсорбционного спектрометра готовят из основных растворов ГСО серии рабочих стандартных растворов тяжелых металлов путем разбавления деионизованной водой (концентрации градуировочных растворов для аналитов выбирают исходя из способа атомизации и чувствительности прибора). Для градуирования атомно-абсорбционного спектрометра ААС-30 используют следующие стандартные рабочие растворы (ГСО): для определения свинца используют стандартные растворы с концентрацией от 1 до 5 мг/л, для определения кадмия — стандартные растворы с концентрацией от 0,5 до 2 мг/л, для определения цинка — стандартные растворы с концентрацией от 0,2 до 0,9 мг/л, а для определения меди — стандартные растворы с концентрацией от 1 до 4 мг/л.

Снимают градуировочные зависимости в оптимальных условиях для каждого аналита согласно правилам работы на спектрометре и вводят градуировочные зависимости в память компьютера.

Измерение аналитических сигналов для анализируемых растворов. Затем измеряют для каждого аналита в оптимальных условиях аналитические сигналы для анализируемого раствора и для раствора холостой пробы.

Методом градуировочного графика рассчитывают содержание подвижных форм для каждого тяжелого металла в мг/кг почвы.

3.3. Анализ биологических объектов

Определение содержания тяжелых металлов в растительных объектах

Накопление избытка тяжелых металлов в растениях происходит за счет поверхностных загрязнений и поступлений загрязнителей из почв через корневую систему. Техногенное загрязнение почв отрицательно сказывается на растениях и на урожайности. Проникая в избытке в растительные организмы, тяжелые металлы подавляют ход метаболических процессов, тормозят и подавляют развитие растений, снижают продуктивность. Важным моментом охраны окружающей среды от загрязнений является значение фоновых содержаний тяжелых металлов в растениях различных регионов.

Таблица

Среднее содержание тяжелых металлов в растительности на незагрязненных почвах (мг/кг сухого вещества)

Элементы	Sr	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd	Co	Hg
Содержание (средняя величина)	113,3	104,8	53,3	9,9	8,1	4,1	1,3	0,78	0,34	0,047

С помощью таких величин можно оценивать темпы и масштабы загрязнений окружающей среды. Химический состав растений определяется в значительной степени состоянием почв.

Одним из объектов химического анализа являются сенокосные травы. Животные поедают загрязненный корм, а по пищевой цепи загрязнители с растительным и животным сырьем (с молочными и мясными продуктами) попадают в организм человека.

Отбор проб травы проводят следующим образом: намечают точки отбора проб методом конвертирования на анализируемой территории (расстояние между точками отбора около 2 м, число точек отбора порядка 20–30 на территории примерно 100–150 м²), срезают траву секатором на уровне 10–15 см от земли, т. е. ту часть растений, которая поедается животными и срезается при покосе для заготовки сена. Далее траву подвергают воздушной сушке при комнатной температуре. При

сушке траву покрывают чистыми листами фильтровальной бумаги. Аналитическую пробу получают путем измельчения сухой массы (в измельчителях, в ступках), усреднения и сокращения разными способами (квартование, квадратование) и просеивания через сито с размером отверстий 0,5 мм.

При определении общего содержания металлов необходимо на стадии пробоподготовки перевести все формы металлов в одну. В первую очередь, необходимо демаскировать металлы из комплексных соединений металлов с органическими веществами. Для этого проводят минерализацию проб. Для минерализации проб используют классические методы (сухое или мокрое озоление) либо с помощью ультразвука или сверхвысокочастотного излучения. При этом устраняется влияние органической матрицы на дальнейший ход анализа. Конечным методом определения содержания тяжелых металлов могут быть многокомпонентные методы анализа, например, электрохимические или спектральные методы.

Реактивы

1. Азотная кислота, конц. «ос.ч» и 1 : 1.
2. Пероксид водорода, 30% раствор.
3. Стандартные растворы (ГСО) свинца, меди, кадмия, цинка, 0,1 г/л.
4. Деионизованная вода.

Выполнение определения

Сухое классическое озоление. Навеску сена, 6–7 г, помещают в стеклоуглеродную чашку, распределяют тонким слоем по дну чашки, нагревают в вытяжном шкафу на нагревательной плите до обугливания. Затем помещают чашку в муфельную печь, нагретую до температуры около 300 °С, постепенно повышают температуру до 500 °С и выдерживают пробу в печи до полного озоления. Время озоления составляет порядка 10 ч. Зольный остаток растворяют при нагревании в 3 мл азотной кислоты (1 : 1). Полученный раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Мокрое озоление. Навеску пробы, 6–7 г, помещают в круглодонную колбу, добавляют 35 мл концентрированной азотной кислоты и оставляют пробу примерно на сутки. Затем нагревают содержимое колбы на водяной бане до получения прозрачного раствора. Полученный раствор фильтруют, переводят в мерную колбу, доводят до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают.

Микроволновое разложение. Навеску пробы, 2 г, помещают в автоклав, добавляют 6 мл конц. азотной кислоты, добавляют 2 мл пероксида водорода и проводят разложение пробы согласно правилам эксплуатации микроволновой печи.

Один из автоклавов, контрольный сосуд, снабжается датчиками для измерения температуры и давления во время разложения. Закрывают автоклавы крышками, помещают автоклавы в защитные рубашки. Собранные сосуды помещают в каркасы и вкручивают в крышку вручную до упора клапаны с защитными мембранами для сброса давления. Затем равномерно распределяют каркасы на столике в микроволновой печи. При этом датчики контрольного сосуда подсоединяют к соответствующим разъемам в печи. После размещения каркасов с сосудами в печи выбирают программу и запускают печь. Процесс разложения проб в печи отслеживают на мониторе. После звукового сигнала об окончании процесса сосуды охлаждаются в печи до 100 °С. После второго звукового сигнала открывают печь. Датчики контрольного сосуда осторожно отсоединяют от разъемов, и каркасы с сосудами извлекают из печи и помещают в вытяжной шкаф для охлаждения до комнатной температуры.

После охлаждения сосудов осторожно откручивают клапаны для сброса давления, вынимают автоклавы из каркасов. Осторожно открывают сосуды, уплотняющую крышку обмывают над сосудом небольшим количеством деионизованной воды из промывалки. Полученный раствор из автоклава количественно переводят в стакан вместимостью 50 мл и выпаривают для уменьшения кислотности на нагревательной плите до объема примерно 2–3 мл. Охлаждают. Полученный остаток растворяют при нагревании в 3–5 мл деионизованной воды и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 10 мл, доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Параллельно готовят холостую пробу, для этого проводят используемые количества кислот через все стадии анализа.

Полученные растворы анализируют на содержание тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-30. В качестве атомизатора используют пламя ацетилен—воздух.

При разложении пробы в микроволновой печи измерения лучше проводить на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915 с электротермической атомизацией.

Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналитов. Для градуирования атомно-абсорбционного спектрометра готовят серии стандартных рабочих растворов тяжелых

металлов путем разбавления деионизованной водой (концентрации градуировочных растворов для аналитов выбирают исходя из способа атомизации и чувствительности прибора). Для атомно-абсорбционного спектрометра AAS-30 используют следующие стандартные растворы (ГСО): для определения свинца используют стандартные растворы с концентрацией от 1 до 5 мг/л, для определения кадмия — стандартные растворы с концентрацией от 0,5 до 2 мг/л, для определения цинка — стандартные растворы с концентрацией от 0,2 до 0,9 мг/л, а для определения меди — стандартные растворы с концентрацией от 1 до 4 мг/л. Снимают градуировочные зависимости в оптимальных условиях для каждого аналита согласно правилам работы на спектрометре и вводят градуировочные зависимости в память компьютера.

Измерение аналитических сигналов для анализируемых растворов. Измеряют для каждого аналита в оптимальных условиях аналитические сигналы для анализируемых растворов и раствора холостой пробы.

Методом градуировочного графика рассчитывают содержание каждого аналита в растительном материале в мг/ кг сухого материала.

Глава 4. АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Сточные воды — это природные и водопроводные воды, использованные в бытовых целях, для сельскохозяйственных нужд, на тепловых станциях или на каком-либо производстве, изменившие свой химический состав после накопления различных загрязнителей и систем очистки и возвращаемые в окружающую среду. Химический состав сточных вод зависит от специфики производства. Анализируют сточные воды на разных стадиях очистки и при сбросе в природные водоемы.

4.1. Определение содержания хрома(III) и хрома(VI) в сточных водах гальванических цехов

Ряд производств, например, гальванические цеха машиностроительных предприятий, часовых заводов, сбрасывает сточные воды, содержащие соли хрома(III) или хромовой кислоты. Сточные воды контролируют на содержание хрома(III) и хрома(VI) на различных этапах их очистки и на сбросе в водоемы. При этом зачастую приходится решать проблему определения хрома(III) и хрома(VI) при их совместном присутствии.

В кислых сточных водах можно сначала определить содержание хрома(VI), а затем — общее содержание хрома и по разности найти содержание хрома(III). Для нейтральных и щелочных сточных вод такое раздельное определение различных форм хрома осложняется тем, что при нейтрализации таких вод может происходить процесс восстановления хрома(VI) до хрома(III) за счет восстановителей, присутствующих в сточных водах.

Для определения содержания хрома(III) и хрома(VI) при их совместном присутствии используют фотометрический метод с дифенилкарбазидом (ДФК). Метод определения хрома с дифенилкарбазидом основан на измерении величины светопоглощения окрашенного в фиолетовый цвет соединения, образующегося при взаимодействии хрома(VI) с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид реагирует в кислой среде с хромом(VI)

с образованием соединения, в котором хром будет в форме хрома(III), а сам дифенилкарбазид окисляется до дифенилкарбазона. Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^4$ при длине волны $\lambda = 540$ нм.

Реактивы

1. Серная кислота, 1М раствор.
2. Дифенилкарбазид, 0,1% раствор.
3. Стандартный раствор хрома(VI) (ГСО), 0,1 г/л. Рабочий стандартный раствор хрома(VI), 1,00 мкг/мл. Срок хранения раствора до 1–2 дней.
4. Нитрат серебра, 1% раствор.
5. Персульфат аммония, «хч».

Выполнение определения

Определение содержания хрома (VI) в сточной воде. Аликвотную пробу анализируемой воды, 2–5 мл (в зависимости от содержания хрома), переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл раствора серной кислоты, 0,4 мл раствора дифенилкарбазида, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют величину светопоглощения раствора на фотоколориметре при длине волны $\lambda = 540$ нм относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты кроме хрома (размер кюветы или толщину поглощающего слоя выбирают исходя из содержания хрома в воде).

Рассчитывают содержание хрома(VI) в сточной воде в мг/л методом стандартного образца. Для этого подбирают аликвотную пробу стандартного раствора хрома(VI), 2–5 мл, проводят ее через все стадии анализа и при измерении величины светопоглощения стандартного раствора хрома получают $A_{ст}$.

Определение содержания общего хрома в сточной воде. Для окисления хрома(III) до хрома(VI) аликвотную пробу сточной воды, 10 мл, переводят в коническую колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл раствора азотнокислого серебра, 1–2 г надсерноукислого аммония, перемешивают до растворения соли и нагревают раствор в течение 5–7 мин. Затем увеличивают температуру нагревания и кипятят раствор в течение 5–7 мин для разрушения избытка надсерноукислого аммония. После охлаждения раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. В аликвотной пробе раствора, 2–5 мл, определяют содержание общего хрома по

выше приведенной методике определения содержания хрома(VI) с дифенилкарбазидом.

Содержание хрома (III) в сточной воде рассчитывают в мг/л по разности между содержанием общего хрома и содержанием хрома(VI).

Рассчитывают методом стандартного образца содержание хрома(III) и хрома(VI) в сточной воде в мг/л, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

Глава 5. АНАЛИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Пищевые продукты и пищевое сырье, как и биологические материалы, отличаются сложным химическим составом. Наличие органической матрицы, нестабильность и разнообразие форм аналитов в пробах, малые содержания определяемых компонентов, отсутствие зачастую государственных стандартных образцов осложняют проведение химического анализа пищевых продуктов, градуирование приборов. Заготовка пищевого сырья, транспортировка, очистка, переработка могут сопровождаться загрязнением проб, изменением форм аналитов, а производство пищевых продуктов с использованием различных добавок для продления срока хранения и придания готовому продукту определенных свойств (вкусовых качеств, консистенции и т. д.) еще более осложняют аналитическую задачу. Производство недоброкачественной продукции, замена качественных составных продукта на добавки низкого, а зачастую и опасного для здоровья человека качества, изготовление фальсификатов осложняют пробоподготовку при химическом анализе, выделение аналитов, идентификацию компонентов.

При определении неорганических аналитов необходимо демаскирование аналитов из соединений с органическими веществами, устранение влияния органической матрицы на измерение аналитического сигнала. Органические аналиты выделяют из проб с помощью вытяжек, экстракций. Использование в анализе пищевых продуктов методов разделения, концентрирования упрощает выбор метода с достаточным пределом определения при определении микросодержаний аналита, решает проблему матричного влияния пробы, отсутствия государственных стандартных образцов при градуировании прибора.

5.1. Определение содержания хлорид-ионов в молоке и молочных продуктах методом ионометрии

Данные о содержании хлорид-ионов в молоке и молочных продуктах необходимы для оценки качества молочной продукции. При некоторых заболеваниях животных наблюдается увеличение содержания хлорид-

ионов в молоке. При этом повышается массовая доля натрия и уменьшается доля калия. Изменение солевого состава молока снижает биологическую ценность, термоустойчивость молока и делает его непригодным для переработки. Среднее содержание хлорид-ионов в молоке составляет ~100–110 мг/100 мл молока. Диапазон содержаний хлорид-ионов может составлять примерно от 80 до 150 мг/100 мл молока. При инфицировании вымени животных содержание хлорид-ионов может достигать до 300 мг/100 мл молока.

Содержание хлорид-ионов в молоке определяют по методу Мора или Фольгарда в присутствии хромата калия или железозамонийных квасцов. Создание специальных микропроцессорных иономеров расширяет возможность использования метода ионометрии для контроля качества пищевой продукции. Одной из таких экспресс-методик является методика ионометрического определения хлорид-ионов в молоке и молочной продукции (сырое и подверженное тепловой обработке молоко, сливки, кефир, ряженка, простокваша, йогурт и т. д.).

Концентрация мешающих ионов (Br^- , I^- , NH_4^+) в молоке незначительна, что позволяет определять содержание хлорид-ионов методом ионометрии. Белок и жиры влияют на показания электрода. Влияние белка и жиров устраняют классическим способом — осаждением их в присутствии солей алюминия в щелочной среде. Экспериментальным путем было показано, что при разбавлении пробы молока в 50 раз дистиллированной водой можно устранить мешающее влияние органических веществ при ионометрическом определении хлорид-ионов в молоке (Гуськова В.П., Сизова Л.С. Ионометрическое определение хлорид-ионов в молоке и молочных продуктах. Журн. аналит. химии» 1994. Т. 49. Вып. 2. С. 233–235. **Методика аттестована в кандидатской диссертации** Сизовой Л.С. 1996 г.). Но молочные продукты имеют разный процент жирности и такой «универсальный» способ устранения влияния органических веществ вызывает сомнения и его однозначно можно использовать не для всех молочных продуктов. В данной методике предлагаются два варианта устранения влияния органических веществ. По полученным результатам анализа молока можно сделать заключение о возможности использования варианта разбавления молока дистиллированной водой, как способе устранения влияния органической матрицы.

Р е а к т и в ы

1. Хлорид калия, стандартный раствор, 0,1М раствор.
2. Нитрат калия, 2М раствор.

3. Гидроксид натрия, 2 М раствор.
4. Сульфат алюминия, 20% раствор.

Выполнение определения

Подготовка электрода к работе и построение градуировочного графика для определения хлорид-ионов в молоке и молочной продукции на иономере ЭВ-74. Индикаторный электрод — хлоридселективный электрод ЭМ-СІ-01 с твердой поликристаллической мембраной $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgCl}$. Перед проведением работы хлоридселективный электрод вымачивают в течение суток в 0,001М растворе хлорида калия. Контакт с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 осуществляется через солевой мостик, заполненный 2М раствором нитрата калия.

Для градуирования электрода в мерных колбах вместимостью 50 мл готовят серию стандартных растворов хлорида калия с концентрациями 0,05М; 0,01М; 0,001М; 0,0001М. Растворы готовят последовательным разбавлением из исходного стандартного раствора хлористого калия с концентрацией 0,1М. В каждый раствор вводят по 5 мл 2М раствора нитрата калия (для поддержания постоянного значения ионной силы концентрация нитрата калия в растворе должна быть 0,2М). Разбавляют растворы в колбах до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Перед измерением потенциала электрод сначала отмывают дистиллированной водой до постоянной величины потенциала, затем один-два раза — раствором хлорида калия с наименьшей концентрацией, с которой начинается градуирование электрода (при измерении растворов по возрастающей концентрации при переходе к раствору с большей концентрацией промывание электрода дистиллированной водой не требуется). Для измерения потенциала в ячейку помещают ~20 мл раствора, погружают электроды в раствор, включают мешалку и через 2–4 мин измеряют потенциал (измеряют потенциал для каждого раствора через одно и то же время, скорость перемешивания должна быть постоянной). По полученным данным строят градуировочный график — ЭДС электрода от рСІ. Допустимое отклонение точек от прямой, характеризующей электродную функцию электрода, составляет 12 мВ.

Определение содержания хлорид-ионов в молоке и молочной продукции. Пробоподготовка.

I вариант. Аликвотную пробу молока, 1 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 2М раствора нитрата калия, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

II вариант. Аликвотную пробу молока, 5 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2,5 мл раствора сульфата алюминия, 2 мл раствора гидроксида натрия, 2 мл 2М раствора нитрата калия (с учетом влияния на ионную силу других компонентов раствора и самого молока). Разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фильтруют в коническую колбу вместимостью ~50 мл через фильтр «синяя лента».

Измерение потенциала для анализируемых проб. Примерно 20 мл подготовленного анализируемого раствора (по первому и второму вариантам) помещают в электрохимическую ячейку, погружают **тщательно промытые** дистиллированной водой до значения исходного потенциала **электроды** в анализируемый раствор и через 2–4 минуты измеряют потенциал электрода. Проводят анализ не менее трех параллельных проб с первым и вторым вариантами пробоподготовки.

Рассчитывают содержание хлорид-ионов в пробе методом градуировочного графика в мг/100 мл молочного продукта, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа и делают заключение о пригодности устранения мешающего влияния органических веществ разбавлением пробы дистиллированной водой.

5.2. Определение содержания натрия и калия во фруктовых соках методом пламенной фотометрии

Фруктовые соки — напитки, получаемые из съедобных плодов доброкачественных спелых фруктов, пищевая ценность которых обусловлена содержанием сахаров (от 6 до 25 %), органическими кислотами и минеральными веществами, среди которых преобладают соединения калия. Соки часто фальсифицируют с использованием различных добавок либо используют многократное разбавление экстрактов водой и добавление, например, лимонной, яблочной кислот. Одним из основных показателей подлинности сока является содержание в соках калия и натрия. **Калий** относится к жизненно необходимым и наиболее потребляемым растениями элементам и концентрируется в растущих тканях. Именно с растительной пищей поступает в организм человека большая часть калия. Содержание **натрия** в биообъектах в десятки–сотни раз меньше. Такое же соотношение калия и натрия продолжает сохраняться и в соках, получаемых из фруктов. Содержание натрия в различных фруктовых соках может колебаться в среднем в пределах 20–40 мг/л, а калия — примерно от 1000 до 2000–3000 мг/л.

Для определения содержания калия и натрия в соках используют различные методы, среди которых наиболее селективные и чувствительные — спектральные методы анализа. Широко распространенным для определения натрия и калия признан метод пламенной фотометрии (ГОСТ Р 51429 «Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания натрия, калия, кальция и магния с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии»). Согласно ГОСТ 26929–94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов» при пробоподготовке соков к анализу необходимо проводить минерализацию сока для устранения матричного влияния, но экспериментальным путем было установлено, что содержание органических веществ в соках не влияет на определение калия и натрия методом пламенной фотометрии, а в мякоти соков практически отсутствует калий и натрий. Таким образом, при анализе соков на содержание калия и натрия методом пламенной фотометрии стадию минерализации можно исключить. А соки с мякотью достаточно отфильтровать перед анализом. Затрудняют выполнение анализа этим методом ионизационные помехи, возникающие за счет процесса ионизации атомов аналитов. Для подавления этого процесса вводят в анализируемый раствор соли такого металла, атом которого будет отдавать электроны легче, чем аналит. Например, можно использовать соли цезия. Другой вариант — понизить температуру пламени, что снижает в какой-то степени чувствительность метода.

Реактивы

1. Стандартный раствор калия, 0,1 г/л.
2. Стандартный раствор натрия, 0,1 г/л.

Выполнение определения

Подготовка прибора к работе. Анализируют соки на атомно-абсорбционном спектрофотометре LEKI AA377. Перед началом работы включают прибор и промывают систему дистиллированной водой до получения стабильного фонового сигнала.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочных графиков при определении калия и натрия методом пламенной фотометрии готовят серию градуировочных растворов из стандартных растворов натрия (0,1 г/л) и калия (0,1 г/л) в диапазоне концентраций для калия от 20 до 100 мг/л, а для натрия в диапазоне от 5 до 40 мг/л. Аналитический сигнал — величину эмиссии, измеряют на атомно-абсорбционном спектрофотометре LEKI AA377 для стандартных рас-

творов калия — при длине волны $\lambda = 769,5$ нм, для растворов натрия — при длине волны $\lambda = 592,5$ нм. Для этого согласно правилам работы на приборе устанавливают необходимые длины волн. Затем поочередно вводят градуировочные растворы натрия или калия, начиная с меньшей концентрации, в пламя через распылитель и записывают показания прибора (при смене растворов по возрастающей концентрации для одного аналита систему не надо промывать дистиллированной водой). При смене аналита или пробы систему промывают дистиллированной водой до получения стабильного фонового первоначального сигнала. По полученным экспериментальным данным строят градуировочные зависимости аналитического сигнала, таковым является величина эмиссии, от концентрации аналита.

Отбор пробы проводится по ГОСТ 26313–84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки и методы отбора проб». Содержимое нескольких упаковок из одной партии продукта с соком тщательно встряхивают. Затем отливают из упаковок часть сока в стакан и согласно ГОСТ 26671 тщательно перемешивают перед взятием аликвотных проб (если сок с мякотью, необходимо его отфильтровать). Так как содержание **калия** в соках значительное, перед анализом при определении калия исходный сок разбавляют дистиллированной водой примерно в 25–50 раз. Для этого отбирают пипеткой соответствующие аликвотные пробы исходного сока в мерные колбы вместимостью 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. В случае соков — фальсификатов или соков, разбавленных сверх нормы, необходимо в ходе анализа подбирать величину разбавления исходного сока и для натрия и для калия. Готовят не менее трех параллельных проб. Тщательно перемешивают полученные растворы аналита.

Содержание **натрия** в соках в сотни раз меньше, чем калия, поэтому на содержание натрия анализируют исходный сок без разбавления. Для анализа сока на содержание натрия измерение проводят не менее трех раз из **параллельных** проб с промежуточным промыванием системы между пробами дистиллированной водой.

Подготовленные растворы аналитов вводят в пламя через распылитель (для калия начинают с раствора с наибольшим разбавлением!!!) и записывают величину эмиссии — относительную интенсивность для каждого раствора. При смене растворов аналитов и проб систему промывают дистиллированной водой. Для получения корректных результатов анализа желательнее, чтобы сигнал для проб попадал в среднюю часть градуировочного графика.

Рассчитывают содержание натрия и калия в проанализированных соках методом градуировочного графика в мг/л, доверительный интервал определяемой величины и относительную погрешность результата анализа.

5.3. 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 растительном сырье, 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 *o*-фенантролином или 2,2-дипиридилем необходимо перевести железо(III) 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 *o*-фенантролином или с 2,2-дипиридилем при длине волны $\lambda = 490$ нм.

Реактивы

1. Азотная кислота, конц.
2. Пероксид водорода, 30% раствор.

3. Аммиак, 1 : 1.
4. Ацетатный буферный раствор рН 4,0–4,7.
5. Винная кислота, 3% раствор.
6. Индикатор пентаметоксикрасный, 0,1% раствор.
7. *o*-Фенантролин солянокислый 0,1% водный раствор или 2,2-ди-пиридил, 0,25% раствор.
8. Аскорбиновая кислота, 1% водный раствор, свежеприготовленный.

Выполнение определения

Предварительно необходимо ознакомиться с инструкцией по правилам эксплуатации микроволновой печи.

Включают микроволновую печь и прогревают её в течение 30 мин.

Яблоки (или другие фрукты), 2–3 штуки, очищают от кожуры пластмассовым ножом и натирают на пластмассовой или стеклянной терке съедобную часть, тщательно перемешивают полученную массу и берут навески, 2 г, на аналитических весах в бюксы. Приливают 6 мл концентрированной азотной кислоты и переводят **осторожно** с помощью палочки содержимое на дно автоклава (частицы пробы не должны попасть на верхнюю часть внутренней стенки сосуда), затем ополаскивают бюксы 2 мл пероксида водорода и добавляют раствор в автоклавы. Перемешивают вращательными движениями содержимое автоклавы, при этом надо следить, чтобы на стенки сосудов, особенно в верхней части, не попали частицы пробы.

Один из автоклавов, контрольный сосуд, снабжается датчиками для измерения температуры и давления во время разложения. Закрывают автоклавы крышками, помещают автоклавы в защитные рубашки. Собранные сосуды помещают в каркасы и вкручивают в крышку (вручную до упора!) клапаны с защитными мембранами (для сброса давления). Затем равномерно распределяют каркасы на столике в микроволновой печи. При этом датчики контрольного сосуда подсоединяют к соответствующим разъемам в печи. После размещения каркасов с сосудами в печи выбирают программу и запускают печь. Процесс разложения проб в печи отслеживается на мониторе. После звукового сигнала об окончании процесса сосуды охлаждаются в печи до 100 °С. После второго звукового сигнала датчики контрольного сосуда осторожно отсоединяют от разъемов, и сосуды извлекают из печи и помещают в вытяжной шкаф для охлаждения до комнатной температуры.

После охлаждения сосудов осторожно откручивают клапаны для сброса давления, вынимают автоклавы из каркасов. Открывают сосуды, уплотняющую крышку обмывают над сосудом небольшим количеством дистиллированной воды из промывалки. Полученный раствор из автоклава переводят **количественно** в мерную колбу вместимостью 50 мл, для этого ополаскивают сосуд 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. (Автоклавы тщательно моют после разложения и проверяют чистоту сосудов — отсутствие кислотных остатков с помощью универсальной индикаторной бумаги).

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 пентаметокси-красному (добавить 1–2 капли) раствором аммиака до исчезновения окраски, перемешивают, добавляют еще 2–3 капли избытка аммиака, приливают 5 мл буферного раствора, перемешивают и добавляют 5 мл раствора 2,2-дипиридила или *o*-фенантролина и после перемешивания доводят раствор до метки дистиллированной водой. Перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре или на фотоколориметре при длине волны $\lambda = 490$ нм (кювета 5 см) относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, которые добавляли в анализируемую пробу.

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

Глава 6. КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА

Контрольные задачи выполняются студентами с использованием оборудования РОЦ Института Химии.

Преподаватель выдает задание — называет **объект анализа и аналит (или аналиты)**. В качестве анализируемого объекта могут быть различные виды минерального сырья, продукты обогащения этого сырья, технологические материалы (чистые металлы, различные сплавы металлов, лигатуры, шлаки и др.), воды различного назначения, почвы, биологические объекты, пищевое сырье, пищевые продукты, косметические средства, зубная паста, фармацевтические препараты и т. д.

1. Теоретическая часть

Студент представляет характеристику анализируемого объекта, приводит ожидаемые или фоновые содержания аналита (или аналитов) в анализируемом объекте, характеризует возможные методы определения аналита (или аналитов) в предлагаемых условиях, выбирает наиболее оптимальный и обосновывает выбор метода конечного определения. Составляет схему химического анализа и обосновывает все этапы пробоподготовки: переводение аналитов в удобную для анализа форму, устранение матричного влияния на измерение сигнала.

2. Практическая часть

2.1. Отбор и обработка пробы до получения аналитической пробы согласно соответствующему ГОСТ (в случае анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, пищевого сырья, биологических материалов, фармацевтических препаратов).

При анализе минерального сырья, технологических продуктов преподаватель выдает аналитическую пробу.

2.2. Переведение аналита в удобную для анализа форму. Градуирование измерительного прибора. Устранение матричного влияния пробы на измерение аналитического сигнала. Создание оптимальных условий для измерения сигнала.

2.3. Измерение и обработка аналитического сигнала. Расчет доверительного интервала определяемой величины и погрешности результатов анализа.

2.4. Проверка правильности полученных результатов анализа одним из способов (независимый метод определения, метод ГСО, метод добавок).

3. Оформление протокола по выполненному химическому анализу заданной пробы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Данцер К., Тан Э., Мольх Д.* Аналитика. Системный обзор. М., 1981. 280 с.
2. Основы аналитической химии. В двух книгах / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 1996.
3. Аналитическая химия. В 3 т. / Под ред. Л.Н. Москвина. М., 2008–2010.
4. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В. Остроумова. М. 1979. 400 с.
5. *Джеффри П.* Химические методы анализа горных пород. М., 1973. 470 с.
6. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. Л. 1961. 1055 с.
7. Анализ металлов. Пробоотбор / Ред. Ф. Энслин, В. Андре, Х. Бенш и др. М., 1981. 328 с.
8. *Карпов Ю.А., Савостин А.П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. М., 2003. 243 с.
9. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород и минералов. М., 1968. 276 с.
10. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии. М., 1984. 428 с.
11. Пробоподготовка в микроволновых печах: теория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона и Л.Б. Джесси. М., 1991. 336 с.
12. *Петерс Д., Хаерс Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и концентрирование. Теория и практика аналитического контроля. Кн. 1, 2. М., 1980.
13. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. М., 1988. 268 с.

14. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М., 1985. 359 с.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971. 502 с.
16. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М., 2007. 711 с.
17. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 2009. 784 с.
18. Методы количественного органического элементного анализа / Под ред. Н.Э. Гельмана. М. 1987.
19. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. М., 1988. 272 с.
20. Филиппова Н.А., Шкробот Э.А., Васильева Л.Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., 1980. 224 с.
21. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М., 1998. 272 с.
22. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М., 2005. 558 с.
23. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования воды водоемов. М., 1990. 400 с.
24. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М., 1987. 304 с.
25. Систематические и случайные погрешности химического анализа / Под ред. М.С. Черновьянц. М., 2004. 157 с.
26. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. СПб., 2010. 133 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Анализ минерального сырья	4
1.1. Анализ силикатных пород	5
Ускоренная схема анализа силикатов.....	7
Разложение силикатной породы методом сплавления с содой и бурой.....	7
Определение содержания кремния в силикатных породах спектрофотометрическим методом по синей форме молибдокремниевой кислоты (молибденовой сини). Прямая и дифференциальная спектрофотометрия.....	8
Определение содержания алюминия в силикатных породах фотометрическим методом с антразохромом.....	10
Определение содержания железа в силикатных породах фотометрическим методом с 2,2-дипиридиллом	12
Определение содержания титана в силикатных породах фотометрическим методом с диантипирилметаном	13
Определение содержания кальция и магния в силикатных породах методом фотометрического титрования	14
Определение отдельных компонентов в силикатных породах	16
Определение содержания фтора в силикатных породах методом прямой потенциометрии	17
1.2. Анализ рудного сырья.....	19
Анализ марганцевых руд.....	19

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) марганцевых руд, железомарганцевых конкреций на содержание общего марганца	20
Определение содержания общего марганца в руде методом потенциометрического титрования	21
Анализ бокситов	22
Определение содержания железа в боксиде комплексонометрическим методом.....	23
Глава 2. Анализ промышленных объектов.....	25
2.1. Анализ сплавов железа.....	25
Амперометрическое определение содержания ванадия и хрома в сталях	26
2.2. Анализ оптических стекол.....	28
Определение содержания молибдена в оптических стеклах кинетическим методом	29
Определение содержания германия в оптических стеклах потенциометрическим методом.....	31
Глава 3. Анализ объектов окружающей среды	33
3.1. Анализ воды	33
Определение содержания растворенного кислорода (КПК) в воде различного назначения.....	34
Определение содержания растворенного кислорода (КПК) в воде различного назначения с помощью амперометрического датчика.....	34
Определение содержания растворенного кислорода в воде иодометрическим методом.....	35
Определение содержания анионов в воде методом ионной хроматографии.....	37
Определение содержания сульфат-ионов в воде турбидиметрическим методом.....	39
3.2. Анализ почв.....	41
Определение содержания меди в почвах экстракционно-фотометрическим методом.....	42
Определение содержания подвижных форм тяжелых металлов в почвах.....	44

3.3. Анализ биологических объектов.....	47
Определение содержания тяжелых металлов в растительных объектах	47
Глава 4. Анализ сточных вод.....	51
4.1. Определение содержания хрома(III) и хрома(VI) в сточных водах гальванических цехов.....	51
Глава 5. Анализ пищевого сырья и пищевых продуктов	54
5.1. Определение содержания хлорид-ионов в молоке и молочных продуктах методом ионометрии	54
5.2. Определение содержания натрия и калия во фруктовых соках методом пламенной фотометрии.....	57
5.3. Определение содержания железа во фруктах фотометрическим методом после микроволнового разложения.....	60
Глава 6. Контрольная задача.....	63
Список литературы.....	65

Учебное издание

Слесарь Нина Ивановна
Никоноров Виталий Владимирович
Никитина Татьяна Георгиевна

**АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ
И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ**

Методические указания к практикуму
(для магистров II курса Института Химии СПбГУ)

Компьютерная верстка: *Криворучко Е.М.*

Издательство «ВВМ»
190000, Санкт-Петербург, ул. Декабристов, 6, литера А, пом.10-н
vvpublish@yandex.ru

Подписано в печать 10.12.2016. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,18. Тираж 100. Заказ № 258.

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

