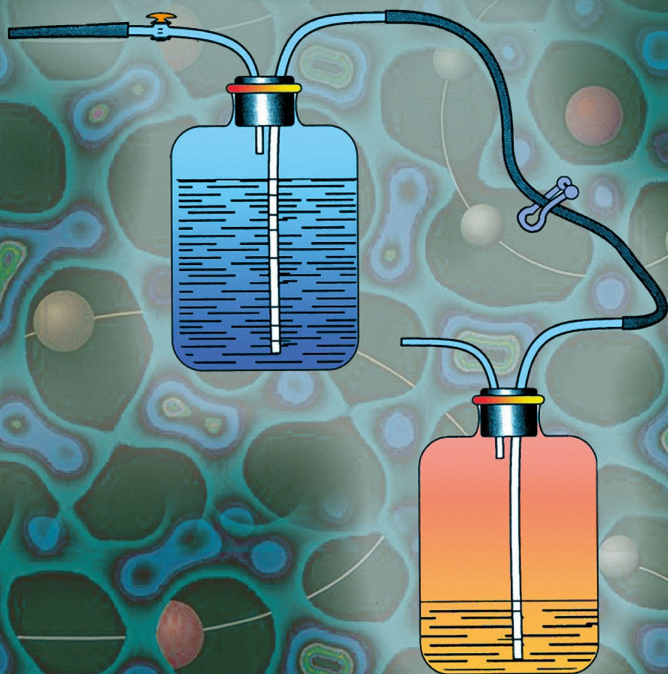


Ю.А.КАРПОВ, А.П.САВОСТИН

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

Ю. А. КАРПОВ, А. П. САВОСТИН

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ

3-е издание (электронное)



МОСКВА
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 54.051/.056
ББК 24.4
К21

Серия основана в 2003 г.

Карпов Ю. А.

К21 Методы пробоотбора и пробоподготовки [Электронный ресурс] / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 246 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Методы в химии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2584-9

В учебном издании, написанном на основе вводного курса лекций для студентов Московского института стали и сплавов, изложены в соответствии с учебной программой различные способы и схемы пробоотбора природных и технических материалов, используемых в металлургическом производстве. Подробно рассмотрены вопросы разложения материалов, а также методы разделения компонентов и концентрирования микропримесей для их последующего количественного определения. Проведено сопоставление методов, а также разобраны подходы для выбора оптимального при данных условиях метода с целью повышения точности и чувствительности определения. Сделаны обобщения обширной информации по проблемам пробоотбора и пробоподготовки.

Для студентов технологических вузов, а также для многочисленных специалистов, занимающихся вопросами опробования и анализа.

**УДК 54.051/.056
ББК 24.4**

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога:
Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с. : ил. — (Методы в химии). — ISBN 5-94774-081-8.

ISBN 978-5-9963-2584-9

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003

ПРЕДИСЛОВИЕ

Только потому, что мы нечто схватываем,
а нечто отбрасываем, мы не можем
постичь то, что есть на самом деле.

Великий Будда

Аналитический контроль производства веществ и материалов осуществляется, как правило, с целью сертификации продукции по химическому составу. Одна из главных особенностей такой сертификации состоит в том, что исследованию подвергается проба в несколько граммов, на основании же полученных результатов делается вывод о химическом составе всей партии продукта массой от килограммов до сотен тонн. Переход от партии к пробе, т. е. опробование, представляет собой достаточно сложный этап производственного анализа и включает три операции: пробоотбор → подготовка проб → химический анализ, среди которых первая наименее изучена, хотя и является важнейшей. Недостаточное внимание к пробоотбору объясняется, по-видимому, тем, что он оказался на стыке промышленной технологии и лабораторного анализа. Процессы современного производства осуществляются профессиональным персоналом в соответствии с технологическим регламентом, который четко охарактеризован. Химический анализ отобранных проб проводится в лабораториях, имеющих аккредитацию; такие лаборатории должны быть хорошо оснащены необходимым оборудованием, и анализ там проводится по стандартизованным или аттестованным методикам. В то же время сам пробоотбор как переход от технологического процесса к лабораторному анализу чаще всего осуществляется отделом технического контроля, не имеющего необходимого оснащения и нормативной документации. Такая практика нередко приводит

к ошибкам при сертификации и, как следствие, значительным экономическим потерям, а также арбитражным процедурам.

Поэтому, рассматривая задачу сертификации веществ и материалов по химическому составу, особое внимание необходимо уделить начальному этапу этой работы — опробованию. Этой проблеме и посвящается данное учебное пособие. Как уже говорилось, опробование — это переходное звено от технологии к анализу; при опробовании используется специальное оборудование и инструментарий. Методики пробоотбора и пробоподготовки могут быть оформлены как технологические инструкции, а при накоплении необходимых статистических данных — как ГОСТ-8.563. В любом случае сертификаты партии продукции по химическому составу должны составляться на основании трех документов (протоколов и актов), описывающих пробоотбор, пробоподготовку и испытания по аттестованной методике анализа. Исходные вещества и материалы, подлежащие сертификации, могут находиться в разных агрегатных состояниях, а также представлять собой разные объекты, например сыпучие (дисперсные) материалы, штучные изделия, крупногабаритные слитки, жидкости и газы. Для каждого случая разработан свой теоретический подход и рекомендовано необходимое оборудование.

В данном пособии сделана попытка обобщить имеющуюся информацию по пробоотбору. Мы предлагаем читателю введение в эту важную, но сравнительно мало исследованную область аналитической науки и химической технологии, которая неразрывно связана с понятием качества веществ и материалов. Для решения практических задач по конкретным видам сырья и материалов следует обращаться к оригинальной научной литературе и нормативным документам.

Ю. А. Карпов

Глава 1

ПРОБООТБОР

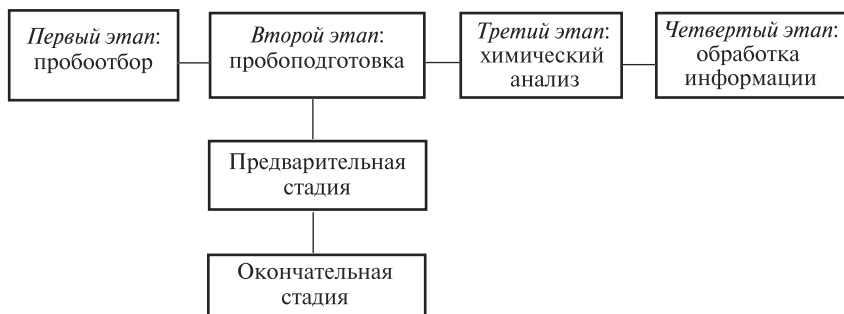
Введение

Задача количественного химического анализа состоит в определении содержания тех или иных элементов в анализируемом материале; при этом главное требование заключается в том, чтобы результаты отражали истинное содержание этих элементов. Достигнуть этого можно только в том случае, если все операции анализа выполнены правильно.

При аналитическом исследовании выполняется ряд последовательных равнозначных операций, в результате чего получают достоверные данные по качественному и количественному составу материала. Любое аналитическое определение включает четыре этапа: 1) пробоотбор; 2) пробоподготовка. 3) собственно химический анализ (измерение аналитического сигнала как функции содержания в пробе интересующих компонентов); 4) статистическая обработка результатов анализа. При этом этап пробоподготовки делится на две стадии. Целью первой предварительной стадии является получение пробы определенной массы и гранулометрического состава; основные операции на этой стадии — измельчение пробы и ее сокращение. Целью второй, окончательной стадии пробоподготовки является перевод пробы в такое состояние, которое требуется для анализа при помощи аналитического прибора; операции на этой стадии — вскрытие пробы, разделение и концентрирование компонентов. Весь комплекс операций на этапах пробоотбора и пробоподготовки называется *опробованием*.

Все эти этапы аналитического исследования равнозначны и каждый из этапов несет в себе объективные и субъективные источники неопределенности.

Этапы аналитического исследования



При выполнении анализа стремятся к получению результата с минимальной погрешностью. Общая погрешность результатов аналитического исследования равна сумме погрешностей на каждом из его этапов.

Следовательно, при правильном выборе метода анализа достоверность результатов химического анализа в значительной мере зависит от правильного отбора пробы и ее подготовки для анализа, поскольку погрешности, допущенные на этих этапах, приводят к искажению конечных результатов химического анализа даже при самом тщательном выполнении этого этапа исследования.

На практике работа при любом аналитическом исследовании обязательно начинается с отбора проб. Необходимость пробоотбора объясняется тем, что при добыче ископаемых или в производственных процессах обычно участвуют большие партии материалов, нередко в десятки или сотни тонн (например, если это продукция горнодобывающих предприятий, обогатительных фабрик, металлургических и химических комбинатов), в то время как в лабораторию для последующих анализов направляют сравнительно небольшие количества этих материалов массой не более 1–2 кг; анализу же подвергается еще гораздо меньшее количество материала, как правило, не более нескольких граммов. Так, при анализе объектов черной металлургии с использованием спектральных методов в генерировании аналитического сигнала участвует количество вещества массой всего в десятки миллиграммов, что при массе плавки 100 т составляет от партии продуктов лишь десятимиллионную–миллионную часть. Поэтому

возникает необходимость во взятии из огромной массы исследуемого объекта небольшого его количества для проведения этапа химического определения состава, т. е. необходимо провести отбор так называемой *средней пробы*.

Понятие *проба* подразумевает представительную часть исследуемого объекта. И действительно, основное требование к пробе — это ее представительность, т. е. химический состав пробы и всей партии¹ исследуемого объекта должны быть идентичными. Другими словами, представительная проба должна адекватно отражать общий состав анализируемого объекта с учетом особенностей распределения всех компонентов, т. е. информация, полученная от пробы, должна в математическом смысле точно отражать информацию, заложенную в объекте исследования. При строгом математическом подходе последнее требование выполнимо, лишь когда анализу подвергают весь исследуемый материал или когда объект однороден по химическому составу. Для случая однородного материала достаточно взять в любом месте партии любое количество этого материала и провести анализ, чтобы получить правильные данные о составе всей исследуемой партии. На практике этому условию удовлетворяют лишь хорошо перемешанные газы или жидкости (однородные смеси). Во всех остальных случаях, т. е. почти всегда, в силу того, что исследуются весьма разнообразные объекты, которые, кроме того, сильно различаются по своей однородности (горные породы, рудные и полезные нерудные ископаемые, продукты и отходы металлургических и химических производств, вторсырье, технологические растворы и пульпы, воздух, природные и сточные воды, почвы, корнеплоды, зерно, сено, объекты медицинских и биологических исследований, лекарственные препараты и др.), пробы, как правило, лишь в большей или меньшей степени приближаются к представительным.

Соответствие составов пробы и исследуемого объекта определяет качество пробы, которое зависит от состава и гомогенности

¹ Партия — любое количество продукции (в том числе и товарного сырья) одного завода-изготовителя (поставщика), характеризующейся одинаковой обработкой и имеющей одинаковые наименование и сорт. Партия одновременно отправляется в один адрес и сопровождается единым документом о качестве продукта.

объекта, размеров объекта и пробы, выбранного метода пробоотбора, числа отобранных проб, разложения или загрязнения проб, метода пробоподготовки (гомогенизация пробы, уменьшение ее размера). Условия хранения и правильная маркировка проб влияют на идентичность определяемых составов и являются не количественными (неизмеряемыми) характеристиками качества пробы. Проба должна сохранить те свойства объекта, которые последний имел в момент отбора, или же изменять эти свойства идентично объекту. Главная характеристика качества пробы является ее представительность. К вторичным характеристикам (параметрам) относятся размер пробы, ее стабильность и стоимость.

Значение пробоотбора трудно переоценить. При неправильно проведенной операции пробоотбора результат анализа, как бы точно и аккуратно он ни был затем произведен, может быть отнесен только к анализируемому количеству пробы, но не ко всей массе исследуемого материала, и в результате анализа такой пробы создается неверное представление о химическом составе исследуемого материала. Несоответствие результатов анализа действительному составу материала может повлечь неверные технологические решения, как следствие, нарушение правильного течения технологических процессов, невозможность их контроля по данным анализа и в конечном итоге привести к значительному производственному браку и материальному ущербу для предприятия, поскольку оказываются зря потраченными средства на сырье; сорт готового продукта устанавливается по содержанию в нем нужного компонента (вещества). Поэтому при выполнении аналитического исследования этап пробоотбора имеет особо важное значение и в известной мере является его «больным» местом.

Итак, *пробоотбор* — это такая операция, при которой происходит отбор достаточного количества представительной части исследуемого материала (объекта), состав и свойства которой идентичны составу и свойствам материала как целого.

Процесс взятия представительной пробы затруднен из-за того, что для отбора такой пробы нет универсального правила, одинаково пригодного для различных материалов. Методы отбора проб весьма разнообразны и зависят от агрегатного состояния материала, характера материала (сыпучий или кусковой), степени

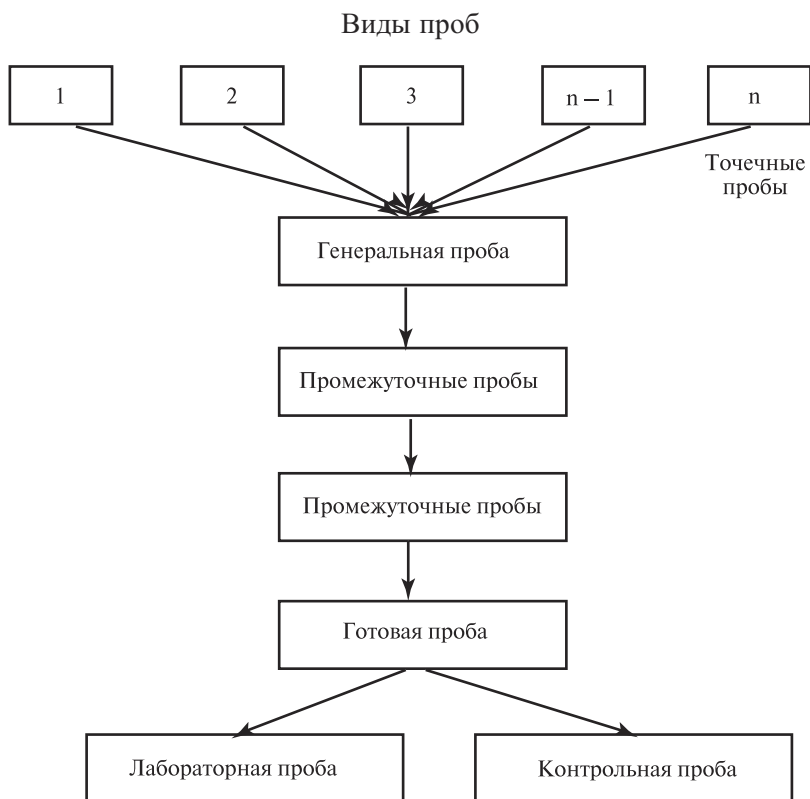
его однородности и от того, поступает материал без упаковки или в таре (ящики, мешки, бочки, цистерны и др.). Существенно различаются операции пробоотбора для расплавленного и застывшего металла, а также для материалов, находящихся в движении (перемещаемых на ленте транспортера, перевозимых в вагонах или баржах, поступающих по трубам или желобам) и неподвижных (в штабелях, отвалах, находящегося в вагонах или собранных в отстойник). Методика пробоотбора диктуется также задачей анализа, которая может состоять в определении среднего содержания одного или нескольких компонентов в объеме объекта, установлении распределения компонентов в пространстве (в частности, по глубине слоя) или во времени (например, в ходе технологического процесса в реакторе). Регламент методики пробоотбора (т. е. конкретные операции и их число) зависит от требований по достоверности установления химического состава объекта анализа, а также от вида других испытаний (на металлургический выход, на гранулометрический состав, на засоренность мусором или магнитными материалами и т. д.) и от технологических, биологических или других требований.

При взятии пробы необходим учет всех этих факторов. Поэтому для каждого конкретного материала разработаны правила и приемы пробоотбора, причем часть из них находит широкое применение на производстве, другие же используются там лишь ограниченно. Эти правила, включающие способ отбора, вид пробоотборника, глубину его погружения, число точек отбора, размер проб и другие детали, устанавливают ГОСТ, ТУ и специальные инструкции для данного материала. Отбор проб необходимо производить в точном соответствии с нормативными документами (НД).

Первостепенное значение пробоотбор имеет на производстве, так как именно в этом случае на основании анализа небольшого количества материала (редко оно бывает больше, чем 2 г) приходится оценивать всю партию, иногда в несколько десятков и сотен тонн. Поэтому процесс взятия представительной пробы состоит из ряда довольно трудоемких операций, цель которых — сокращение пробы до количества, необходимого для определения.

1.1. Виды проб

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (руда, концентрат, уголь, шлак и др.), начинают с составления *генеральной* (первичной, начальной, общей, суммарной, объединенной, исходной) *пробы*. Генеральную пробу, характеризующую данную партию материала, получают объединением необходимого числа точечных (разовых, частных, единичных) проб (см. схему).



Точечная проба — это часть партии (сырья или готового продукта), которую отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек партии и из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Она характеризует качество опро-

буемого материала в одном месте или на определенном уровне. Это наиболее трудоемкая и сложная часть процесса пробоотбора.

Поскольку масса отобранной генеральной пробы почти всегда бывает значительной (несколько сотен килограммов или 2–3% общего количества материала), ее подвергают разделке (операции дробления, перемешивания, сокращения, см. ниже) по определенным правилам.

При использовании одного или нескольких циклов разделки получают *промежуточные* (или *частичные*) *средние пробы*, которые разделяют так же как и генеральную пробу, в результате чего масса их последовательно уменьшается до тех пор, пока не будет получена *готовая* (средняя, сокращенная, товарная) *проба*.

Путем сокращения готовой пробы получают *лабораторную* (паспортную, сертификатную) *пробу*, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и *контрольную* (арбитражную, архивную, дубликатную, резервную) *пробу*, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

Лабораторная (или *паспортная*) *проба* — это конечная промежуточная проба или, другими словами, сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Состав ее должен быть тождествен среднему составу как всех промежуточных и генеральной проб, так и всей партии опробуемого материала. По средней лабораторной пробе оценивают качество материала, поэтому к отбору ее предъявляют жесткие требования. В зависимости от назначения масса лабораторной пробы различна. В среднем она колеблется от 0,5 до 2 кг (по другим данным от 25–30 г до 1 кг). Готовую пробу помещают в два чистых и сухих герметично закрывающихся сосуда (обычно металлические, стеклянные или пластмассовые банки), один из которых направляют в лабораторию для анализа, а второй хранят у поставщика в течение 1,5–6 мес на случай проверки (контрольная или арбитражная проба). В общем случае срок хранения пробы зависит от цены материала и наличия сухих складских помещений. Хранят пробы до тех пор, пока материал не будет полностью принят потребителем (покупателем). Пробы хранят по видам материала в спецшкафах, устанавливаемых в отапливаемых помещениях, в

условиях, исключая воздействие света, влаги, кислорода и диоксида углерода, которые могут вызвать в пробах изменения.

При хранении растворов может происходить сорбция компонентов пробы стенками сосуда из-за протекающих в растворе процессов гидролиза или образования нерастворимых соединений (осаждение осадков). Для предотвращения порчи проб используют подкисление раствора или добавление комплексантов, если они не мешают последующему ходу анализа. Существуют и другие способы консервации проб. Биологические материалы (кровь, ткани, моча) и скоропортящиеся продукты, если их анализируют не сразу, хранят в холодильнике. Если в пробе при хранении происходят изменения, то устанавливают срок годности пробы, анализируя ее периодически в течение определенного времени и наблюдая за изменением состава. Пробы газов не хранят.

Каждый сосуд с пробой маркируют, т. е. снабжают этикеткой (бланком), где указывают наименование продукта, его сорт или марку, наименования предприятия-изготовителя, с которого отпущен продукт, номер партии с указанием места взятия пробы, дату отбора пробы, фамилию и подпись пробоотборщика (лица, отобравшего пробу). Сосуды с пробами пломбируют.

Из присланной в аналитическую лабораторию лабораторной пробы готовят аналитическую пробу в количестве, достаточном для выполнения определений всех контролируемых компонентов (согласно заказа). Для этого лабораторную пробу после внешнего осмотра и регистрации в журнале (порядковый номер, дата поступления, номер и дата сопроводительного документа, состояние укупорки пробы, фактическая масса пробы и пр.) подсушивают на противне в сушильном шкафу при $50 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, после чего подвергают дальнейшей обработке. Одна из целей обработки заключается в получении материала такой степени гомогенности, чтобы любая небольшая порция, взятая для анализа, была идентична по составу любым другим порциям. Для этого лабораторную пробу измельчают до требуемого анализом размера частиц, перемешивают и сокращают до тех пор, пока не достигнут минимально необходимой при данном измельчении массы, которая определяется по специальным таблицам или рассчитывается по приближенным формулам. Обычно масса аналитической пробы составляет 10–20 г. Этого количества

бывает достаточно не только для выполнения определения, но и на случай повторного и арбитражного анализа. Измельчение проводят в стальной, фарфоровой, яшмовой или агатовой ступке с последующим просеиванием порошка через набор сит с постепенно уменьшающимися размерами отверстий. Сита характеризуются размером сторон отверстий в миллиметрах или числом отверстий на 1 см^2 , а иногда в мешах (мешки — число отверстий в сите на один линейный дюйм; $1\text{ дюйм} \approx 25,4\text{ мм}$). Остаток на сите подвергают дополнительному истиранию и вторичному просеиванию через сито. Измельчение считается законченным, когда полученный порошок втирается в поры пальцев как пудра, не давая ощущения, что в нем содержатся крупные частицы. Степень измельчения пробы имеет большое значение для полноты ее вскрытия: чем мельче проба, тем быстрее и полнее ее можно перевести в раствор обработкой кислотами или сплавлением. В свою очередь, полное разложение пробы является необходимым условием получения воспроизводимых результатов анализа.

Однако измельчать пробу до более тонкого состояния (пыль!), чем необходимо для применяемого метода анализа, нежелательно, так как это может привести к изменению состава пробы. Объясняется это тем, что при более тонком, а следовательно, и более длительном измельчении, существует большой риск загрязнения пробы материалом ступки. При истирании могут происходить и другие процессы, например процессы окисления Fe(II) , Mn(II) и других элементов, адсорбция, а также потеря или приобретение влаги. Обычно конечная крупность частиц аналитической пробы составляет $0,05\text{--}0,08\text{ мм}$.

После измельчения лабораторной пробы ее сокращают методом *квадратования*. Для этого пробу высыпают на лист плотной бумаги и после тщательного перемешивания расплющивают кучку вещества на бумаге, придавая форму прямоугольника. Последний делят взаимно перпендикулярными линиями на $15\text{--}20$ равных квадратов со стороной 50 мм , после чего из середины квадратов отбирают плоским шпателем в шахматном порядке порции по всей глубине слоя. Отобранные порции объединяют, перемешивают и вновь сокращают тем же методом, пока не достигнут необходимой массы пробы.

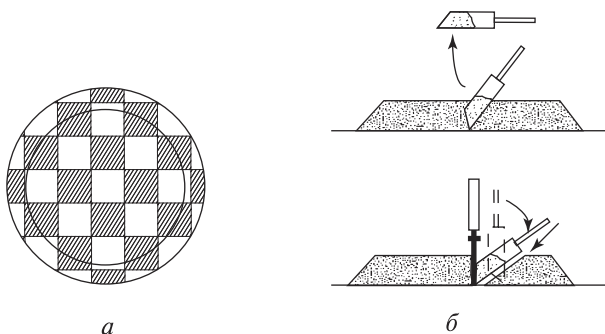


Рис. 1. Пробоотбор с целью лабораторного исследования:
а — схема разделения материала (куча) на квадраты;
б — отбор пробы совком

Полученную в результате операций измельчения и сокращения *аналитическую пробу* помещают в герметичную упаковку, например стеклянную баночку с притертой пробкой или бюкс и передают в лабораторию. Часть аналитической пробы всегда хранят в течение времени, установленного правилами предприятия (завода, комбината, рудника и др.). Перед взятием навески аналитическую пробу хорошо перемешивают встряхиванием сосуда, в котором она находится, а сам отбор навески производят маленьким шпателем из 2–3 мест пробы на разной глубине, в том числе и со дна сосуда.

Влажные материалы нельзя измельчать, поскольку они размазываются в ступках или забивают поры сит; такие материалы следует предварительно просушить, а затем уже измельчить. Разделка проб жидкостей состоит только в хорошем перемешивании лабораторной пробы взбалтыванием и отборе необходимого количества пробы для анализа. Кроме этих общих приемов отбора и разделки проб для отдельных материалов описаны особые приемы и правила.

Отбором проб, как правило, занимаются специально выделенные лица.

При проведении пробоотбора составляют *рабочий план*, куда заносят сведения о массе генеральной пробы, виде (способе) отбора и количестве точечных (разовых) проб, описание методики

пробоподготовки, а также максимальный размер частиц в конечной пробе, указывают число проб, упаковку проб для анализа, данные о содержании влаги и другие необходимые подробности. Рабочий план пробоотбора составляют с учетом метода, которым будет проводиться анализ для получения необходимой точности. Результат анализа может зависеть от выбранного метода анализа и всегда зависит от выбранного плана пробоотбора. Пробоотбор всегда делается для определенной цели, и эта цель определяет методику пробоотбора (назначение пробоотбора заключается в отборе для заданной цели части объекта, являющейся пригодной для анализа и представительной; процедура пробоотбора есть последовательность операций, выполняемых с объектом и гарантирующих, что проба будет обладать заданным качеством).

Для каждой партии и торгового груза составляется *протокол (акт) пробоотбора*, который выполняется по соответствующим НД и подписывается представителями договаривающихся сторон. В протокол пробоотбора входит и протокол взвешивания. Протокол пробоотбора представляет собой отчет, в котором содержатся сведения, необходимые для оценки направляемого товарного груза и для контроля за поставщиками. В нем указывают все те данные, которые отражены в сопроводительном для пробы документе, а также влажность в %% и в кг и сухую нетто-массу, а также вносят записи о повреждениях упаковки во время перевозки, указывают, надо ли высушивать пробу и при какой температуре, отмечают изменение массы при обжиге пробы, после отсортировки чужеродных веществ, обезжиривании и т. п.

1.2. Сыпучие материалы

Твердые материалы как природного происхождения, так и технические продукты могут быть сыпучими (руды, концентраты, шихта, флюсующие материалы, ферросплавы, шлаки, кокс) независимо от крупности кусков (от весьма крупных до порошкообразных) или штучными, как, например, металлические слитки (чушки), металлы, сплавы. И те и другие редко бывают однородными, поэтому отбор их средней пробы сопряжен со значительными затруднениями.

Особенно много видов неоднородностей могут быть при работе с сыпучими материалами, причем неоднородность таких материалов обусловлена с различными причинами:

- 1) природные скопления многих веществ не возникают в природе обособленно: они находятся среди других пород или в их непосредственной близости. Поэтому при добыче из недр одних веществ к ним механически примешиваются другие (пустая порода);
- 2) крупные и мелкие куски многих сыпучих материалов могут иметь неодинаковый состав. Поэтому при отборе проб необходимо отбирать и крупные куски и мелочь в количествах, пропорциональных их действительному содержанию в материале;
- 3) может происходить расслаивание материала (сегрегация) по степени его дисперсности вследствие различной величины кусков и различной плотности, что увеличивает неоднородность материала. Сегрегация происходит из-за «тряски» при транспортировке материала: при этом мелочь располагается в нижних слоях, а крупные куски — ближе к поверхности; при насыпании материала в кучу с транспортеров, элеваторов и т. п. также наблюдается сегрегация: крупные куски материала скатываются и скопляются у основания кучи, а мелочь собирается в середине. Явление сегрегации еще более затрудняет отбор проб;
- 4) неоднородность материала может возникнуть при хранении (в штабелях и кучах) в результате химических изменений вещества от действия внешних факторов: окисления кислородом, поглощения CO_2 , изменения температуры и пр. Небрежное хранение приводит к загрязнению материала. В поверхностных слоях материал теряет влагу в сухое время или, наоборот, увлажняется при сырой погоде. Степень влажности внутри и снаружи кучи или штабеля может оказаться различной.

Химическая неоднородность твердого металла возникает в результате физико-химических процессов, происходящих при застывании и кристаллизации жидкого металла (ликвация, сегрегация, дендритная химическая неоднородность), а также иногда и вследствие термической и химико-термической обработки (обезуглеживание, обессеривание, цементация, азотирование и т. д.). Кри-

сталлизация сплавов (слитка или отливки), в отличие от чистых металлов, происходит не при определенной температуре, а в некотором интервале температур. Например, при отливке чугуна металл затвердевает сначала снаружи. Чистое железо имеет более высокую температуру затвердевания (плавления), чем температура затвердевания сплава железа (т. е. железа с примесями). Поэтому поверхность чугуна состоит, главным образом, из железа. Отдельные оставшиеся сплава при охлаждении перемещаются (оттесняются) в глубинные зоны слитка, где и застывают вместе с железом в последнюю очередь. Степень химической неоднородности сплава по различным элементам неодинакова. Так, например, в слитках углеродистых и легированных сталей массой 2–3 т химическая неоднородность по отдельным элементам выражается следующими значениями (%):

сера	200	молибден	40
фосфор	150	кремний	20
углерод	60	хром	20
вольфрам	55	марганец	15
мышьяк	50	никель	5
ванадий	40		

Химическая неоднородность ферросплавов также велика, например для ферровольфрама (%)

вольфрам	22
углерод	0,47–2,31
марганец	0,60–1,10

Это явление *ликвации* иногда обнаруживается визуально по разной окраске поверхности слитка или на изломе. Например, в сплавах меди с оловом, цвет которых желтый с красноватым отливом, можно наблюдать белые пятна олова, причем таких пятен в глубине слоя больше, чем на его поверхности. Значительная ликвация наблюдается и в других сплавах цветных металлов, в частности Pb–Zn, Cu–Pb, Zn–Sn, Cu–Ag.

Чем крупнее исследуемая партия и чем сильнее выражена неоднородность материала, тем сложнее взять среднюю пробу. Проба, взятая только с поверхности или только из внутренней

части отливки, не будет соответствовать среднему составу материала.

Неоднородность *шлака*, как и металла, зависит от физико-химических процессов, сопровождающих затвердевание (застывание) жидкого шлака.

Причиной неоднородности *жидкого металла* является медленно растворяющиеся добавки тугоплавких ферросплавов или металлов, имеющих высокую температуру плавления.

Из-за неоднородности указанных материалов отбор представительной пробы представляет собой непростую процедуру. Для того чтобы отобранная проба по своему составу соответствовала действительному составу анализируемого материала, следует отбирать большое число проб из партии и учитывать крупность кусков, сегрегацию и ликвацию (для сплавов), а также изменения под действием внешних условий при длительном хранении материала в кучах и штабелях.

Выше уже было отмечено, что операции отбора проб неподвижного материала и материала, находящегося в движении, существенно различаются. Пробы можно отбирать в местах хранения материала или при его перевозке. Для каждого случая составлены схемы и правила отбора; при этом общее требование во всех случаях заключается в равномерности отбора проб по всему объему исследуемой партии материала. Наибольшие трудности возникают при отборе проб *кусковых* материалов (руд, известняков и т. п.) на месте хранения из хранилищ штабелей или куч, так как вследствие расслаивания состав одного куска может резко отличаться от состава другого. При отборе пробы необходимо сохранить в ней соотношение между крупными кусками и мелочью такое же, как и в исходном материале. Кроме того, необходимо учитывать неоднородность материала при длительном его хранении вследствие выветривания (либо увлажнения) и окисления наружных слоев по сравнению с внутренними. В случае кускового материала чем крупнее куски, тем больше по массе должна быть проба и тем большее число точечных проб следует отбирать; при этом отдельные пробы должны иметь один и тот же объем. Однако при слишком большой пробе ее дальнейшая обработка, т. е. измельчение и сокращение, существенно затрудняется, удорожается и замедляется.

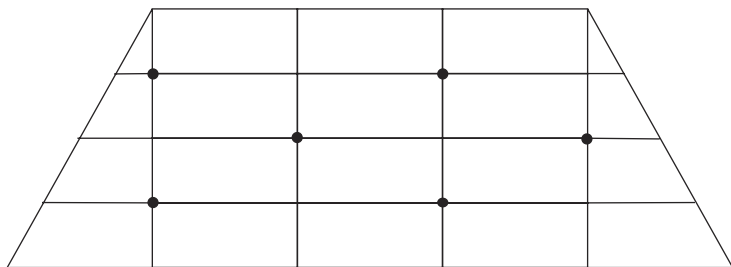


Рис. 2. Схема расположения точек отбора проб из штабеля

Наиболее распространенным методом отбора проб из штабеля или отвала является метод вычерпывания, при котором всю поверхность материала разбивают на участки взаимно перпендикулярными линиями. Число участков определяют по числу проб. Первую горизонталь проводят на боковой поверхности на расстоянии 0,5 м от основания штабеля; следующую горизонталь — на расстоянии 0,5 м от первой и т. д. На этих горизонталях намечают точки отбора на расстоянии 2 м друг от друга в шахматном порядке (рис. 2). В каждой точке лопатой, совком или щупом (см. ниже) выбирают порцию материала с глубины 0,5–0,7 м.

При отборе проб из вагонов отбирают по одной пробе из каждого вагона в точках, выбранных в соответствии со схемой на рис. 3. Например, имеются 20 вагонов; нужно отобрать 20 проб. Для этого из первого вагона отбирают пробу в точке 1, из второго вагона — в точке 2 и т. д. После отбора проб из 15 вагонов

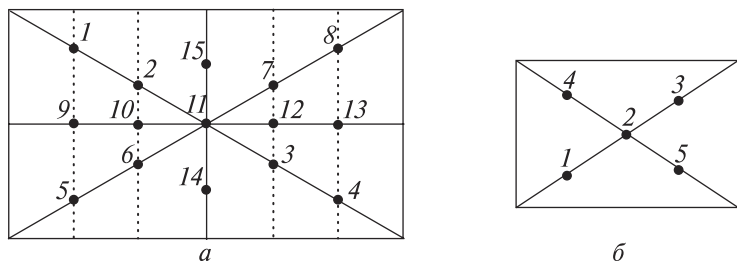


Рис. 3. Схема расположения точек отбора проб из вагонов (а) и вагонеток (б). Цифры — точки пробоотбора

все точки схемы оказываются исчерпанными. Из оставшихся 5 вагонов пробу берут через одну точку: из 16-го вагона — в точке 1; из 17-го — в точке 3 и т. д. Такой же порядок применяют при отборе проб, если число вагонов меньше 15. Пробы отбирают не с поверхности, а с некоторой глубины (0,4–0,6 м).

Из вагонеток пробы отбирают так же, как из вагонов, но по упрощенной схеме (рис. 3,б).

На практике для определения числа необходимых точечных проб, отбираемых от большой партии материала, часто используют несколько эмпирических формул. Например,

$$N = C\sqrt{Q}$$

где N — число точечных проб; Q — масса партии, кг; C — коэффициент однородности материала, который зависит от разброса по содержанию основного компонента в точечных пробах; C может принимать значения от 1,5 до 3.

При погрузочно-разгрузочных работах наряду с методом вычерпывания, недостатком которого является не всегда удовлетворительное обеспечение представительности пробы из-за неоднородности состава материала, применяют метод фракционного пробоотбора, когда в пробу отбирают, например, каждую десятую (или другой кратности) лопату. Достоинства этого метода — простота и быстрота выполнения, недостаток — вероятность просчета кратности отбираемых проб и недостаточная надежность пробоотбора при размере кусков > 5 мм.

Для отбора проб мелкозернистых и порошкообразных материалов (например, концентратов), находящихся в таре (мешках, ящиках, бочках) или без упаковки в вагонах (навалом), применяют щупы. Щуп представляет собой железный или медный узкий желоб, заостренный с одного конца и имеющий рукоятку на другом конце (рис. 4).

Щуп вдвигают в тару на всю ее глубину в вертикальном или горизонтальном положении; при этом в прорезь желоба насыпается материал. При движении назад прорезь закрывается и щуп извлекается вместе с пробой. Отбор материала проводят из разных мест тары от 5–10% тарных единиц, но не менее чем от 2–3 тарных единиц при малых партиях.

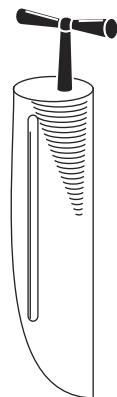


Рис. 4. Щуп для отбора проб сыпучих веществ

Любой из описанных методов пробоотбора должен обеспечивать случайность выборки, т. е. одинаковую возможность попадания в пробу любого компонента опробуемого материала с целью получения достаточно представительной пробы.

При доставке материалов в тарных вагонах к месту назначения отбирать пробы с помощью описанных методов нельзя, так как вследствие тряски произошла сегрегация. В таком случае отбор проводят при разгрузке послойно: пробы берут из верхнего, нижнего и среднего слоев материала, а также и из средних и крайних частей вагона. Из саморазгружающихся вагонов или вагонеток отбор проводят, подставляя отбирающие приспособления в разные места потока высыпающегося материала.

Для отбора пробы сдвигающегося транспортера материал сгребают или снимают лопатой. Порцию пробы необходимо отбирать по всей ширине ленты транспортера из-за происходящего при движении расслаивания материала: крупные куски отсортировываются ближе к краям движущейся ленты, а мелочь — к ее середине. Удобнее брать пробы путем сбрасывания материала с транспортера; при этом порции материала отбирают через определенные промежутки времени в зависимости от количества отбираемой пробы и времени работы транспортера. Например, за 8 ч надо отобрать пробу массой 250 кг при помощи пробоотборника вместимостью 10 кг. Следовательно, надо сделать

$250/10 = 25$ отборов за 8 ч (480 мин); таким образом промежутки между отборами составляют $480/25 = 20$ мин.

Величина точечной пробы опробуемого материала зависит от неоднородности его состава, т. е. от крупности кусков: чем они крупнее, тем больше отбираемая порция. Для кускового материала величина порции колеблется от 1 до 10 кг и более; для порошкообразного — от 0,2 до 0,5 кг. Общее полезное правило состоит в том, чтобы отбирать 1 кг пробы от пород с величиной зерен до 5 мм, а 2 кг — при величине зерен до 20 мм. При величине зерен < 5 мм точечная проба пропорционально уменьшается; но и для формаций с наиболее тонкой зернистостью минимальная величина точечной пробы не должна быть меньше 500 г. Согласно эмпирическому правилу масса точечной пробы должна быть примерно в 1000 раз больше массы наиболее крупной частицы в объеме материала. Нормы отбора точечных проб руд и концентратов для различных по массе партий регламентированы в НД, где обязательно указаны места отбора, число и масса точечных проб.

Для отбора проб сыпучих продуктов применяют лопаты с закраинами или совки таких размеров, чтобы в них уместилась порция материала, отбираемая с одного места. Нельзя отбирать пробу малыми порциями, повторяя отбор несколько раз с одного и того же места. Ширина совка должна быть в 4 раза больше ширины крупных кусков, но и слишком большие лопаты или совки не годятся, так как при этом трудно набрать одинаковые порции из разных мест. Пробы отбирают в специальные порционные ящики, наполняя их до определенной черты.

При обычных приемах ручного способа отбора проб от больших партий различных материалов требуются значительные затраты труда. В настоящее время для отбора проб применяют механические и автоматические пробоотборники различных конструкций — движущиеся ковши, вращающиеся барабаны, черпаки, ложки. Для отбора проб материала, перемещаемого, например, на ленте транспортера, используют специальное автоматическое пробоотборное устройство с механическим двигателем, с помощью которого осуществляют так называемые продольный и поперечный отборы точечных проб. В первом случае этот поток материала рассекается на ряд непрерывных полос вдоль

потока; в накопительную емкость отводится одна или несколько чередующихся полос. При поперечном отборе периодически отсекают в накопитель примерно равные порции от всей массы потока, находящейся против отсекаателя (способ пересечения потока).

1.2.1. Генеральная проба и ее разделка

Из отобранных в необходимом количестве точечных проб составляют путем их усреднения *генеральную пробу*, характеризующую данную партию. По содержанию компонентов и по распределению частиц по степени дисперсности генеральная проба должна соответствовать всей анализируемой партии материала. В идеальном случае она должна быть как бы «отражением» массы анализируемого материала в миниатюре (представительность!). Количественно генеральная средняя проба должна быть тем большей, чем крупнее куски исследуемого материала, чем менее однороден его состав и чем выше содержание определяемого компонента при неравномерном его распределении. Масса генеральной пробы может быть очень большой. Для особенно неоднородных веществ она может составить $1/100$ и даже $1/50$ массы всего анализируемого материала и доходить до нескольких десятков и даже сотен килограммов. Например, для бедных неоднородных руд с кусками до 200 мм масса генеральной пробы равна 9000 кг, а для очень богатых руд с кусками до 1 мм — 200 кг. Если масса партии материала составляет несколько сотен тонн, то ее рекомендуется разделить на несколько более мелких партий по 100–200 т, отобрать от каждой по пробе, которые после сокращения соединить в одну общую генеральную пробу. Таким образом достигаются более правильные результаты опробования. Для предварительного расчета массы генеральной пробы предложены формулы, полученные разными исследователями путем обобщения экспериментальных данных и опыта работы различных предприятий. В этих формулах учтены число наиболее крупных частиц (кусков), их диаметр, плотность частиц наиболее богатого минерала, содержание в нем этого компонента, допустимая погрешность опробования, равная погрешности химического анализа. Однако все эти формулы позволяют рассчитать массу генеральной пробы

с определенным приближением и применять их необходимо с учетом свойств анализируемого материала. Например, в случае руд широко применяются формулы Ричардса—Чечотта и Демонда—Хальфердаля.

Формула Ричардса—Чечотта:

$$Q = k^* d^2$$

где Q — масса пробы, кг; d — диаметр куска максимального размера, мм (определяется ситовым анализом); k — коэффициент пропорциональности, зависящий от однородности и ценности (степени обогащения) материала (руды). Для очень бедных и весьма однородных руд $k = 0,2$, для бедных и однородных $k = 0,7$, для средних (в частности, полиметаллических) k варьирует от 1,6 до 3,5; для богатых и неоднородных $k = 9$.

Формула Демонда—Хальфердаля:

$$Q = kd^\alpha$$

где α зависит от равномерности распределения определяемого компонента; для руд различного типа и состава α принимает значение от 1,5 до 2,6.

К. А. Пожарицкий предложил использовать эту формулу в более удобном виде (уравнение прямой):

$$\lg Q = \lg k + \alpha \lg d$$

Для каждого типа объектов опробования k , d и α определяют экспериментально. Часто пользуются таблицами, которые основаны на аналогичных формулах, причем предельная масса генеральной пробы зависит от крупности кусков (зерен), неоднородности химического состава исследуемого материала и ценности (или вредности) определяемого компонента. Получаемые результаты тем надежнее, чем ближе свойства и особенности рассматриваемого объекта к свойствам и особенностям тех объектов, исследование которых было положено в основу таблицы.

Из-за весьма большой массы генеральной пробы и ее механических и физических свойств (крупность частиц, их влажность, неравномерность содержания полезных или вредных компонентов и др.) непосредственное определение того или иного параметра невозможно без предварительной подготовки пробы. Поэтому

генеральную пробу независимо от ее массы и назначения подвергают операциям разделки, т. е. операциям подготовки ее к анализу. Задача разделки – измельчить и сократить пробу до определенной массы и гранулометрического состава и в то же время сохранить в конечной пробе содержание всех контролируемых компонентов, равное содержанию их как в генеральной пробе, так и во всей партии анализируемого материала. При подготовке проб к анализу необходимо провести по крайней мере четыре операции: 1) измельчение пробы; 2) перемешивание; 3) сокращение; 4) сушку. Эти операции проводят в несколько стадий (через ряд промежуточных проб), чередуя их в различном порядке в зависимости от характера пробы, вплоть до получения необходимого количества лабораторной пробы. При этом все рекомендации, касающиеся размера (массы) промежуточных проб, числа и массы точечных проб при пробоотборе относятся в равной мере к операции сокращения пробы.

Измельчение проб проводят *дроблением* с предварительным грохочением. *Грохочение* — это подготовительная операция, целью которой является разделение сыпучих материалов на классы (два и более) крупности, которые перерабатывают отдельно. Для грохочения проб применяют ручные и механические проволочные (стальные, медные, бронзовые, латунные, никелевые, резиновые, капроновые, капросталевые) сита и грохоты различных конструкций и размеров. В некоторых случаях (в отсутствие грохотов) используют механические встряхиватели, предназначенные для отсева проб при ситовых анализах. Для измельчения проб используют разнообразные инструменты и механизмы. Большие массы материала (десятки и сотни килограммов) с крупностью кусков > 25 мм измельчают дроблением, проводимым в несколько стадий в щековых и молотковых дробилках, шаровых или стержневых мельницах; для измельчения небольших количеств применяют валковые и конические дробилки. Измельчать необходимо все куски без исключения; недопустимо отбрасывать трудноизмельчаемые куски. Дальнейшее измельчение проб до крупности 0,1 мм проводят в дисковых и других истирателях, а также в механизированных металлических или фарфоровых ступках. В ряде случаев, когда крупные куски пробы не проходят через приемные отверстия дробилок, используют ручное дробление на

стальной плите с помощью молотков, кувалд или специальных болванок (массой 6–8 кг). Орудия для измельчения должны быть достаточно прочными, чтобы в пробу не попадали в результате истирания материалы, из которых изготовлены части этих орудий.

Дробление бывает сухим и мокрым (с использованием воды для уменьшения пылеобразования). Если же пробы очень влажные, то перед дроблением их подсушивают, иначе они забивают грохоты и дробилки. Для больших проб применяют сушку на воздухе, малые сушат на противнях в печах.

Измельченные до необходимых размеров частиц пробы перемешивают для их усреднения и сокращают. Перемешивание проводят в механическом смесителе, представляющем наклонный вращающийся цилиндр, в верхнее отверстие которого загружается проба, а из нижнего непрерывно выходит равномерно перемешанная смесь.

Ручное перемешивание осуществляют различными способами в зависимости от массы пробы. Наиболее простым, но трудоемким способом является *перелопачивание*. Этот метод применим при массе пробы в несколько сотен килограммов и крупности максимальных кусков до 100 мм. Перелопачивание проводят на ровной, без щелей, чистой бетонной, металлической или деревянной площадке многократным перебрасыванием пробы лопатами из одной кучи в другую.

Способ *кольца—конуса* является наиболее распространенным способом ручного перемешивания большого количества пробы. Для этого пробу раскладывают в кольцо диаметром примерно вдвое большим, чем диаметр первоначальной конической кучи сокращаемого материала. Затем один или несколько пробщиков с лопатами, продвигаясь по кругу вдоль внешней или внутренней линии кольца, перебрасывают материал из кольца в центр кольца, формируя конус. При этом материал из каждой лопаты должен сыпаться точно на вершину конуса. По мере увеличения конуса крупные куски скатываются с вершины к его основанию. Задача состоит в том, чтобы ось конуса не смещалась от вертикали, а крупные куски скатывались равномерно по всей периферии. При этом процесс сегрегации не только не ослабляется, но, и наоборот, усиливается. Однако это усиление производится искусственно: сегрегация сознательно направляется по радиусам — симметрично

оси конуса. После образования конуса его сплющивают сверху в диск широкой доской или лопатой, преобразуют диск в кольцо, после чего операция насыпания конуса повторяется снова. Перемешивание по способу кольца—конуса, в зависимости от неравномерности пробы, производят до 3 раз.

Способ *перекатывания* заключается в том, что перемешиваемый материал высыпается на квадратную подстилку из брезента, клеенки, пленки или плотной бумаги. Затем каждый угол подстилки попеременно приподнимают до тех пор, пока проба не переместится к противоположному углу. Для удовлетворительного перемешивания необходимо не менее 20–30 перекатываний по обоим диагоналям. Этот способ применяют для проб массой до 20–25 кг при крупности кусков не более 10 мм.

Перемешанный тем или иным способом материал *сокращают* с помощью особых приспособлений-делителей, имеющих различные конструкции, или ручным способом. Сокращение представляет собой по существу отбор пробы от пробы. Для сокращения сыпучих проб с максимальным размером частиц 10 мм наибольшее распространение получили переносные желобчатые сократители (из листовой стали) с четным числом желобков (не менее 10). При высыпании сокращаемого материала на делитель четные желобки отводят половину материала на одну сторону, нечетные — на другую. Любая половина пробы может быть пропущена через сократитель несколько раз (в зависимости от необходимой степени сокращения). С помощью серии делителей можно отобрать $1/4$, $1/8$, $1/16$ долю всей пробы. Преимуществом применения делителей является возможность сокращения без предварительного перемешивания проб.

В отличие от переносных сократителей механические, имеющие привод от электродвигателя, сокращают пробу по принципу поперечного сечения сокращаемой струи с большим числом отсечек в единицу времени (к таким сократителям относятся, например, секторные вращающиеся сократители).

В настоящее время разработаны многоступенчатые полностью автоматизированные высокопроизводительные агрегаты, снабженные устройствами для одновременного отбора, измельчения и сокращения проб руд, концентратов, углей и т. п.

Чтобы лабораторная проба соответствовала по составу генеральной, сокращение последней (через промежуточные пробы) проводят, руководствуясь правилом Ричардса, а именно при последовательном сокращении массы проб должны относиться как квадраты диаметров наибольших кусков:

$$m_1/m_2 = d_1^2/d_2^2$$

где m — массы проб (кг); d — диаметры наибольших кусков (мм), до и после сокращения пробы.

Если масса пробы невелика (до 100 г), то сокращение осуществляют вручную квартованием, или квадратованием. К сокращению квартованием приступают после перемешивания пробы по способу кольца — конуса. Пробу, насыпанную в кучу в форме конуса, расплющивают в диск равномерной толщины. Для этого на вершину конуса помещают широкую доску и давят ее на кучу, или же строго в центр вершины вставляют деревянную дощечку с острым краем, протыкают конус через вершину и, поворачивая эту дощечку вокруг оси конуса, разрушают конус. Диск делят на четыре равных сектора двумя взаимно перпендикулярными диаметрами, используя для этого пластину из нержавеющей стали, скребок из пластмассы или твердого дерева или пробоотборную крестовину. Два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся перемешивают и сокращают по описанной методике кольца — конуса до тех пор, пока не будет достигнута минимально необходимая при данном измельчении масса, которая определяется по специальным таблицам или рассчитывается по приближенным формулам.

Общее правило сокращения: чем меньше масса отбираемой при сокращении пробы, тем меньше должны быть размеры частиц. Ниже приведены примерные характеристики проб с разными размерами частиц.

Наименьшая масса пробы после сокращения, кг	1250	600	300	30	20	5	1
Размер наиболее крупных частиц, мм	25	15	10	5	3	2	1

Следует отметить, что сокращения проб с помощью переносных сократителей и способом квадратования являются весьма

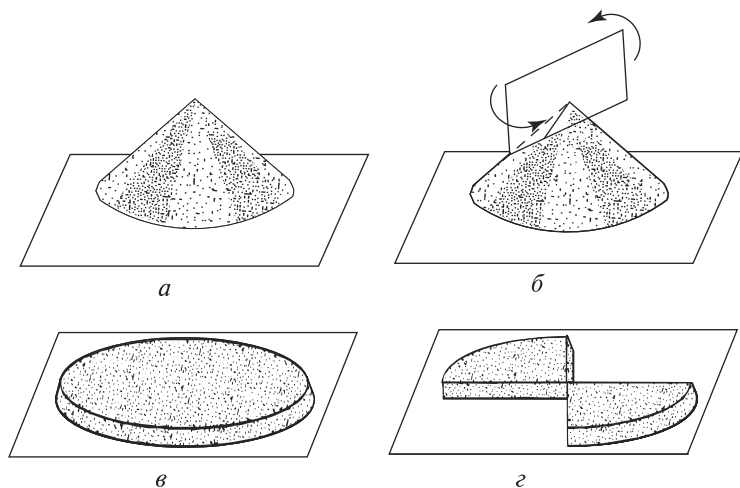
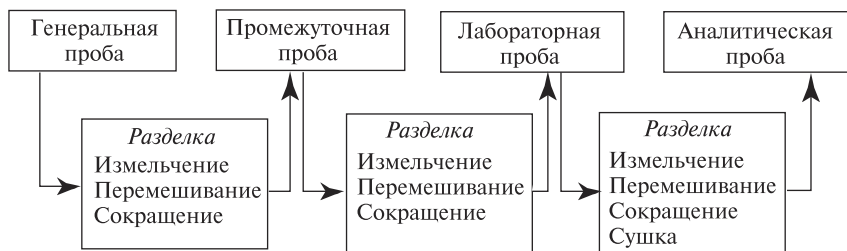


Рис. 5. Схема квартования первичной средней пробы:
а — перемешанная куча; *б* — расплющивание кучи;
в — расплющенная куча; *г* — куча, разделенная на секторы

распространенными и включены во многие стандарты по разделке проб. Способ квадратования (см. приготовление аналитической пробы, с. 14) применяют на последних стадиях разделки, при отборе конечных проб. Квадратование используют, например, при разделке проб железной руды массой 1–2 кг, измельченных до 1 мм при толщине слоя 1 см и размерах квадратов 5×5 см. Этот же способ применяют при отборе навесок для анализа из проб массой 20–50 г, измельченных до 0,1 мм. Процесс последовательной разделки проб можно представить в виде схемы:



1.3. Металлы, шлаки и технологические растворы

Пробоотбор металлов и сплавов имеет некоторые особенности. Пробы жидкого (расплавленного) металла отбирают при разливе или же из уже разлитого металла после перемешивания и удаления шлака.

Проба жидкого чугуна (из доменной печи) берется с разливочной машины из каждого ковша по три образца при сливе $1/3$, $1/2$ и $3/4$ объема ковша в середине каждой трети данного выпуска.

Если разливочная машина не используется, пробы берутся специальной ложкой в середине каждой трети данного выпуска. Каждая из трех порций жидкого чугуна наливается в специальную чугунную изложницу, дающую правильно охлаждаемый воздухом образец (слиток).

Проба жидкого чугуна из *миксера* берется во время выпуска его в ковш, когда последний наполнен почти наполовину.

Пробу жидкого чугуна из *вагранки* отбирают в середине выпуска при помощи ложки из-под струи металла, поступающего в спускной желоб. Обычно берется одна проба. Проба должна застывать спокойно, не допускается недолив, перелив, разбрызгивание металла, прерывание струи.

Пробы от жидкой стали и сплавов отбирают как из печи по ходу плавки (для контроля процесса выплавки металла), так и из-под ковша в процессе разливки готового металла, а также из уже разлитого в изложницы или дозирующие устройства металла после его перемешивания и удаления шлака. Условиями правильного отбора пробы жидкого металла по ходу плавки являются полное расслаивание металла, отсутствие «козелков» на подине печи, хорошее перемешивание ванны и определенное место и время взятия пробы. Перед отбором пробы металлическую ванну необходимо тщательно перемешать, так как распределение элементов в жидком металле неоднородно: верхние слои ванны богаче углеродом, чем нижние; сера распределяется подобно углероду, а марганец — наоборот. Число отбираемых проб определяется технологией выплавки, химическим составом металла и тоннажом плавки. Для правильного установления химического состава металла нужно брать не менее двух проб (в начале и в

конце разлива), так как в ковше также происходят реакции, в частности между металлом и шлаком, которые в той или иной степени изменяют содержание отдельных компонентов.

В зависимости от химического состава металла и его свойств пробу в количестве от 0,2 до 1,0 кг, отобранную по ходу плавки, заливают после удаления шлака в специальные чугунные формы (изложницы) (для сталей, поддающихся сверлению в холодном или горячем состоянии), где проба застывает в виде небольших слитков, либо изготавливают «скрапину» (для быстрозакаливаемых, твердых и хрупких сталей). В первом случае от полученного в изложнице слитка после зачистки его поверхности на наждачном круге берется стружка, поступающая в лабораторию для анализа.

Для получения скрапины расплавленную сталь выливают на большую железную лопату; как только тонкий слой металла начинает затвердевать, лопату опускают в сосуд с холодной водой. Полученную пластинку (скрапину) отделяют от лопаты и высушивают (у печи). Выбирают тонкую (не толще 0,5 мм) и лишенную шлаковых загрязнений часть скрапины, которую разбивают и измельчают в ступке ударного действия, после чего просеивают через железную или медную сетку с отверстиями в 1 мм^2 . Для анализа берут фракцию, остающуюся на сетке.

В обоих случаях (при заливке в изложницы или изготовлении скрапины) пробу жидкого металла отбирают с помощью подогретой предварительно ошлакованной металлической (стальной) ложкой различной емкости либо ложкой из огнеупорного инертного материала (графита). Цель ошлакования ложки — изоляция отбираемой пробы жидкого металла от возможной окалины, покрывающей ложку, а также и от материала (металла) ложки, которые могут исказить химический состав отбираемой на анализ пробы металла. При этом ложку во избежание перелива заполняют на две трети объема. При отборе пробы необходимо обеспечить чистоту металлического стакана-изложницы, куда заливают пробу металла из ложки, и лопаты для получения на ее поверхности слоя «скрапины».

Благородные металлы и сплавы плавят в индукционных электрических печах, обеспечивающих хорошее перемешивание расплавленного металла. При большой партии выплавляемых благо-

родных металлов пробы для повышения точности опробования отбирают в начале, середине и в конце плавки.

Отбор проб от шлаков и штейнов, если последние находятся в огнежидком состоянии, производят аналогично металлам, зачерпыванием небольшой порции от каждого их выпуска из печи. Опробование ведется из желоба, по которому движется шлак или штейн. Можно взять пробу, опуская железный лом в жидкий шлак или штейн и затем быстро его вынимая. Опробование конвертерного шлака производят в момент его слива из конвертора в ковш путем частого пересечения струи шлака ломиком. Проба пристаёт к лому в виде корки и по охлаждении легко отстает. Отставший материал измельчают и из него отбирают пробу.

Классический способ отбора пробы высокотемпературных жидких металлов в настоящее время интенсивно вытесняется автоматизированными способами, из которых наибольшее распространение получили *зондовые*. Используют зондовые пробоотборники трех типов: погружные, для отбора из струи, вакуумные. Погружной зонд предназначен для отбора проб из плавильных печей, конверторов, разливочных ковшей и т. д. Он представляет собой картонную трубу длиной от 425 до 1200 мм, в которой имеется блок, состоящий из приемника, огнеупорной трубки и двух стальных пробок. Блок защищен плавящейся капсулой из стали, поэтому шлак не может проникнуть в приемник. После того как зонд пройдет сквозь шлак, капсула расплавляется и жидкая сталь проходит в приемник. Через 4–7 с после погружения зонд извлекают из расплава. На рис. 6 показано устройство погружного зонда для отбора проб фирмы «Soled», Франция. Зонд целесообразно использовать также и для отбора проб шлака, методы отбора проб которого обычно очень сложны.

Наружный кожух зонда для отбора пробы из струи при разливке представляет собой картонную трубу длиной 70–150 мм, в которую впрессован блок, содержащий приемник и огнеупорную трубку, срезанную с одного конца под углом 45° . Зонд присоединяют к штанге, которая опирается на изложницу или крюк разливочного крана так, что косо срезанный конец огнеупорной трубки располагается перпендикулярно струе. Через 2 с после ввода в струю зонд отводят.

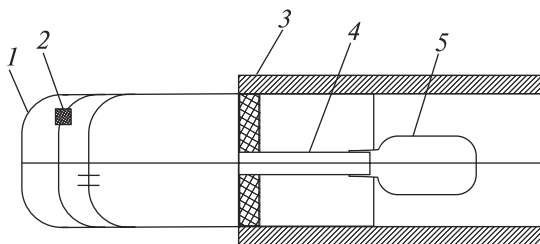


Рис. 6. Устройство погружного зонда для отбора проб:

1 — плавкий колпачок; 2 — алюминий для раскисления; 3 — бумажная гильза; 4 — жаропрочная трубка; 5 — форма (кокиль)

Вакуумный, или пневматический, зонд представляет собой картонную трубу, в которую впрессован блок, имеющий приемник и огнеупорную заполняемую трубку диаметром 3,5–12 мм. Этот зонд напрессовывается на конический конец стальной трубки малого сечения. Другой конец трубки присоединен к ручному насосу. Оператор, отбирающий пробу, тянет на себя рукоятку насоса и засасывает металл в приемник. Раскисление металла происходит при прохождении металла через алюминиевую проволоку на входе трубки. Раскисление жидкого металла имеет большое значение для качества охлажденной пробы, правильности и воспроизводимости результатов анализа. Недостаточная раскисленность проб может влиять на точность определения алюминия в низколегированной стали рентгеноспектральным методом.

При зондовых способах метода проб достигается решение трех основных задач:

- 1) преодолеваются трудности отбора представительных проб;
- 2) уменьшается в 2–2,5 раза суммарная длительность работ по пробоотбору и подготовке проб;
- 3) повышается качество проб и их выход (число) благодаря быстрой подготовке, отсутствию доступа воздуха и других факторов.

Все это возможно потому, что зонд можно погрузить в расплавленный металл на определенную глубину и в нем созданы условия для кристаллизации пробы по возможности без контакта с воздухом и шлаком. Время пробоотбора сокращается, так как

пробе в зонде уже придана форма, благодаря чему уменьшается число операций по подготовке пробы.

Таким образом, зондовый способ отбора проб обладает следующими достоинствами: быстрота и несложность; безопасность операций; отсутствие доступа воздуха; мгновенное раскисление стали под действием заранее введенных в зонд Al, Ti или Zr; быстрое формирование пробы; представительность пробы без потерь углерода; удобная форма и неизменные размеры пробы, которую можно использовать в горячем или холодном состоянии; возможность получения образцов для оптического или рентгено-спектрального анализа и одновременно калиброванного стержня для анализа на углерод, кислород и серу.

Уже получили распространение комбинированные зонды, в которых отбор пробы для анализа сочетается с одновременным измерением температуры, а также иногда окисленности и содержания углерода, что дает более полную информацию об объекте исследования. Современные зонды пригодны для взятия проб большинства марок металла при любых температурах. Такие зонды широко применяют на чугуно- и сталелитейных предприятиях Японии и США.

Зонд может быть использован и при отборе проб шлака.

Твердый металл, подлежащий анализу, может быть представлен в виде изделия или в виде слитков (так называемых «чушек»). «Чушками» называются слитки металла, идущего в дальнейшую переработку. И в том и в другом случаях металл может быть неоднородным в результате ликвации в отливках. Кроме того, на поверхности металла всегда образуются окалина, оксиды, а также поверхность загрязняется материалом формы, в которую металл был отлит и т. п.

Поэтому пробу надо отбирать не только от отдельных слитков или изделий, но и от разных их мест и на разной глубине.

Если имеется партия металла одной и той же отливки, то отбирают определенное количество отдельных предметов (изделий, чушек) данной партии, а от этого количества уже и берут порции (первичной) пробы.

Правила отбора проб установлены соответствующими стандартами.

Например, из партии чугунных чушек отбирают по одной чушке на каждые 10 т чугуна. Отобранные таким образом чушки разделяют на однородные группы, содержащие не более 10 чушек каждая. Общую пробу от каждой группы анализируют отдельно. Средний химический состав всей партии находят как средний результат при анализе всех групп с учетом массы каждой группы.

Лабораторные пробы для химического анализа отбирают от мягких материалов в виде стружки (чистые металлы, некоторые чугуны, стали, сплавы, ферросплавы), а от твердых или хрупких материалов — в виде крупки (скрапины) или порошка (твердые сорта сталей, сплавов, чугунов и ферросплавов). Стружку получают сверлением, фрезерованием или строганием, для чего используют металлообрабатывающие станки (ножовочные, фрезерно-отрезные, абразивно-отрезные). Все машины и инструменты для операций пробоотбора должны иметь прочную, надежную конструкцию, так как во избежание загрязнения проб работа проводится без применения смазочных материалов. Размер стружки не должен превышать 1 мм.

Перед отбором пробы поверхность, подлежащую сверлению или строганию, очищают от механических загрязнений, окалина или шлака с помощью жестких стальных щеток или наждачных кругов до появления блестящей поверхности металла.

Но если анализу подвергают именно поверхностный слой отливки, то такая очистка недопустима или должна проводиться с особой осторожностью.

Сверлению поддаются многие чистые металлы, углеродистые, среднелегированные, конструкционные и нержавеющие стали. После предварительного 10-минутного отжига при 750–850 °С и последующего медленного охлаждения в печи или в тигле сверлению поддаются также конструкционные хромоникелевые, инструментальные стали с высоким содержанием углерода, быстрорежущие стали и их заменители.

Стали и сплавы некоторых марок (аустенитной структуры) поддаются *сверлению* только в горячем состоянии, т. е. при нагревании пробы до 500–650 °С. Стали и сплавы других марок подвергают сверлению или фрезерованию только при применении сверл или резцов из сверхпрочных сплавов.

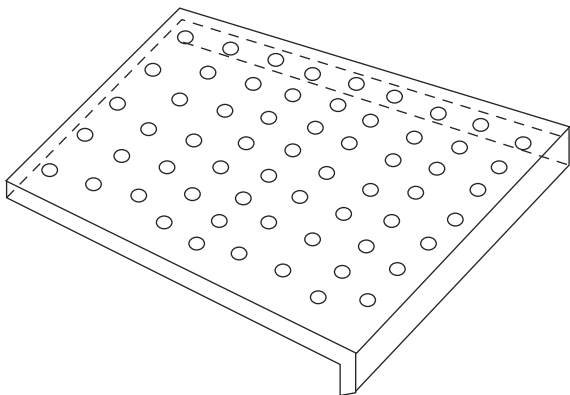


Рис. 7. Шаблон для сверления отверстий в медном слитке

От образцов твердых или хрупких материалов (некоторые сорта чугунов, сталей, сплавов и ферросплавов) лабораторные пробы готовят в виде крупки или в виде порошка. Крупку получают дроблением скрапины или кусочков металла в специальных установках (ступках) или вручную кувалдой на стальной плите. Для получения порошка пробу истирают в агатовой ступке.

Сверление производят как с верхней, так и с нижней поверхности изделия или слитка с разной глубины в точках, распределенных по поверхностям металла в шахматном порядке или по спирали. Для определения мест сверления пользуются медными шаблонами. Наложив шаблон на поверхность, последнюю сверлят в точке, соответствующей отверстию шаблона (рис. 7).

Полученную стружку отделяют при помощи магнита от шлаковых включений и других примесей, после чего измельчают, перемешивают и отбирают пробу для анализа.

Для получения особенно однородной пробы используют строгальные станки.

Металлы, поддающиеся прокатке, предварительно вальцуют на лабораторных валках, полученные тонкие листы разрезают на стружку ножницами.

Для отбора средней пробы *листовой стали* отрезают от нескольких листов по всей длине полосы шириной ~ 5 см. Каждую полосу складывают затем в несколько слоев и строгают

по торцевой поверхности. Полученная от всех полосок стружка перемешивается в общем сосуде (пакете). В ряде случаев лист просверливают насквозь в нескольких местах в шахматном порядке. Учитывая возможность попадания масла в пробу, стружку необходимо промывать в органическом растворителе.

От однородных по составу сплавов пробы отбирают *вырубанием* с помощью зубила. Вырубание пробы проводят из двух противоположных по диагонали очищенных углов слитка. Вырубленные небольшие кусочки сплава расплющивают на наковальне в тонкие листы, которые разрезают на стружку. От последней берут навески для анализа.

Получение пробы в виде кусочков, а не стружки применяют при определении в металле некоторых газообразующих примесей, в частности кислорода (во избежание окисления). Пробы в этом случае вырубают из объема металла, поскольку в приповерхностных слоях, подвергшихся различного рода обработке, могут содержаться количества газов на порядки большие, чем в объеме металла. Важным моментом является как можно меньший промежуток времени между отбором пробы и самим определением. Непосредственно перед анализом поверхность образцов должна быть очищена. Для очистки образцов используют методы опилования напильником, токарной обработки или шлифовки, химического или электрохимического травления и полировки и др.

Для получения пробы *проволоки* малого диаметра ее нарезают ножницами или кусачками. Проволоку большого диаметра сначала расплющивают на наковальне в тонкие полосы, которые затем нарезают ножницами. В ряде случаев проволоку скручивают в толстый жгут, а затем напильником или на фрезерном станке получают стружку.

Представительную пробу образцов металлов с большим сечением можно получить *распиливанием* их по всей толщине через регулярные промежутки и отбирая «опилки». Распиливание производят ручными, механическими и электрическими пилами.

После распиливания сплавов цветных металлов необходимо перед анализом удалить частицы железа при помощи магнита. Во всех случаях пробы, полученные в виде стружек, опилок и т. п. смешивают между собой в равных количествах от каждой порции. Затем измельчают в ступке из закаленной стали или в

шаровой мельнице до тех пор, пока проба не пройдет сквозь сито с 50–60 отверстиями на 1 см². Полученная проба является уже лабораторной пробой, пригодной для отсылки на анализ. Масса пробы должна быть 300–500 г.

Часто используют другой вариант получения лабораторной пробы. Обычно после измельчения пробы в ступке или шаровой мельнице невозможно получить равномерно однородный материал. В таком случае его разделяют на несколько фракций просеиванием. Размеры отверстий сит выбирают так, чтобы в каждой фракции было достаточно материала для анализа (в одну фракцию должно попасть не менее 1% всей массы материала).

Чтобы получить однородный материал для анализа, пробы металлов и сплавов в виде стружки, опилок или других форм усредняют плавлением. Сплав выливают в изложницу и после охлаждения прокатывают в тонкую полосу, которую разрезают в стружку для взятия из нее пробы. Можно получить и гранулированную пробу, выливая расплав в дистиллированную воду.

В зависимости от природы анализируемого металла плавление проводят в тиглях, изготовленных из различных материалов (цинк, алюминий и их сплавы плавят в графитовых или шамотных тиглях, медь и ее сплавы – в графитовых, магний и его сплавы – в стальных, благородные металлы – в прессованных из огнеупорного материала или графитовых тиглях). Тигли не должны реагировать с пробой во избежание загрязнения жидкого металла, должны быть стойкими к действию среды. Для плавления используют тигельные, муфельные и высокотемпературные печи.

Довольно сложной задачей является опробование ферросплавов, так как они обладают особенностями как сыпучих (кусовых) материалов, так и типичных металлов. Сочетание крупных кусков, мелочи и пыли, неоднородность химического состава каждой из этих фракций и необходимость производить измельчение путем дробления делает ферросплавы близкими к сыпучим материалам. Сходство же с металлами проявляется в том, что у ферросплавов наблюдается зональная неоднородность вследствие ликвации, а также в том, что возможно производить измельчение путем сверления или строгания.

Неоднородность многих ферросплавов (ферросилиций, феррохром, ферровольфрам, ферромolibден) весьма значительна (см.

с. 17). Так, неоднородность слитка ферросилиция по вертикальному сечению в отношении содержания кремния достигает нередко 15–20% (низ слитка значительно беднее кремнием, чем верх). Неоднородные слитки следует маркировать по худшим, а не по лучшим показателям химического анализа.

Опробование ферросплавов обычно производят при погрузке или выгрузке из вагона, особенно в тех случаях, когда данный ферросплав (например, ферросилиций) транспортируется без тары, вповалку. При этом количество ферросплава, отбираемое для генеральной средней пробы, не должно превышать 1% общей массы партии. Так, для отбора средней пробы ферросилиция берут от каждого сотого куса ~ 1 кг сплава (по всему поперечному сечению). От мелочи достаточно отбирать каждую сотую лопату.

При транспортировке ферросплавов (Fe–Cr, Fe–W, Fe–Mo, Fe–V, малоуглеродистого Fe–Mn) в *таре* пробу берут из каждой тары с таким расчетом, чтобы масса генеральной пробы не превышала 2–3% общей массы партии (в зависимости от однородности и ценности данного ферросплава). Практически достаточно взять 1–2 куса от каждой плавки или по одному куску из каждой тары.

Отобранная тем или иным путем генеральная средняя проба подвергается измельчению и последовательному сокращению, подобно тому, как это делается при опробовании руды. Дробление ферросплавов до зерен в 2–3 мм производят в дробилках со щеками из особотвердой стали (марганцовистая и др.) или кувалдами на плите из марганцовистой стали.

Сверление малоуглеродистого феррохрома и других ферросплавов производят 8–10-мм сверлами на глубину 4–5 мм со стороны излома в возможно большем числе мест. Стружку отделяют от шлаковых включений и других примесей при помощи магнита.

1.4. Металлсодержащее вторичное сырье

Ко вторичному сырью металлов относятся все виды металлического лома и отходы металлов различного происхождения, которые можно использовать для извлечения ценных компонентов. В современном производстве роль вторичного металлсодержащего сырья с каждым годом возрастает, что обусловлено тремя

причинами: 1) истощение месторождений полезных ископаемых; 2) образование в результате многолетней добычи и переработки руд цветных и черных металлов огромного количества техногенного вторичного сырья; 3) резкое увеличение количества лома и отходов (многие сотни тысяч тонн) из-за появления устаревшей военной техники и радикального сокращения военных arsenалов. Металлические отходы представляют собой ценнейший ресурс промышленности, который по содержанию полезных компонентов в сотни и тысячи раз превосходит природные источники. Среди вторсырья металлов наибольшую ценность имеет вторсырье, содержащее драгоценные металлы (из-за высоких цен на драгметаллы это вторсырье имеет хорошую ликвидность на мировом рынке). Вторсырье драгметаллов может быть разного происхождения. Во-первых, это отходы и лом ювелирного производства, отработавшие платиносодержащие катализаторы, отходы фотоматериалов, лабораторная посуда и т. п. (так называемые «традиционные» источники); во-вторых, — «электронный лом», т. е. отходы электроники и электротехнического оборудования, содержащие золото, серебро, платину, палладий, редкие металлы и полупроводники («нетрадиционные» источники). Предложена классификация сырья вторичных драгоценных металлов (ВДМ) (см. таблицу).

Пробоотбор и пробоподготовка представительных проб от больших масс электронного лома весьма трудоемки и длительны. Затруднения связаны прежде всего с тем, что приходится работать с многокомпонентным материалом, который может содержать все драгоценные, некоторые цветные и редкие металлы, а также органические материалы (влагозащитные покрытия, диэлектрики, связующие компоненты, лаки и пр.) Кроме того, это вторсырье неоднородно по составу и для него отсутствуют стандартные образцы, так как такие материалы, как правило, нельзя разнести по их типу.

Сырье ВДМ поставляется отдельными партиями. Перед пробоотбором сырье сортируют на идентичные составляющие в соответствии с классами, указанными в таблице. После сортировки отбирают исходную (генеральную) пробу, которая должна составлять не менее 5% общей массы партии.

Таблица

Классификация сырья вторичных драгметаллов

Номер класса	Вид сырья
1	Микросхемы, транзисторы, диоды россыпью
2	Конденсаторы россыпью
3	Ножки разъемов позолоченные и посеребренные
4	Контакты разделенные
5	Платы, содержащие элементы классов 1 и 2
6	Разъемы с позолоченными и посеребренными ножками
7	Реле, переключатели, тумблеры
8	Радиолампы
9	Платы, содержащие элементы классов 1,2,6,7,8
10	Крупногабаритные детали (волноводы и т. п.) с покрытием из ДМ
11	Элементы питания, аккумуляторы, ампульные батареи
12	Сыпучие материалы (шихта катализаторов, зола фотоматериалов, шлам фиксажный и т. п.)

До начала опробования все используемые инструменты и механизмы тщательно очищают с помощью кистей, щеток, пылесоса и смоченной спиртом ветоши.

Отбор проб ВДМ классов 1-4 производят из каждой тары партии (мешок, бочка и т. п.) путем зачерпывания совком на всю глубину материала не менее чем в четырех точках, а класса 12 — шупом в тех же условиях. ВДМ классов 5-9 и 11 предварительно сортируют по типам изделий. Пробы сырья ВДМ класса 10 получают в виде стружки путем просверливания сквозных отверстий в опробуемых крупногабаритных деталях.

Процедура отбора от каждого класса сырья детально описывается в соответствующих методиках пробоотбора.

Все точечные пробы, отобранные от сырья ВДМ данного класса, объединяют в исходную (генеральную) пробу, которую преобразуют в аналитическую путем пробоподготовки. С этой целью исходную (генеральную) пробу дробят, доизмельчают, перемешивают и сокращают. Измельчают в дробилках, мельницах, истирателях; доизмельчают — вручную в ступках. Перемешивают вручную методом «кольца — конуса», перекачиванием или механически в шаровых мельницах. Сокращение проводят квартованием (после перемешивания методом «кольца — конуса») или с

помощью делительных устройств. Подготовленная таким образом проба с соответствующим образом оформленной документацией передается на анализ.

1.5. Ювелирные сплавы и изделия

Отбор проб для определения содержания драгметалла в сплаве (пробности сплава) может проводиться от исходных сплавов драгметаллов, полуфабрикатов ювелирных изделий и готовых изделий из ювелирных сплавов драгметаллов. Группа изделий образует партию (или лот), а каждая партия состоит из единичных изделий одного типа, марки, класса, размера и состава, полученных в одинаковых условиях и не различающихся по внешнему виду.

В качестве инструментов для отбора проб используют сверлильные и обрезные станки, сверла, наковальню, молотки, шлифовальную бумагу, ножницы, делители проб, кварцевые или графитовые трубки для экстракции расплавов, валковые мельницы, пилы, напильники, скребки. Все инструменты должны быть тщательно очищены.

Разнообразие видов полуфабрикатов и изделий из ювелирных сплавов требует различных процедур отбора: пробу расплава отбирают с помощью кварцевой или графитовой трубки; после застывания полученный цилиндр раскатывают в тонкую полосу, которую затем разрезают. От изделий пробу отбирают сверлением в определенных местах на определенную глубину; используют также резку, пиление пилой или напильником; гранулы пробы расплющивают на наковальне, затем разрезают. Отбор проб производят также из прутков, листов, проволоки. Контейнер, в котором хранится проба, должен гарантировано предотвращать загрязнение и потери пробы, а маркировка на контейнере должна обеспечивать полную идентификацию пробы.

1.6. Твердое топливо

Твердое топливо (уголь, сланцы, торф, дрова) в значительной мере неоднородно, и вследствие этого отбор проб для анализа вызывает затруднения. Пробы топлива (кроме дров) отбирают по

общим правилам отбора проб сыпучих тел. Отбор проводят как на месте хранения (из штабелей), так и при транспортировке (из вагонов, барж, автомашин и др.). Масса точечной пробы возрастает с увеличением размера кусков.

Дрова относятся к штучным материалам. Для отбора проб дрова предварительно разделяют на группы по породам (например, группа дуб–граб или группа сосна–ольха). В каждой группе отмечают по три поленницы, а в каждой из отмеченных поленниц выбирают участок длиной 5 м и берут на этом участке шесть поленьев на расстоянии 1 м друг от друга. Пробы из поленниц отбирают с одинаковой высоты: 30–40 см ниже верхнего уровня поленницы. Пробоотбор окажется более точным, если точки отбора выбраны не по горизонтали, а по диагонали поленницы. При таком отборе охватывается вся поленница по высоте. При разделке генеральной пробы каждое отобранное полено очищают от приставшей грязи. Затем, отступив от конца на одну четверть длины полена, отпиливают кусок и отбрасывают его; отступив от свежего торца на 20 мм, отпиливают отрезок, который берут в пробу. Пилу подбирают такую, чтобы она давала мелкие опилки. Распиловку производят над чистым ящиком, в который собирают куски и опилки. Куски, полученные при отпиливании, раскалывают пополам и каждую из половин помещают в разные банки. Если куски не входят в банку, то их раскалывают на более мелкие. Обе банки должны закрываться герметически. Одну из банок отправляют в лабораторию, другую оставляют как контрольную. Если при распиловке отламываются кусочки коры и падают в опилки, то последние просеивают через сито с ячейками 2–2,5 мм. Опилки используют для определения зольности и теплотворной способности топлива (дров).

1.7. Газы

Пробы газа для анализа берут обычно из газопроводов, иногда из реакционных аппаратов. При пробоотборе из газопровода в газоход вставляют стеклянную, фарфоровую или металлическую газоотборную трубку. Использовать металлическую трубку можно только в том случае, если газ, находящийся при температуре не

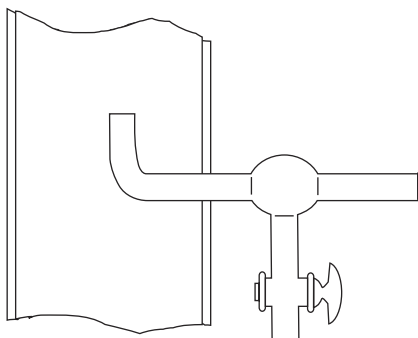


Рис. 8. Трубка для отбора пробы газа

выше 200°C , не разрушает материал трубки. Газоотборная трубка должна входить в газоход на глубину одной трети диаметра труб газопровода. К газоотборной трубке присоединяют с помощью отрезка резинового шланга или непосредственно аппарат для анализа (газоанализатор) или же сосуд, в который отбирают пробу (рис. 8).

Место в газоходе или в аппарате с газом, куда вставляют газоотборную трубку, должно быть выбрано так, чтобы состав газа в этом месте отвечал действительному среднему составу анализируемого газа. Между газоотборной трубкой и приемником ставят фильтр для очистки газа от пыли, в качестве которого применяют дугообразную трубку со стеклянной или хлопчатобумажной ватой или с инертной к газу промывной жидкостью. Если отбираемый газ имеет высокую температуру, то газоотборную трубку помещают в оболочку, через которую циркулирует охлаждающая вода. К газообразной трубке при помощи резинового шланга присоединяют сосуд для отбора пробы. При открывании соответствующих кранов газ поступает в приемник под собственным давлением или засасывается. Если газ находится под большим давлением, пробу отбирают через редукционный вентиль, снижающий давление.

Приемниками для пробы газа служат или непосредственно газовая бюретка газоанализатора или стеклянный баллон вместимостью 10–15 л; применяют также специальные колбы с кранами, имеющие объем от одного до десяти литров, или трубки вместимостью 110–210 мл с кранами или запаивающимися концами. В качестве побудителей движения газа к приемнику применяют

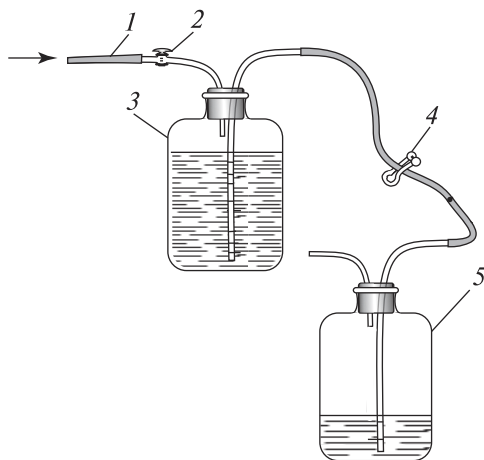


Рис. 9. Аспиратор: 1 — трубка для соединения с газоходом;
2 — кран; 3 — бутылка для отбора пробы; 4 — зажим;
5 — бутылка для вытесняемого раствора

аспираторы, насосы (водяные или ртутные), вентиляторы или создают предварительное разрежение в приемнике.

Отбор больших проб газа. Для отбора больших проб газа, например при анализе воздуха, в тех случаях, когда определяемый компонент газовой смеси содержится в небольшом количестве, применяют газометры или аспираторы. Схема отбора пробы при помощи аспиратора представлена на рис. 9.

Прибор состоит из двух сообщающихся сосудов — бутылки 3, являющейся приемником газа, и бутылки 5 — для создания разрежения. Прибор присоединен к газоотборной трубке 1 через трехходовой кран 2. Перед отбором пробы бутылку 3 заполняют (до пробки) раствором сульфата или хлорида натрия. При открывании зажима 4 жидкость вытекает из бутылки 3 и анализируемый газ заполняет соединительные трубки. Кран 2 ставят на соединение бутылки 3 с атмосферой. Затем при открытом зажиме 4 поднимают бутылку 5 и выталкивают газ в атмосферу через кран 2. Кран 2 ставят на соединение трубки 1 с бутылкой 3 и начинают отбор пробы. Зажимом 4 регулируют скорость вытекания жидкости из склянки так, чтобы отбор пробы производился в течение

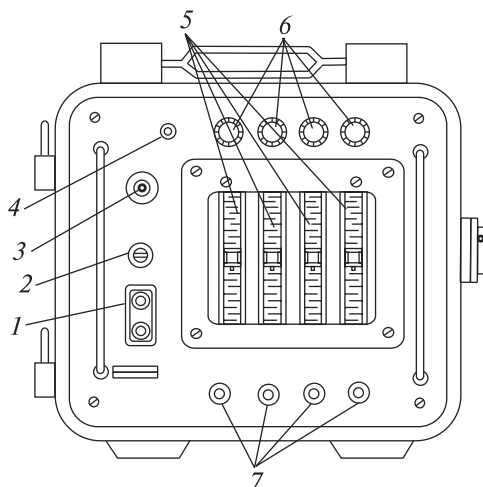


Рис. 10. Передняя панель электроаспиратора ЭА-822:

1 — входная колодка для присоединения к электросети; 2 — гнездо предохранителя; 3 — тумблер включения и выключения aspirатора; 4 — клапан для предотвращения перегрузки электродвигателя при отборе проб воздуха с малыми скоростями и облегчения запуска aspirатора; 5 — ротаметры для определения скорости прохождения воздуха; 6 — ручки вентилей ротаметров для регулирования скорости прохождения воздуха; 7 — штуцера для присоединения резиновых трубок с поглотительными приборами

заданного отрезка времени (от нескольких минут до суток). По окончании отбора кран и зажим закрывают, и прибор отсоединяют от отборной трубки 1. Бутыль 3 переносят в лабораторию для анализа. Объем взятой пробы определяют по количеству раствора, вытесненного в бутылку 5. Для перевода пробы в прибор для анализа снова соединяют бутылки 3 и 5, кран 2 открывают, присоединяя к газоотборной трубке газоанализатора, поднимают бутылку 5, открывают зажим 4 и вытесняют часть газа из бутылки 3 в прибор. Аспираторы бывают разной формы и выполняются из разных материалов.

При определении запыленности воздуха производственных помещений, а также для отбора проб газа, находящегося под уменьшенным или атмосферным давлением, используют электроаспиратор (рис. 10). Воздух подают через специальные фильтры с определенной скоростью (50 л/ч). Одновременно отбирают четы-

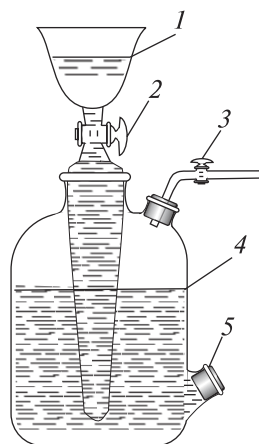


Рис. 11. Стекло́нный газометр: 1 — воронка; 2 и 3 — краны; 4 — баллон; 5 — пробка

ре пробы. Зная скорость воздуха и время отбора, легко рассчитать объем воздуха, прошедшего через фильтр или поглотитель (если фильтр заменен на сосуд с жидким или твердым поглотителем).

Для отбора пробы в *стеклянный газометр* (рис. 11) его наполняют водой через воронку 1 при открытых кранах 2 и 3. Перед взятием пробы краны должны быть закрыты и газометр заполнен водой. Для взятия пробы трубку с краном 3 соединяют с местом отбора пробы, открывают кран 3 и вынимают пробку 5.

По окончании пробоотбора закрывают кран 3 и пробку 5. Если должен быть известен объем взятого газа, то используют предварительно калиброванный газометр. Из взятой пробы берут газ для анализа: для этого трубку с краном 3 газометра присоединяют к газоанализатору и открывают краны 2 и 3. Вода из воронки стекает вниз и вытесняет пробу в газоанализатор.

Отбор небольших проб газа. Для отбора небольших проб газа (250–500 мл) используют трубку с кранами (газовую пипетку), которую присоединяют к водоструйному насосу; через эту трубку некоторое время «протягивают» испытуемый газ; затем краны закрывают (рис. 12). Для перевода пробы из пипетки в газоанализатор последний присоединяют к верхнему концу пипетки, другой конец пипетки соединяют с сосудом, содержащим жидкость, в которой газ не растворяется (вода, насыщенный раствор

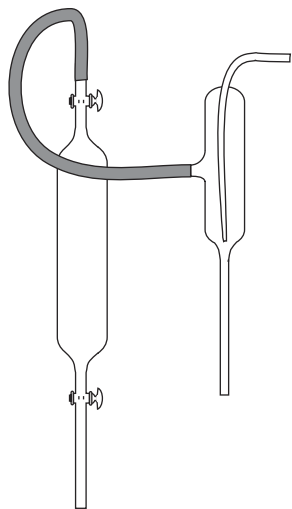


Рис. 12. Пипетка и насос для засасывания газа

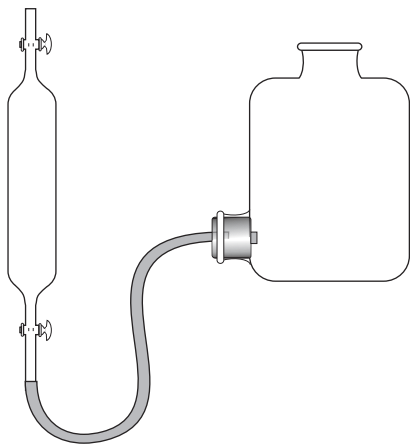


Рис. 13. Пипетка для отбора пробы газа

хлорида натрия, минеральное масло, ртуть), и вытесняют газ в газоанализатор.

При другом способе взятия пробы газа пипетку одним концом присоединяют к отборной трубке, другим – к склянке с жидкостью (рис. 13). При открытых кранах склянку поднимают и жидкость заполняет пипетку до верхнего крана. Верхнюю часть пипетки соединяют с газоподводящей трубкой. Затем склянку опускают и газ входит в пипетку. Первые 3–4 порции газа выпускают из пипетки в атмосферу и набирают новую порцию, опуская жидкость до нижнего крана; после этого закрывают краны. Поднимая склянку, переводят пробу в газоанализатор.

Отбор проб в вакуированные сосуды. Приемники для отбора пробы газа, известные под названием вакуированных сосудов, представляют собой баллоны вместимостью от 0,5 до 3 л, иногда даже 10 л (рис. 14). Баллон снабжен краном. Перед отбором пробы из баллона насосом выкачивают воздух до требуемого разрежения (~ 40 мм рт. ст. = $\sim 5,3$ кПа), кран закрывают, баллон взвешивают и переносят к месту отбора пробы. Трубку баллона присоединяют к газоотборной трубке и кран открывают. После

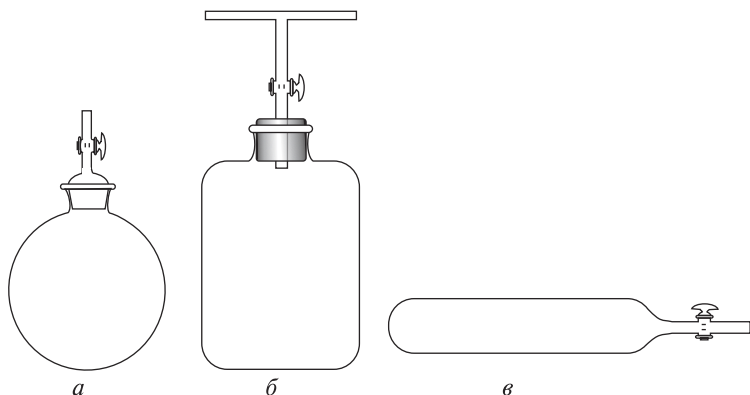


Рис. 14. Эвакуированные сосуды:
а — колба с краном; *б* — склянка; *в* — баллон

отбора газа кран закрывают и баллон вновь взвешивают; по разности находят массу взятой пробы.

Эвакуированные сосуды применяют при необходимости определить содержание ядовитых газов или паров (как неорганической, так и органической природы) в воздухе производственных помещений.

Если пробу отбирают непосредственно в газоанализатор, то пользуются приспособлением, имеющимся в самом аппарате, или же газ в приемник аппарата засасывают аспиратором или насосом. Пробы сжиженных газов отбирают в баллоны с двумя вентилями и сифонной трубкой и в сосуды Дьюара. В лабораториях нередко используют толстостенные бутылки (из-под шампанского), которые помещают в специальные защитные устройства: их нужно оберегать от удара и перегрева.

Правила отбора проб газов, включающие способ отбора, вид пробоотборника, глубину его погружения, размеры точечной (разовой) и общей пробы, число точек отбора и другие детали устанавливают ГОСТом, ТУ и специальными инструкциями для данного продукта.

Способы хранения газов в лабораторных условиях зависят от количества газа. Небольшие объемы газа (до 1 л) хранят в газовых пипетках или бутылках, несколько литров — в аспираторе, десятки

литров — в газометрах или в лабораторных газгольдерах. Большие количества газа в сжатом состоянии хранят и транспортируют в стальных баллонах.

1.8. Жидкости

При отборе представительной пробы при анализах жидкостей возникновение существенных погрешностей маловероятно, поскольку жидкости отличаются большей гомогенностью, чем твердые вещества. Поэтому отбор проб жидкости проще. Если жидкость однородна, то достаточно зачерпнуть небольшое ее количество в любом месте, чтобы получить среднюю пробу. Однако обычно среднюю пробу готовят путем отбора нескольких точечных проб (отдельных порций) из разных мест и на разной глубине анализируемой жидкости. Причина этого состоит в том, что, во-первых, трудно ожидать абсолютной гомогенности в большом объеме жидкости (1000 — десятки тысяч литров), а во-вторых, в жидкости могут присутствовать мелкодиспергированные твердые вещества, т. е. мелкие частицы (мут, осадок) или эмульгированные, не смешивающиеся с основой (объектом анализа) другие жидкости.

Приборы для отбора проб жидкостей должны быть чистыми. Их промывают в зависимости от свойств жидкости водой, спиртом или бензином, сушат или обмывают отбираемым продуктом. Методы отбора проб и количество отбираемой жидкости в каждом конкретном случае определяются правилами ГОСТов и ТУ. Перед отбором проб анализируемые жидкости должны быть хорошо перемешаны. Из больших резервуаров (цистерн) отбирают 3–5 пробы объемом по 1 л каждая. При отборе трех проб одну пробу берут на расстоянии 0,5 м от поверхности жидкости (или на 10% ниже уровня поверхности), вторую — на расстоянии 0,5 м от дна и третью — из середины по высоте столба жидкости. При отборе пяти проб дополнительно к указанным берут пробы в точках, находящихся между верхней и средней и между нижней и средней точками трехточечного пробоотбора.

В случае железнодорожного состава, состоящем из большого количества цистерн, составляют среднюю пробу из равных по объему проб, отобранных из головной цистерны и из каждой

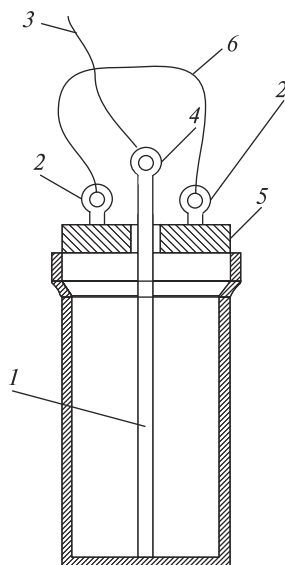


Рис. 15. Пробоотборник для нефтепродуктов:
 1 — стержень; 2 и 4 — кольца; 3 и 6 — шнуры;
 5 — крышка

4-й цистерны, но не менее, чем из двух цистерн, не считая головной, если общее число цистерн составляет семь и менее. Пробу от каждой цистерны отбирают в объеме 1 л. В случае транспортировки кислот из каждой цистерны через люк берут по три пробы.

Пробы из цистерны отбирают с помощью особых приспособлений — пробоотборников, конструкция которых зависит от вида анализируемой жидкости (нефтепродукты, кислоты, наличие взвесей и т. п.). Из неглубоких резервуаров пробы берут при помощи стеклянных трубок — пипеток, из глубоких — специальными пробоотборниками (батометрами). Пример простейшего батометра показан на рис. 15.

Через центр цилиндрического сосуда проходит металлический стержень 1, прочно прикрепленный ко дну. К кольцу 4 стержня 1 привязывают шнур 3, на котором пробоотборник опускается в жидкость. К кольцам 2, укрепленным на крышке 5, привязывают шнур 6. Заранее отметив на шнуре 3 длину, на которую необходимо опустить пробоотборник, погружают его в жидкость. Затем тянут за шнур 6, при этом поднимается крышка 5 и в

пробоотборник вливается жидкость, вытесняя воздух. Наполнив сосуд на данной глубине, шнур 6 отпускают, и крышка 5 плотно закрывает пробоотборник. В приемную склянку отливают из пробоотборника около 100 мл жидкости и вновь берут пробу с другой глубины.

Для отбора проб из резервуаров с продуктами, хранящимися под давлением, применяют специальные пробоотборники, совмещенные с устройством для замера высоты столба жидкости, а также стационарные пробоотборники.

Пробы перекачиваемых по трубопроводу жидкостей отбирают или автоматически в течение всего времени перекачки с помощью пробоотборников, отбирающих пробы пропорционально расходу жидкости, или периодически с применением пробоотборных кранов, соединенных с автоматическими приборами. Пробоотборные краны, устанавливаемые в нижнем ложе трубы или в месте поступления жидкости в резервуар, соединены с несколькими загнутыми трубками, открытые концы которых направлены отверстиями навстречу текущей жидкости; это позволяет отбирать пробу в различных слоях жидкости. Пробы в объемах 200–250 мл берут через определенные (установленные) промежутки времени, например через 20–30 мин.

В случае сосудов небольшой емкости (бидоны, бочки, бутылки, банки, склянки, ампулы, мягкие контейнеры, тубы) пробы жидкости отбирают от 5–20% общего числа мест. Из каждой емкости берут одинаковое количество жидкости. Если партия включает сосуды различной вместимости, то пробы из каждого сосуда должны быть пропорциональны объему жидкости в сосуде. Перед отбором проб жидкость в бочках перемешивают перекачиванием или (если жидкость не окисляется) продуванием воздуха. При отборе из бутылей и бидонов жидкость перемешивают встряхиванием или продуванием воздуха. Пробы отбирают стеклянными трубками, сифоном, склянками. Отбирая пробу, трубку диаметром около 20 мм с оттянутым концом, снабженную сверху затвором, опускают до самого дна тары с продуктом, после чего, закрыв верхнее отверстие, извлекают трубку. Отбор проб проводят в местах, защищенных от пыли, дождя или снега.

Для приготовления средней пробы жидкости все точечные пробы, отобранные от различных емкостей, сливают в общий

сосуд, емкость которого должна быть в полтора-два раза больше суммарного объема отобранных проб. Сосуд закрывают, жидкость перемешивают и пробу сокращают до установленного объема. После этого жидкость разливают в две чистые сухие склянки. В каждую склянку наливают равные объемы жидкости, которые установлены инструкциями по отбору проб индивидуальных жидкостей и составляют 0,5–5 л. Склянки плотно закрывают пробками (стеклянными или резиновыми), сверху завертывают в бумагу и обвязывают бечевкой. Пробы, предназначенные для контрольных или арбитражных анализов, поверх пробок заливают сургучом или мастикой и опечатывают. Каждую склянку снабжают этикеткой или бланком, где указывают наименование продукта, его сорт или марку, наименование завода или базы отправителя, номер тарного места, из которого взята проба, дату, время отбора пробы, номер ГОСТа, фамилию отборщика пробы. Одну склянку передают в аналитическую лабораторию, другую хранят на случай контрольного или арбитражного анализа.

1.9. Полужидкие материалы

К полужидким материалам относятся мази, смолы, шламы, пульпа и т. п. Отбор средних проб этих материалов затруднен в силу неоднородности, вызванной расслаиванием массы. Полужидкая масса может находиться в покое в сосуде большой или малой вместимости (бидоны, банки, бочки, ящики) или в движении (пульпа). В первом случае пробы отбирают от количества мест, число проб определяется стандартами. Отбор проводят вручную при помощи пробоотборников различной конструкции.

Пробы мазиобразных продуктов отбирают щупом, длина которого для отбора проб из ящиков должна быть не менее 400 мм, а для отбора из бочек — не менее 800 мм. Ввинчивая, опускают щуп в продукт до дна тары, затем извлекают и снимают пробу лопаточкой.

Для отбора пробы твердых плавких продуктов из бочек применяют нагретый нож. Отобранные из различных слоев пробы смешивают, сокращают, получают среднюю пробу. Последнюю делят примерно пополам и каждую часть отдельно помещают в

стеклянные, полиэтиленовые банки или полиэтиленовые мешочки. Одну из проб передают в лабораторию, где ее расплавляют, перемешивают и разливают по формочкам, из которых уже берется проба для анализа.

В цветной металлургии весь технологический процесс, начиная с измельчения полиметаллической руды, осуществляется в водной среде: все исходные, промежуточные и конечные продукты на обогатительных фабриках находятся в движении в виде *пульпы*. Поэтому опробование связано с отбором и разделкой проб пульпы, что осуществляется с применением механических пробоотборников, работающих по принципу периодического пересечения ножом отсекаателя потока пульпы (первоначальный объем проб, отбираемых пробоотборниками типа АП-1 (Механобр) через 15–20 мин, составляет за смену 13–20 л для слива классификатора (слив классификатора — руда, непосредственно поступающая на обогащение) и технологических хвостов и 5 л для слива цинковых и пиритных хвостов). Полученные таким образом пробы сокращают на круглых делителях типа «Механобр» до 4 л и сдают в сушку, после чего проводят анализ.

1.10. Реактивы и особо чистые вещества

Химические реактивы и особо чистые вещества (далее «продукты») принимают для отбора проб партиями. В партию входит продукт, полученный в одном технологическом цикле и имеющий оформленный документ о качестве. Если один технологический цикл вырабатывает не более 2 кг продукта, допускается объединение в партию продуктов, полученных от нескольких технологических циклов, при обязательном условии их тщательного смешивания. В случае непрерывного производственного процесса партией считается суточная выработка. Партия продукта должна быть однородной по качеству.

Каждую упаковку (банка, склянка, ампула и т. д.) в партии подвергают внешнему осмотру для проверки состояния упаковки и маркировки. В случае обнаружения несоответствий нормативно-техническим требованиям принимают меры к их устранению.

Для проверки соответствия качества продукта требованиям нормативно-технической документации отбирают пробы из установленного числа упаковок в соответствии с приведенной здесь таблицей.

Количество упаковок в партии, шт.	Количество упаковок, из которых отбирают пробы, шт.
1	1
2 до 10	2
> 10 до 50	3
> 50 до 100	4
> 100 до 500	5
> 500 до 700	6
> 700 до 1000	7
> 1000	1%

При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ по всем показателям от удвоенного количества упаковок, отобранных от той же партии. Результаты повторных анализов являются окончательными и распространяются на всю партию.

Выбор упаковок для отбора проб проводят произвольно. Для отбора проб продуктов применяют пробоотборники, выбранные таким образом, чтобы они соответствовали физическому состоянию продукта, виду его упаковки и были изготовлены из материала, который не загрязняет продукт и не реагирует с ним. Отбор проб проводят чистыми и сухими пробоотборниками.

Пробы жидких продуктов отбирают с помощью толстостенной стеклянной трубки со всасывающим устройством. В случае необходимости применения пробоотборника из другого материала это должно быть указано в нормативно-технической документации на продукт.

Отбор проб горючих жидких продуктов проводят пробоотборником, изготовленным из неискрящего материала.

Отбор проб твердых продуктов проводят пробоотборником трубчатой формы требуемой длины, изготовленным из полимерного материала или нержавеющей стали; нижний конец пробоотборника должен быть сухим. При необходимости применяют

пробоотборники из другого материала, который должен быть указан в нормативно-технической документации на продукт.

Если жидкие продукты кристаллизуются при температуре окружающей среды, то перед отбором проб их доводят до жидкого состояния.

Ампулы с продуктом, отобранные в качестве пробы, хранят в запаянном виде и вскрывают непосредственно перед анализом.

Во время отбора проб необходимо предохранять отбираемый продукт от загрязнений (при контакте с пылящими, дымящими и другими продуктами), соблюдать меры предосторожности и требования техники безопасности, учитывая ядовитость, огне- и взрывоопасность и другие свойства продукта и используя соответствующие защитные средства.

Из отобранных упаковок отбирают *разовые* пробы из разных уровней первичной тары. Число разовых проб для твердых продуктов должно быть не менее трех (сверху, из середины и снизу). В случае жидких продуктов отбирают не менее двух разовых проб (из середины и снизу) при объеме до 5 л и не менее трех при объеме свыше 5 л (сверху, из середины и снизу).

Отобранные разовые пробы подвергают визуальному осмотру. При отклонении от требований к внешнему виду (несоответствие цвета, наличие посторонних включений или механических примесей) партию продукта считают несоответствующей нормативно-технической документации.

Разовые пробы соединяют, тщательно перемешивают и получают *единичную* пробу данной упаковки. Если масса отобранных разовых проб недостаточна для получения массы *средней* (готовой) пробы, указанной в нормативно-технической документации на продукт, количество разовых проб увеличивают.

Из соединенных и тщательно перемешанных единичных проб составляют *общую* пробу. Последнюю способом квартования или каким-либо другим способом сокращают до размеров средней (готовой) пробы, масса или объем которой должны быть предусмотрены в нормативно-технической документации на продукт.

Среднюю (готовую) пробу после перемешивания и, если необходимо, сокращения делят на две равные части — лабораторную и контрольную пробы, масса каждой из которых должна в четыре

раза превышать массу продукта, необходимую для проведения полного анализа.

Лабораторную и контрольную пробы продукта помещают в тару, обеспечивающую сохранность качества продукта в период хранения, и маркируют. Этикетка, наклеенная на тару с лабораторной или контрольной пробой, должна содержать следующие сведения: наименование предприятия-изготовителя или поставщика; номер производственной партии; наименование продукта; квалификацию продукта по действующей нормативно-технической документации; номер или вид проб; фамилию или номер пробоотборщика; массу продукта в партии.

Если продукт обладает ядовитыми, огне- и взрывоопасными свойствами, на тару с пробкой должна быть наклеена отдельная этикетка с соответствующими предупредительными надписями и условными обозначениями.

Отобранные пробы регистрируют в журнале, в который записывают все данные, имеющиеся на этикетке. Регистрацию проб ядовитых продуктов ведут в отдельном журнале.

Лабораторную пробу передают для проведения анализа. Контрольную пробу хранят в условиях, обеспечивающих сохранность качества продукта, и вскрывают непосредственно перед анализом. Срок хранения контрольной пробы — не менее 4 месяцев. Если продукты имеют гарантийный срок хранения менее указанных сроков хранения контрольных проб, то пробы хранят в течение гарантийного срока.

1.11. Определение «следов»

Вопрос об отборе пробы при определении «следов» разработан очень слабо как с теоретической, так и с практической стороны. Недостаток сведений о закономерностях распределения микропримеси в чистом веществе затрудняет применение к этим объектам теоретических положений и эмпирических правил, используемых при отборе пробы для определения макрокомпонентов. Отсутствие надежных способов получения представительной пробы может приводить к большим погрешностям и существенно снижать ценность проведенного анализа.

Опасность загрязнения препарата во время подготовки анализируемого вещества — при контакте с воздухом, посудой или аппаратурой — особенно велика на стадии отбора пробы, поскольку привнесенные на этой стадии в объект загрязнения нельзя элиминировать при помощи контрольных (холостых) проб. Все операции по отбору проб следует проводить в условиях практически возможной изоляции от лабораторного воздуха.

Представительную пробу для определения «следов» можно, по видимому, составить с помощью обычных приемов, если соответствующие операции проводить в боксах из оргстекла и других пластмасс, особенно при наличии устройств для постоянной или периодической очистки атмосферы внутри бокса.

1.12. Объекты окружающей среды

1.12.1. Воздух

Постоянно увеличивающееся загрязнение атмосферы газами и аэрозолями антропогенного происхождения и связанное с этим ухудшение здоровья населения обусловили необходимость разработки точных методов анализа воздуха на содержание в нем токсичных примесей (CO , NO_2 , NH_3 , H_2S , CS_2 , SO_2 , HF , Pb , фенол, формальдегид, ацетон, ксилол, толуол и др.). Точное определение загрязняющих веществ необходимо с целью установления предельно допустимых концентраций (ПДК), т. е. концентраций, не оказывающих прямого или косвенного вредного воздействия на человека.

Однако как бы точно и тщательно ни был выполнен анализ, полученные результаты теряют всякий смысл в случае ошибок при пробоотборе, в том числе на стадии его подготовки.

Операция пробоотбора должна быть со всей тщательностью технически подготовлена; при этом необходимо принимать во внимание многие важные факторы, среди которых следует отметить, например, формы нахождения токсичных примесей в воздухе в момент отбора пробы, физико-химические свойства улавливаемых примесей, зависимость состава применяемого поглотительного раствора и чувствительности применяемой реак-

ции от скорости отбираемого воздуха и его объема. Микропримеси вредных веществ в воздухе могут находиться в виде газов (NH_3 , O_3 , дивинил и др.), паров (преимущественно жидкости с температурой кипения (т. кип.) до $230\text{--}250^\circ\text{C}$ — ароматические и алифатические углеводороды, низшие ациклические спирты, кислоты и др.), а также твердых частиц в случае работы с легкосублимирующими веществами, т. е. твердыми продуктами с высокой летучестью (иод, нафталин, фенол).

Основная погрешность, возникающая при пробоотборе воздуха, связана с несоответствием состава пробы и состава анализируемой воздушной среды. Последняя является крайне подвижной системой, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и монотонно в зависимости от метеорологических и топографических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, атмосферное давление, влажность воздуха, рельеф местности, расстояние до источника загрязнения).

Рассмотрим результаты мониторинга атмосферного воздуха на содержание диоксида азота и суммы оксидов азота в воздухе в течение дня (27.04.92 г.) у воздухозаборной шахты одного из корпусов комплекса зданий Комитета драгоценных металлов и драгоценных камней РФ; данные получены мобильной лабораторией (специализированный автомобиль) (рис. 16).

По горизонтальной оси отложено время измерения в часах, а по вертикальной — концентрация NO_2 и NO_x , полученная путем 20-минутного усреднения; нанесена также среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК) для диоксида азота и суммы оксидов азота. Мониторинг проводили в условиях устойчивого северо-западного ветра со скоростью $4,3\text{ м/с}$, что обеспечивало проветривание территории.

Анализ приведенных на рис. 16 данных показывает, что концентрация диоксида азота и суммы оксидов азота в атмосферном воздухе с 12 до 13.30 ч уменьшалась, далее до 14 ч вновь возрастала. С 14 до 15.30 ч концентрация указанных веществ в воздухе вновь снижалась, далее до 16.20 ч повышалась, затем — новое понижение.

Результаты мониторинга указывают на то, что на обследованной территории воздух загрязняется из-за выбросов от двигателей внутреннего сгорания, что обусловлено наиболее интенсивным

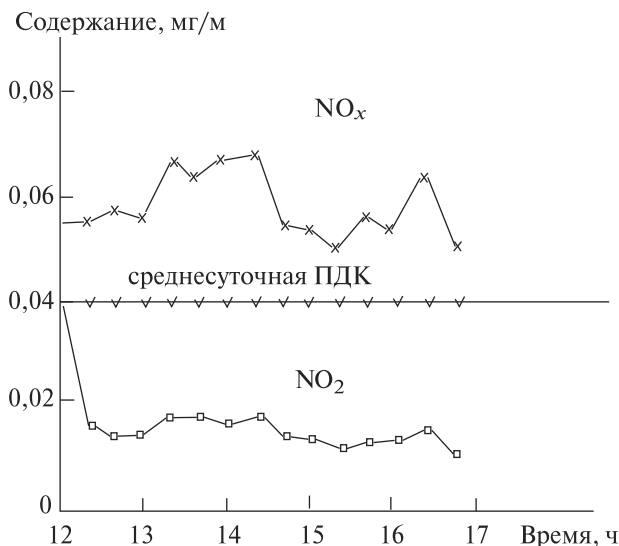


Рис. 16. Результаты мониторинга воздуха на содержание диоксида азота и суммы оксидов азота

движением автотранспорта в утренние часы, с 13.00 до 13.30 ч и с 15.30 до 16.30 ч, т. е. в начале, середине и конце рабочего дня. В промежуточные периоды времени при благоприятных метеорологических параметрах, например, как в день обследования (направление ветра 316° , северо-западный, скорость ветра 4,3 м/с, температура 4°C , относительная влажность 73,7%, атмосферное давление 751 мм рт. ст., солнечное излучение $0,005 \text{ Вт/м}^2$) происходит проветривание территории и уменьшение концентрации примесей.

При отборе пробы в течение длительного времени результаты усредняются во времени, а так называемые пики сглаживаются. При отборе пробы в течение короткого времени пики выявляются, однако для исключения случайностей требуются повторные исследования, т. е. динамический отбор проб. В изолированной от природной среды пробе, начиная с момента ее взятия, осуществляются процессы релаксации¹ по параметрам экосистемы,

¹ Релаксация — ослабление; постепенное ослабление какого-либо состояния тела после прекращения действия факторов, вызвавших это состояние.

роль которых определяются кинетическими факторами. Одни из параметров меняются быстро, другие сохраняются достаточно долго. Во всех случаях при хранении проб в стеклянных сосудах даже непродолжительное время (до анализа) наблюдается сорбция примесей на стенках сосуда. Возможно также изменение состава проб в сосудах из-за химических реакций между компонентами пробы, в которых могут принимать участие водяной пар и кислород, в результате чего появляются новые жидкие или твердые фазы. Так, например, из оксидов азота может образоваться азотная кислота, при взаимодействии SO_3 (SO_2) с влагой образуется туман серной кислоты, тетрагидрид титана во влажном воздухе дымит (TiO_2), а при контакте NH_3 и HCl дымление обязано образованию NH_4Cl .

Поэтому при отборе проб воздуха для предотвращения многочисленных погрешностей важно гарантировать неизменность давления и температуры, регулировать температуру пробы так, чтобы она не сильно отличалась от температуры окружающей среды. Существенными моментами являются также выбор места и средств отбора, продолжительность отбора, герметичность и чистота пробоотборников и тары для хранения пробы. Методы отбора проб воздуха как ручным, так и автоматическими способами регламентируются государственными и международными стандартами.

Отбор проб воздуха осуществляют в двух режимах: непрерывном и разовом. В первом случае отбор проводят без перерывов в ходе всей операции или в течение определенного времени; во втором — отбор в течение очень короткого промежутка времени. Его называют также точечным пробоотбором.

При анализе атмосферного воздуха установлено, что наиболее достоверные данные, отражающие степень его загрязнения газами и пылью, достигаются при непродолжительном отборе пробы. В этом случае фиксируются с достаточной точностью максимальные концентрации, представляющие наибольший интерес с гигиенической точки зрения. Несмотря на то что длительность отбора проб для большинства вредных веществ установлена 20–30 мин, согласно имеющимся наблюдениям, концентрация вредного вещества при такой экспозиции получается усредненной и в 3 раза ни-

же действительной максимальной, если пробы воздуха отбирать в течение 2–5 мин.

В то время как при анализе *атмосферного* воздуха стремятся отобрать как можно больший объем пробы для накопления микропримесей в количестве, достаточном для последующего точного анализа, при анализе *производственной* воздушной среды больший интерес представляет отбор малых объемов воздуха. В последнем случае отбор проводят как на рабочих местах, так и по периферии производственного помещения с учетом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ, например у аппаратуры и агрегатов в период наиболее активных химических и термических процессов, на участках транспортировки, размола и сушки сыпучих пылящих материалов, в местах отбора технологических проб и т. п.

Периодичность отбора зависит от характера технологического процесса, класса опасности и характера биологического действия производственной среды, уровня загрязнения, времени пребывания обслуживающего персонала на рабочем месте. В зависимости от класса опасности вредного вещества отбор проводят не реже одного раза в десять дней, в месяц или в квартал. *Периодичность отбора* может изменяться в зависимости от конкретных условий производства.

Для отбора проб воздуха с целью выделения из него определяемой примеси в основном используют два метода: *аспирационный* и *вакуумный*. Аспирационный метод, основанный на просасывании известного объема воздуха через поглотительную среду (жидкая поглотительная среда, твердые сорбенты, фильтрующие материалы), применяют в основном для определения (в воздухе) очень малых концентраций токсичного вещества и при оценке длительных стадий технологического процесса. Операцию осуществляют с применением систем автоматических приборов.

При непродолжительных технологических процессах в тех случаях, когда метод анализа токсичного вещества позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха, используют быстрые способы отбора проб в сосуды различной емкости (газовые пипетки, шприцы), заполнение которых осуществляют вакуумным способом.

Выбор *способа отбора* обычно определяется природой загрязнителей, наличием сопутствующих примесей и другими факторами, из которых наиболее важным является агрегатное состояние определяемых веществ. Знание агрегатного состояния вредных веществ в воздухе способствует правильному выбору поглотительной среды и уменьшению погрешности определения, связанной с пробоотбором.

Наиболее распространенный способ отбора веществ, находящихся в воздухе в газо- и парообразном состоянии, — отбор в жидкие поглотительные среды (вода, кислоты, спирты, органические растворители), в которых определяемое вещество растворяется или химически связывается поглотительной средой (хемосорбция). При этом упрощается подготовка пробы к анализу, который обычно проводят в жидкой фазе. Кроме того, правильный выбор соответствующего растворителя дает возможность провести раздельное определение веществ в процессе отбора проб. Полнота поглощения зависит от многих факторов, в том числе от конструкции поглотительных сосудов (абсорберов). Наибольшее распространение получил поглотительный сосуд Зайцева (рис. 17).

Для физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. Увеличение поверхности контакта воздуха с раствором достигается увеличением длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор (в сосудах Зайцева высота столба растворителя составляет ~ 10 см).

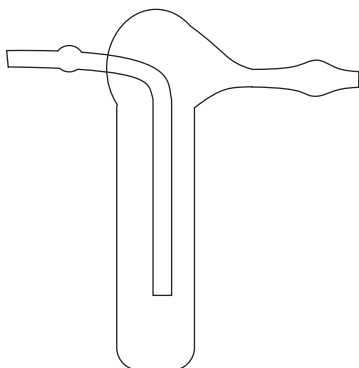


Рис. 17. Поглотительный сосуд Зайцева

Более эффективным по сравнению с растворением определяемых веществ в поглотительной среде является поглощение, основанное на их химических реакциях с поглотительной жидкостью; например, для поглощения аммиака и аминов применяют разбавленную серную кислоту, для поглощения фенола — раствор щелочи или бикарбоната натрия. В случае применения в качестве поглотительной жидкости летучих органических растворителей отбор проб проводят в охлаждаемый абсорбер; в противном случае происходит испарение жидкости и погрешность анализа заметно возрастает.

Скорость аспирации анализируемого воздуха через *жидкие поглотители* ограничена и не превышает 50 л/ч. Скорость регулируется расходомерными устройствами (реометр, ротаметр, газовые часы). С целью увеличения скорости аспирации и накопления за короткое время паров химических веществ в достаточном для их определения количестве вместо жидких поглотителей используют гранулированные сорбенты. Твердые сорбенты позволяют осуществлять избирательную сорбцию одних веществ в присутствии других; кроме того, они удобны как в работе, так и при транспортировке и хранении отобранных проб.

В качестве сорбентов применяют силикагели, молекулярные сита¹, активный уголь, пористые полимерные сорбенты и др. Все сорбенты должны обладать механической прочностью, иметь небольшое сродство к водяным парам, иметь максимальную сорбционную способность, легко десорбировать поглощенное вещество. Сорбционно-десорбционные свойства сорбента определяются как полярностью его поверхности, так и эффективным радиусом пор и их формой. Наиболее существенную роль при пробоотборе играют поры с эффективным радиусом менее 2 нм, называемые микропорами (объем проб, выраженный в см³/г сорбента, определяет его сорбционную способность). Самые эффективные сорбенты имеют общий объем пор 0,5–0,6 см³/г.

Для анализа промышленного воздуха применяют три группы твердых адсорбентов, однако все они не универсальны. К *первой группе* относятся гидрофильные неорганические материалы типа

¹ Молекулярные сита или цеолиты — пористые адсорбенты, у которых размеры пор или входов в поры близки к размерам молекул. Такие адсорбенты способны избирательно адсорбировать малые молекулы и «отсевать» большие.

силикагелей и молекулярных сит. Силикагели «работают» при адсорбции из воздуха паров полярных органических соединений, веществ с гидроксильными группами и других кислородсодержащих соединений. Молекулярные сита, или цеолиты — синтетические сорбенты со строго определенным размером пор в кристаллической решетке — адсорбируют практически все вещества, размеры молекул которых меньше, а в пределе совпадают с диаметром пор сита. Недостатком этих синтетических сорбентов является высокая сорбируемость водяных паров, которые могут вытеснять сорбированные неполярные соединения.

Во *вторую группу* сорбентов включены гидрофобные неорганические материалы — активные угли с сильно развитой пористой структурой. Они избирательно поглощают углеводороды и их производные, ароматические соединения, слабее — низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Первая и вторая группы сорбентов эффективно сорбируют вредные вещества из воздуха (на 80–100%).

К *третьей группе* относятся синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности и небольшой удельной поверхностью — пористые полимеры, например хромосорбы, порапаки, полисорбы, тенакс и др. Они подходят для условий повышенной влажности, когда применение активного угля и силикагеля становится практически невозможным.

Иногда для отбора проб воздуха используют непористые сорбенты: сульфат меди, сульфат магния, хлорид кальция и др.; некоторые из них обладают избирательной сорбцией химических веществ.

Для отбора химических веществ из воздуха используют различные конструкции сорбционных устройств (коллекторы), отличающиеся по материалу, из которого они изготовлены, форме и размерам. Для изготовления этих коллекторов используют материалы, которые не сорбируют химические вещества: нержавеющую сталь, тефлон, полированный алюминий, стекло пирекс¹; не рекомендуются поливинилхлорид, полиуретан и резина. Форма коллектора зависит от количества сорбента и метода десорбции

¹ Тугоплавкое стекло, отличающееся высокой механической прочностью и термической устойчивостью.

из сорбента поглощенных веществ. Наибольшее распространение для отбора паров веществ различной химической природы получили прямые сорбционные трубки различных размеров, изготовленные из стекла. Самыми простыми являются трубки длиной 7 см с внешним диаметром 6 мм и внутренним — 4 мм, при этом две секции с активным углем разделены полиуретановой перегородкой толщиной 2 мм (рис. 18).

Вместо угля трубка может быть заполнена силикагелем или другими сорбентами. Иногда используют комбинацию сорбентов. На сорбент с активной поверхностью (уголь, силикагель) или твердый носитель могут быть нанесены химические реагенты, взаимодействующие с поглощаемыми веществами (хемосорбция). Один из примеров хемосорбентов — *пленочные сорбенты*, представляющие собой стеклянный порошок, обработанный пленкообразующим раствором. При пропускании через трубку воздуха определяемое вещество взаимодействует с пленкой вязкого сорбирующего раствора и затем элюируется соответствующим раствором. Пленочные сорбенты используют для определения атмосферных загрязнений, содержащихся в крайне малых концентрациях.

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей и твердых частиц применяют различные фильтрующие материалы: тонковолокнистое перхлорвиниловое волокно, ацетилцеллюлозу, полистирол, стекловолокно, мембранные фильтры из нитроцеллюлозы и других полимеров, фильтры из уплотненной опрессованной ткани. Ряд фильтров импрегнируют твердыми сорбентами (в частности, тонкодисперсным активным углем) с добавлением химических реагентов; отбор проб на такие фильтры основан

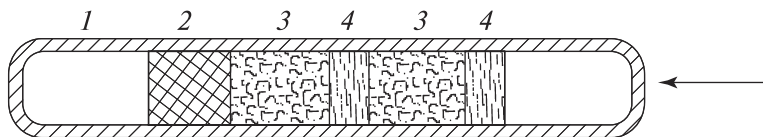


Рис. 18. Концентрационная трубка с активным углем для отбора проб воздуха и селективного поглощения загрязнений.

1 — стеклянная трубка; 2 — тампон из стекловолокна; 3 — секции с активным углем; 4 — пробки из пенополиуретана

на хемосорбции (так, для улавливания паров ртути и аэрозоля ртути применяют фильтры АФАС-Р, сорбент в которых пропитан раствором иода). Тонковолокнистая структура материала фильтра и наличие мелкоизмельченных частиц сорбента обеспечивают эффективное улавливание аэрозолей.

Способы извлечения адсорбированных веществ зависят от материала фильтра: так, ацетилцеллюлозные фильтры сжигают в смеси кислот, перхлорвиниловый фильтр растворяют в кислоте, фильтр из полистирола обрабатывают щелочью. Мембранные фильтры из нитроцеллюлозы легко минерализуются «мокрым способом» (при нагревании со смесью азотной и соляной кислот или азотной и серной кислот) или растворяются в органических растворителях (например, в метилацетате, ацетоне, метаноле). Очень часто количественная десорбция обеспечивается путем экстракции сорбента органическими растворителями (гексан, гептан, хлорбензол, диметилформамид, сероуглерод и т. д.). Иногда используют термодесорбцию, которая заключается в пропускании инертного газа через нагретую до необходимой температуры концентрационную трубку с сорбентом. Извлеченные примеси определяют общепринятыми методами: для органических соединений в основном используют газовую хроматографию, для неорганических соединений — фотометрический метод.

Для отбора проб воздуха, содержащего нестабильные и реакционноспособные соединения, его пропускают со скоростью не более 1 л/мин через охлаждаемую ловушку с большой поверхностью, например через стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным материалом (стекловата, стеклянные шарики и др.). В качестве хладоагентов используют смеси лед — вода (0°C), лед — NaCl (-16°C), твердая уголекислота — ацетон (-80°C), а также сжиженный воздух (-147°C), жидкий азот (-185°C). Поскольку при вымораживании примесей из больших объемов воздуха в ловушке одновременно конденсируются и пары воды, перед ловушкой помещают осушитель (K_2CO_3 , P_2O_5 , цеолиты), который подбирают таким образом, чтобы он задерживал влагу из воздуха и не задерживал исследуемое вещество. Отобранные пробы доставляют в лабораторию охлажденными в сосуде Дьюара и далее исследуют хроматографическим или другим методом.

1.12.2. Природные и сточные воды

В системе охраны природы и здоровья населения проблема контроля качества воды занимает особое, определяющее место. Это обусловлено, в первую очередь, многочисленными фактами интенсивного загрязнения природных водоемов и источников водозабора производственными стоками, содержащими опасные для здоровья людей соединения. Поэтому пробоотбор воды — важная стадия анализа, от которой зависит правильность аналитической оценки загрязнений воды, причем получаемые результаты ложатся в основу практических выводов. Приемы взятия проб воды должны обеспечить возможно более полное сохранение первоначального состава (представительность!) и предохранить пробу от возможных загрязнений. Погрешности, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя.

Условно воды, подлежащие анализу, можно разделить на следующие типы: подземные (ключевые и колодезные), поверхностные (ручные, озерные, болотные, морские), сточные (бытовые, атмосферные, промышленные). Все они различаются как по количеству и природе примесей, так и по своему использованию. Поэтому условия отбора их проб весьма разнообразны и регламентируются соответствующими государственными и международными стандартами. Методики пробоотбора различны для вод из открытых водоемов, грунтовых вод, сточных вод, атмосферных осадков и т. д. При отборе проб вод разных типов следует соблюдать следующие главные принципы:

- 1) проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее отбора;
- 2) отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды;
- 3) объем пробы должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

Международной организацией по стандартизации (ИСО — International Standard Organization) установлены виды отбора проб воды.

Разовый отбор. При разовом отборе пробу берут один раз вручную или автоматически в определенном месте (с поверхности воды, на определенных глубинах или со дна). Каждая проба характеризует качество воды лишь в данное время и в данном месте. Разовые пробы необходимы для исследования возможного загрязнения и определения степени загрязнения. Отбор разовых проб может быть рекомендован для оценок вод по определенным показателям, например: по концентрации растворенных газов, по содержанию остаточного хлора или растворимых сульфидов.

Однако в большинстве случаев, из-за вариации состава воды в пространстве и во времени одноразовым взятием пробы воды обойтись нельзя. В таких случаях применяют *периодический отбор проб*. Периодические пробы берут или через определенные промежутки времени, или на определенных участках течения реки, или же из различных глубин водохранилища, озера, пруда и т. д. (так называемый, зональный отбор). Обычно отбирают ряд проб для определения сезонных или дневных изменений качества воды, т. е. с интервалами времени в месяцы, сутки или часы. Нередко применяют метод отбора через каждые 1–3 ч в течение суток. Результаты анализа при периодическом отборе проб являются более правильными по сравнению с результатами разового отбора.

При *регулярном отборе* проб, осуществляемом при определенных скоростях течения, пробы содержат все компоненты, присутствующие в период отбора, но не дают информации о вариации концентраций определенных веществ в период отбора проб. Регулярные пробы, взятые при изменяющихся скоростях течения, характеризуют основной набор показателей качества воды. Если варьируют и течение и состав, то пробы, пропорциональные течению, могут характеризовать изменения, которые нельзя наблюдать, используя разовые пробы. Следовательно, это наиболее точный метод отбора проб текущей воды в случае значительной вариации скорости течения и концентрации исследуемых загрязнителей.

Используя вышеперечисленные виды отбора проб, можно получать простые или смешанные пробы. *Простая проба* характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Ее получают однократным отбором требуемого количества воды.

В целях снижения затрат и продолжительности анализа используют *смешанную пробу*, которая характеризует средний состав воды исследуемого объекта или средний состав за определенный промежуток времени или, наконец, средний состав с учетом как места, так и времени. Ее получают смешением простых проб, взятых одновременно в различных местах (усреднение по объему) или в одном и том же месте через определенные промежутки (усреднение по времени).

При проведении массовых анализов различают среднесменную, среднесуточную и среднепропорциональную смешанные пробы. Среднесменную и среднесуточную пробы готовят путем смешения равных по объему проб, отобранных через равные промежутки времени. Однако этот простой способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого объекта равноценны или если в месте отбора проб имеется постоянный расход воды. Если же это не так, то готовят среднепропорциональную пробу из различных объемов проб, пропорциональных величине расхода, взятых через равные интервалы времени, или из равных объемов проб, взятых через различные интервалы времени таким образом, чтобы их объем или число соответствовали местным колебаниям или изменениям расхода. Средняя проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельно взятыми составляющими ее пробами. Наилучший результат можно получить, применяя автоматический непрерывный отбор проб.

Смешанную пробу нельзя составлять в случае, если состав воды изменяется во времени, что может иметь следствием, например, взаимодействие между отдельными составляющими пробы или изменение их физического состояния и т. д. Поэтому отбирать смешанную пробу за период больше одних суток не рекомендуется. В противном случае необходимо прибегать к консервации пробы (см. ниже).

Место для отбора проб воды выбирают в соответствии с целями анализа и на основании исследования местности с учетом всех обстоятельств, которые могут оказать влияние на состав взятой пробы. При отборе проб *вод морей и океанов* выбор места отбора должен проводиться с учетом приливных течений. Влияние ветра, плотности воды, состояние дна, удаленности от берега и судоходства может в значительной мере повлиять на пробу и

вызвать изменения в ее качестве на данном участке отбора проб. Кроме того, следует учитывать влияние любых местных осадков, стоков или выбросов в месте отбора проб.

При отборе проб *поверхностных и подземных вод* необходимо тщательное обследование окружающей местности. Особенно внимательно должны быть обследованы притоки реки и источники загрязнения в ее бассейне, находящиеся выше места взятия пробы. Усредненную пробу протекающей воды берут в местах наиболее сильного течения, лучше в фарватере течения. Не рекомендуется отбор проб стоячей воды перед плотинами, в изгибах, глухих рукавах и т. д. Пробу берут под поверхностью воды, лучше в верхней трети общей глубины (обычно на глубине 20–30 см от поверхности). Пробы отбирают одновременно или серийно (периодически), простые или смешанные.

Стоячие воды (водохранилища, озера, пруды) неоднородны по составу в различных местах, поэтому пробы отбирают из различных мест и с разных глубин. Пробоотбор следует проводить таким образом, чтобы как можно меньше взмучивать осадки. Природные воды всегда содержат тонкие суспензии твердых веществ, которые могут привнести определяемый компонент дополнительно к его содержанию в природном объекте. Поэтому раствор пробы, как правило, фильтруют через пластиковые мембранные фильтры: вещество, проходящее через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, принято считать растворимым. Брать из водохранилища *среднюю пробу*, т. е. получать ее смешением пропорциональных порций воды, взятых из различных мест, не рекомендуется. Вследствие значительного различия качества воды из разных мест компоненты проб могут вступить во взаимодействие, что может совершенно исказить истинную картину.

Из родников, колодцев, скважин и дренажей пробу берут под поверхностью воды. Отбор проб из колодцев лучше проводить в летнее время при сухой погоде, когда расход воды и ее обмен максимальны.

Для определения среднего состава *дождевой воды* пробоотбор производят в течение всего времени, пока идет дождь. Если же требуется определить качество чистой дождевой воды, ее собирают спустя несколько минут после начала дождя.

Пробы *снежного покрова* отбирают из мест, где он лежит наиболее толстым слоем.

При отборе проб *льда* ледяной массив предварительно очищают со всех сторон, после чего оттаивают.

Сточные воды отличаются непостоянным составом, зависящим от хода производственных процессов. Поэтому место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного ознакомления с технологией производства, потреблением воды, расположением производственных цехов, технологической схемой канализации. Пробу отбирают в турбулентных, хорошо перемешанных потоках на прямолинейных участках водоотводящих устройств (вне зон действия подпора). Для определения взвешенных веществ отбор проб проводят только после перемешивания потока, а если это невозможно, то отбирают серию проб в нескольких местах по всему сечению потока и составляют среднюю или среднепропорциональную пробу. Если сточные воды отводятся в водный объект, то пробы отбирают у их выпуска в водоем.

Частота отбора проб сточных вод определяется целью исследования. Срок отбора проб должен быть установлен с учетом реального расхода и состава сточных вод данного производства. На время возникновения необычных условий (ремонт и запуск очистных сооружений, аварийные ситуации и т. п.) частоту отбора увеличивают.

Пробы *питьевой воды* отбирают перед поступлением в распределительную сеть, а также в самой сети после спуска воды в течение не менее 15 мин при полностью открытом кране. Если требуется определить содержание различных веществ (медь, свинец и др.), пробу берут сразу же после открытия крана; тогда в пробу поступает та часть воды, которая долго оставалась в трубопроводе (например, в течение ночи). Частота отбора проб питьевой воды зависит от природы и чистоты ее источника: на водопроводах с поверхностным источником водоснабжения отбор проб проводят либо один раз в неделю, либо ежедневно в зависимости от численности населения (чем больше численность населения, тем чаще пробоотбор); на водопроводах с подземным источником частота отбора проб колеблется от одного раза в ме-

сяц до одного раза в неделю, что опять же зависит от численности населения.

Количество пробы, которое необходимо отобрать для анализа, зависит от числа определяемых компонентов. Для неполного анализа, при котором определяют только несколько компонентов (или отдельные показатели: соответствие гигиеническим нормам, некоторые контрольные определения и т. д.), достаточно отобрать 1 л воды. Для более подробного анализа следует брать 2 л; для полного анализа или для определения компонентов, которых очень мало в воде, требуется еще больший объем пробы (до 10 л).

Приспособления для отбора проб. Устройства для отбора проб воды, содержащей взвешенные вещества, называются батометрами. Они различны по конструкции, начиная от обычной молочной бутылки и кончая специальными автоматическими пробоотборниками, емкости и габаритам (вместимость 1–4 л, масса 2,5–30 кг).

Тип пробоотборника выбирается в каждом конкретном случае в зависимости от предъявляемых требований и местных условий. Так, например, морской батометр предназначен для отбора проб воды с различных глубин с одновременным измерением температуры исследуемого слоя. Из слишком мелкого водоема или недоступного для отбора места пробу откачивают насосом с ручным приводом или мотором. Главное требование к пробоотборным устройствам – они должны обеспечивать сохранение химического состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности при отборе пробы (попадание механических примесей, недостаточное опорожнение в пробоотборнике), а также исключать загрязнения за счет коррозии и сорбции на стенках пробоотборного устройства. В процессе отбора проб, легко подвергающихся изменениям, например содержащих растворенные газы, «заakisное» железо и т. п., необходимо избегать перемешивания опробуемой воды с воздухом.

В качестве пробоотборных сосудов используют химически стойкие к исследуемой воде стеклянные, фарфоровые и пластмассовые сосуды (бутылки различных форм) с притертыми или завинчивающимися пробками (герметичная укупорка). Выбор материала сосуда зависит от природы определяемых примесей. Так, например, питьевую воду можно отбирать как в стеклянные, так и в полиэтиленовые сосуды, если они разрешены для контакта

с водой; пробы, предназначенные для анализа на содержание органических веществ, отбирают только в стеклянные сосуды с притертыми пробками. Вместимость сосудов должна обеспечивать определение всех запланированных компонентов.

Основным правилом при взятии проб воды является чистота сосуда и пробки. Стеклоянную посуду моют и обезжиривают хромовой смесью, тщательно отмывают от кислоты и пропаривают водяным паром. Полиэтиленовую посуду ополаскивают ацетоном, соляной кислотой (1:1), несколько раз водопроводной, а затем дистиллированной водой. Вымытую посуду высушивают, а перед взятием пробы несколько раз ополаскивают водой, подлежащей отбору. Пробки, в зависимости от природы материала, очищают различными способами: корковые пробки кипятят в дистиллированной воде, резиновые — в 5%-ном растворе соляной кислоты (20–30 мин), а затем в 20%-ном растворе едкого натра, после чего их тщательно промывают дистиллированной водой и хранят в стеклянных банках с крышками.

Посуда, в которую производят отбор проб, должна быть пронумерована способом, исключающим возможность нарушения маркировки. К каждой пробе составляется сопроводительный документ, в котором должно быть указано: а) номер бутылки (тары); б) наименование вида вод; в) место отбора пробы; г) дата и время отбора пробы; д) способ отбора пробы (тип пробоотборника, приспособления); е) вид пробы (простая, смешанная); ж) периодичность отбора пробы; з) сведения о консервировании пробы и обеспечения ее сохранности; и) должность, фамилия и подпись ответственного лица и специально уполномоченного представителя водопользователя, участвующих в отборе проб и их подготовке.

Для доставки проб в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

Вода должна быть подвергнута анализу в день отбора. Принципиально следует избегать какого бы то ни было хранения проб воды. Поскольку для большей части типов вод характерен непостоянный состав, то в период времени между отбором пробы и анализом определяемые вещества могут измениться в различной степени. Очень быстро изменяются температура воды

и pH. Газы, содержащиеся в воде, например кислород, диоксид углерода, сероводород или хлор, могут улетучиться из пробы (или появиться в ней: O_2 , CO_2). Эти и подобные им вещества надо определять на месте отбора проб. Изменение величины pH, содержания карбонатов, свободного CO_2 и т. п. может вызвать изменение свойств других компонентов, содержащихся в пробе. Некоторые из них могут выделиться в виде осадка или, наоборот, из нерастворимой формы перейти в раствор. Особенно это относится к солям железа, марганца, кальция.

В пробе могут протекать различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Эти процессы протекают в отобранной пробе иначе, чем в первоначальной среде, и ведут к окислению или восстановлению некоторых компонентов пробы: нитраты восстанавливаются до нитритов или, наоборот, происходит окисление сульфидов, сульфитов, железа (II), цианидов и т. д. Изменяются органолептические свойства воды (запах, вкус, цвет, мутность). Некоторые растворенные металлы (Fe, Cu, Cd, Al, Mn, Cr, Zn), фосфаты, ряд органических соединений и другие компоненты могут адсорбироваться на стенках бутылки или выщелачиваться из стекла или пластмассы бутылки (B, Si, Na, K, различные ионы, адсорбированные полиэтиленом при предшествующем использовании бутылки). Полимеризованные вещества могут деполимеризовываться и, наоборот, простые соединения могут полимеризовываться. Продолжительность рассмотренных процессов зависит от химической и биологической природы пробы, температуры, времени нахождения пробы на свету, материала посуды, промежутка времени между отбором проб и их анализом, условий транспортирования и приводит к несоответствию результатов анализа с реальными концентрациями компонентов в свежееотобранной пробе. Поэтому следует принимать все меры для того, чтобы сократить время между отбором пробы и анализом. Последний должен быть проведен не позднее, чем через 12 ч после отбора пробы. Если же по каким-либо причинам сделать это невозможно, то для продления срока сохранности воды в том состоянии, в котором она находилась в момент взятия пробы, пробу консервируют. Консервация пробы заключается в добавлении консервирующих веществ в отобранную пробу. Задача консервации и хранения проб очень

сложна. Не все компоненты вод могут быть законсервированы: нельзя консервировать остаточные озон и хлор, pH, вкус, запах, цветность, мутность, общую жесткость, сухой остаток, фтор, хлориды, сульфаты, бораты, нитраты, фториды, ксантогенаты, взвешенные вещества, грубодисперсные примеси, жирные кислоты, сахара и т. д. Поскольку универсального консервирующего вещества не существует, то определяемые в пробе вещества не могут быть законсервированы одним и тем же способом: в этом случае пробы отбирают в отдельные бутылки и проводят соответствующую для каждого из определений консервацию. Так, например, для определения сульфидов, сульфитов, диоксида углерода пробы отбирают в отдельные бутылки для каждого из этих определений. Консервирующее вещество может оказать мешающее действие, особенно при наличии в пробе нерастворимых веществ, что особенно характерно для сточных вод.

В качестве консервантов применяют широкий круг различных веществ, выбор которых определяется природой определяемых компонентов. Так, например, Al, As, Cu и Sb консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты; Fe (общее содержание), Be, Mo, Se, U, Cd, Co, Sr, Mn, Ni, Hg, Pb, Ag, Cr (общий) — добавлением концентрированной азотной кислоты; аммиак и ионы аммония — добавлением серной кислоты; цианиды и фенолы — добавлением NaOH или KOH; сульфаты — добавлением NaOH и глицерина; нефтепродукты, нитриты, фосфаты — добавлением хлороформа. Количество консерванта составляет 3 мл/л пробы.

Хранить пробы лучше всего в сосудах из боросиликатного стекла, полиэтилена высокой плотности или полипропилена при pH 2. В этих условиях уменьшается хемосорбция ионов следов металлов на поверхностях, предотвращается гидролиз и осаждение катионов.

Однако применение консервирующих средств не предохраняет полностью определяемое вещество от изменения. Целью консервации является лишь сохранение соответствующего компонента без изменений на период между отбором пробы и анализом. Поэтому и консервированные пробы следует анализировать на следующий день, но не позднее чем через 3 сут с момента отбора. Хранение проб в течение длительного времени возможно только

для определения ограниченного числа параметров. О длительности хранения воды делается отметка в протоколе анализа.

Вообще установить единые требования к хранению проб невозможно. Сроки хранения, материал сосуда и другие условия зависят не только от определяемых компонентов, но также от природы пробы и аналитических методов, которые будут применяться. Обычно пробы поверхностных и подземных вод более стабильны при хранении, чем сточные воды.

В качестве метода консервирования вод широко используются глубокое охлаждение или замораживание на неопределенный период. Этот метод особенно эффективен, если его применять сразу же после отбора проб. Но долго хранить охлажденные пробы нельзя. В стеклянных сосудах пробы не замораживают.

1.12.3. Почвы

Почва является основным средством производства в сельском и лесном хозяйствах. Плодородие почв — важнейший и незаменимый источник пищевых ресурсов для человека, главное природное богатство, от которого зависит наша жизнь. Однако в результате хозяйственной деятельности человека в почве накапливаются загрязнения, оседающие из атмосферы, сбрасываемые вместе со сточными водами при выпуске их на грунт, а также твердые отходы. К числу таких загрязнений относятся тяжелые металлы, радионуклиды, нефтепродукты, ил очистных сооружений, ядохимикаты и минеральные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве. Все эти вредные химические вещества поступают в организм человека вместе с продуктами питания растительного происхождения и в значительной степени влияют на его здоровье.

Для определения характера и уровня такого влияния и принятия соответствующих мер для его снижения или устранения необходим строгий аналитический контроль за содержанием вредных веществ в почвах (а также в растениях, выращенных на них), первой стадией которого является отбор проб для анализа. Отбор проб проводят в соответствии со стандартами, учитывающими структуру почвы, неоднородность почвопокрова, рельеф местности и местный климат, а также особенности загрязняющих веществ или организмов. Его проводят на пробных

площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды (пробная площадка — часть исследуемой территории, характеризующаяся сходными условиями). При общем загрязнении почв пробные площадки намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты (при локальном загрязнении почв для определения пробных площадок применяют систему концентрических окружностей, расположенных на дифференцированных расстояниях от источника загрязнения, указывая номера окружностей и азимут места отбора проб.

В зависимости от цели исследования размер пробной площадки, количество и вид пробы различны. Обычно отбор проб проводят с одной либо двух-трех площадок размером 25 м² каждая. С каждой площадки отбирают по пять точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Поскольку почвы состоят из трех разных слоев, называемых *горизонтами*, отличающихся по концентрации определяемых веществ, отбор проводят на разных глубинах (0–20 см, 20–40 см, 40–60 см) в зависимости от поставленной цели (определение степени загрязнения поверхностного слоя, миграции химического вещества по профилю почвы и др.). Объединенная проба, состоящая из смеси не менее двух точечных проб, отобранных с разных слоев должна иметь массу не менее 1 кг. Объединенную пробу готовят методом квартования. Если обследуемое поле (участок) расположено на различных элементах рельефа (плато, склон, подножье склона), то объединенная проба почвы отбирается с каждого элемента рельефа.

Инструментом при пробоотборе почв является почвенный бур, сделанный путем приварки куска металла в виде буквы «Т» к плотничьему буру. Его можно использовать для отбора проб с глубины до 2 м. Можно применять и мощные перфораторы и работать до глубины 10 м. Если пробу отбирают на глубину пахотного слоя (20–25 см), то отбор проводят лопатой.

Отобранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале с указанием порядкового номера, места, горизонта и глубины взятия пробы, рельефа местности, типа почвы, целевого назначения территории, вида загрязнения, даты отбора. Эти же данные должны быть указаны и на этикетке, прилагаемой к пробе с указанием фамилии отборщика.

Упаковку, транспортировку и хранение проб осуществляют в зависимости от цели и метода анализа в емкостях из химически нейтрального материала (полотняный мешок, полиэтиленовый пакет). Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих химических веществ, помещают в стеклянные банки с притертыми пробками. Если пробу анализируют на наличие патогенных организмов и вирусов, то упаковку, транспортировку и хранение проводят в стерильных емкостях, защищая пробы от действия света.

Анализ проб допускается в течение 1–2 сут при условии, что температура их хранения не превышает 4°C. Однако для биологического обследования, а также для установления наличия метаболизирующих химических веществ пробы анализируют в течение 5 ч после взятия. Но лучше проводить анализ немедленно.

1.12.4. Растения

Пробы растений отбирают на тех же участках, что и пробы почвы, перед уборкой урожая отдельно основную и побочную продукцию. Для получения объединенной пробы растений массой 0,5–1,0 кг натуральной влажности рекомендуется отбирать не менее 8–10 точечных проб. Последние отбирают с пробных площадок с типичным состоянием растений, закладываемых по маршруту отбора проб почвы. В зависимости от вида сельскохозяйственных культур размер пробных площадок может быть 1 × 1 м (культура сплошного сева) или 1 × 2 м (пропашные культуры).

В полевых условиях наземную часть растений срезают острым ножом или ножницами на высоте 3–5 см над поверхностью почвы, укладывают в полиэтиленовую пленку или крафтбумагу, вкладывают этикетку установленного образца. Разделение срезанных растений на основную и побочную продукцию проводят в лаборатории.

При отборе проб корнеплодов, клубнеплодов и картофеля их следует укладывать для транспортировки отдельно от ботвы. Отбор проб сельскохозяйственных культур, а также травы и зеленой массы этих культур проводят по соответствующим стандартным

методикам. Образцы растений часто измельчают в молотковой дробилке или шаровой мельнице.

Пробоотбор растительных материалов — несколько необычная проблема, поскольку возможны загрязнения почвой, которая содержит более высокие концентрации многих элементов, чем растущие на ней растения. Для истинного определения содержания тех либо иных элементов в ткани растений почву необходимо удалить промыванием водой, однако при этом существует опасность выщелачивания растительных элементов.

Анализ пищевых продуктов и биологических материалов обычно проводят без измельчения. Но если оно все же необходимо, то их охлаждают до температуры сухого льда или жидкого азота; при этом образцы становятся хрупкими и легко превращаются в порошок. Измельчение часто проводят в ступках из фарфора, корунда, карбида бора или агата; при этом возможность загрязнения пробы или потери определяемого вещества из-за сорбции на стенках почти полностью исключаются.

1.12.5. Пыли

Бытовую пыль, состоящую из волокон ковров, постели, одежды, волос и т. п., отбирают фильтрованием. Перед определением компонентов пыль просеивают для удаления крупных составляющих, в частности волос и волокон пуха. Остаток дробят, после чего разлагают смесью азотной и хлорной кислот.

Для анализа *транспортной пыли* (синтетическая резина из шин, пыль тормозных прокладок, продукты износа полотна дороги, стройматериалы, почва, тяжелые масла и др.) пробоотбор лучше всего проводить с помощью щетки с жестким волосом и совка для мусора. Но так как последние стираются при отборе проб и загрязняют пробу, оборудование должно быть изготовлено из пластмассовых материалов, не содержащих тяжелых металлов. Неорганические частицы после обработки кислотами отделяют центрифугированием или фильтрованием и анализируют обычно методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭМА — ИСП).

Пробоотбор *индустриальной пыли*, весьма разнообразной по составу, проводят как для взвесей в воздухе, пробу переводят в раствор известными методами (см. ниже).

1.12.6. Бытовые и промышленные отходы

К этим отходам относят бумагу, ткани, металлические предметы и т. д. Из-за неоднородности состава провести эффективный пробоотбор очень трудно, особенно если токсичные компоненты локализованы в ограниченном объеме. После отделения явно неоднородных материалов сухой остаток размалывают в больших ударных дробилках. Измельченные пробы переводят в раствор обработкой кислотами или их смесями, отфильтровывают от суспендированных в растворе пластмасс (полиэтилен, поливинилхлорид и др.), устойчивых к действию кислот, после чего анализируют методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭМС — ИСП).

ПРОБОПОДГОТОВКА

2.1. Методы вскрытия проб.

Общие сведения

Среди методов аналитического контроля состава материалов ведущее место занимают инструментальные методы (электрохимические, спектроскопические, ядерные) и в большинстве из них измерение аналитического сигнала происходит лишь на заключительной стадии анализа, хотя последний включает наряду с этой стадией также предварительную химическую подготовку проб (ПХПП), а именно вскрытие пробы (т. е. ее разложение), разделение и концентрирование определяемых элементов. Стадия ПХПП — одна из наиболее трудных, длительных и ответственных стадий всего анализа в целом. Во многих случаях ПХПП вносит вклад в контрольный опыт и лимитирует эффективность использования инструментальных методов анализа как в отношении достижения низких пределов определения примесей в веществах высокой чистоты прямыми методами анализа с помощью высокочувствительной измерительной техники, так и в отношении производительности этих методов, поскольку высокая производительность приборов может быть реализована только при условии малых затрат времени на ПХПП. Поэтому ПХПП является важной стадией многих методов аналитического контроля и постоянно совершенствуется в направлении использования как новых технических решений при оформлении традиционных методов пробоподготовки, так и наложения внешних физических полей для интенсификации характерных для нее процессов. Основными приемами интенсификации процессов вскрытия проб являются использование высокоагрессивных агентов и сред, работа при повышенных температурах и давлениях, воздействие ультразвука, магнитного, электромагнитного и электрического полей (в том числе СВЧ, электронами, УФ и вакуумным УФ излучением, γ -квантами, рентгеновскими лучами, искрового или дугового разряда, лазерного излучения, плазменной деструкции и др.).

Вскрытие проб анализируемого материала основано на разрушении его структуры в результате реакций взаимодействия входящих в него компонентов с введенными реагентами. В зависимости от состава, строения кристаллической решетки, плотности упаковок атомов в молекулах и других свойств подвергаемые вскрытию материалы различно относятся к реагентам, применяемым для вскрытия. Процесс вскрытия может выполняться при температуре окружающей среды и нормальном давлении, но чаще всего его проводят при нагревании, а иногда и повышенном давлении. В большинстве случаев вскрытие (разложение) пробы сводится к переводению ее в раствор. Получение раствора анализируемого объекта необходимо для последующего количественного определения элементов не только химическими и физико-химическими методами анализа, но и в ряде случаев и такими физическими методами, как атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с атомизацией в пламени, эмиссионный спектральный анализ с использованием плазматронов (ИСП) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Подготовка к РФА и изготовление образцов сравнения при анализе литых металлических проб сплавов редких металлов связаны с серьезными трудностями, так как некоторые сплавы легко окисляются с поверхности и плохо поддаются механической обработке. При переводе определяемого элемента в раствор значительно проще решается проблема градуировки для сложных по химическому составу проб. Это особенно важно в случаях мелких серий проб переменного состава, что характерно при контроле производства редких металлов и полупроводников. В РФА в этих случаях удастся исключить погрешности, связанные с влиянием на результаты анализа структуры вещества пробы и неравномерного распределения в ней элементов.

Методов перевода проб анализируемых материалов в раствор очень много. Выбор метода зависит как от химико-аналитических свойств самого материала и применяемых для этого реагентов, так и от последующего хода анализа. В свою очередь от метода вскрытия зависит экономическая эффективность аналитических работ — стоимость и качество анализа.

Наряду с обязательным требованием к методам перевода проб в раствор — полноты их вскрытия без потерь определяемых

элементов — весьма важным является и соблюдение требований, предъявляемых к анализируемым растворам: ограниченный солевой состав, использование неагрессивных сред и т. п. Так, например, в методах ААС и ИСП концентрация солей в растворе пробы обычно не должна превышать 5–10 мг/мл, а концентрация соляной, серной и азотной кислот быть более 1 М, что связано с коррозией аппаратуры при высокой кислотности. Однако эти требования часто трудно выполнить непосредственно при вскрытии, нужны дополнительные физико-химические операции.

Правильно выбранные условия разложения пробы анализируемого материала позволяют не только перевести определяемый компонент в раствор, но и отделить его от мешающих элементов. Это происходит в тех случаях, когда в результате вскрытия определяемый и мешающие элементы оказываются в разных фазах. В то же время неудачный выбор способа разложения может привести к неполному вскрытию и переводению в раствор исследуемого материала или загрязнению его избыточным количеством солей, примесями, содержащимися в применяемых реагентах или в материале используемой для разложения посуды (стаканы, колбы, тигли и т. п.). При разработке методики вскрытия должны быть учтены возможные реакции образования летучих соединений определяемых компонентов в процессе нагревания пробы или их соосаждения в ходе дальнейшего анализа, если допустить образование больших объемистых осадков и т. п. В результате протекания указанных процессов определяемые компоненты частично или полностью теряются.

Так, например, при определении в чугунах или сталях серы по методу выделения ее в виде H_2S (для последующего иодометрического определения сульфид-иона или осаждения его солями цинка, кадмия, ртути или серебра) для растворения пробы могут применяться лишь соляная или серная кислоты, обеспечивающие образование сероводорода; применение азотной кислоты недопустимо вследствие ее способности окислять сульфид-ион до элементной серы. Напротив, при определении той же серы в виде осадка BaSO_4 для растворения сплава может применяться только азотная кислота или царская водка, и ни в коем случае одна лишь соляная кислота.

При определении в указанных сплавах фосфора в свою очередь недопустимо применение одной соляной или серной кислот вследствие возможной потери части фосфора в виде летучего фосфина PH_3 ; в этом случае применяется растворение пробы в азотной кислоте (или в смеси ее с соляной кислотой) для окисления фосфора в фосфорную кислоту (ион PO_4^{3-}).

Перечисление всех известных способов разложения проб анализируемых материалов, часто специфических для того либо иного конкретного случая (объекта), — задача чрезвычайно большая. Поэтому целью данного раздела является ознакомление лишь с общими принципами выбора методов и реагентов для разложения объектов (сырья, полупродуктов и готовой продукции), применяемых химическими лабораториями металлургических заводов и научно-исследовательских институтов в их повседневной работе по осуществлению контроля за химическим составом многообразных материалов, потребляемых и производимых заводами черной и цветной металлургии.

2.2. Разложение анализируемой пробы

Целью разложения пробы материала для последующего анализа является перевод ее в состояние (преимущественно в раствор), обеспечивающее количественное определение соответствующих компонентов. Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот, солей и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил в отношении выбора способа разложения не существует, так как в каждом конкретном случае способ вскрытия определяется рядом соображений, главнейшим из которых является *полнота* вскрытие анализируемого образца.

Можно, однако, считать, что непосредственное растворение в кислоте (или в смеси кислот) является чаще всего (за исключением специальных случаев) наиболее быстрым способом разложения, приводящим к получению наиболее чистого (в отношении посторонних веществ, которые могут быть введены из плавня и

тигля) раствора, что облегчает дальнейший его анализ; практически все кислоты легко поддаются очистке простым методом — дистилляцией или перегонкой. При кислотном разложении проб существенно легче, чем, например, при сплавлении, подобрать солевой состав раствора, обеспечивающий нормальную работу распылителя любой системы при прямом анализе переведенной в раствор пробы методами пламенной и плазменной спектроскопии. Поэтому к растворению в кислотах следует прибегать и в тех случаях, когда оно при такой обработке лишь часть пробы переходит в раствор, ибо последующее разложение нерастворимого в кислоте остатка можно будет при этом осуществить легче и с меньшим количеством дополнительных реагентов (путем сплавления). Практически очень часто комбинируют обработку кислотами со сплавлением.

Прежде чем приступить непосредственно к разложению, часто бывает необходимым получить *воздушно-сухую* пробу анализируемого образца. Поэтому пробы многих руд перед вскрытием предварительно высушивают для удаления гигроскопической влаги. К высушиванию прибегают при необходимости произвести анализ сухого вещества или учесть содержание влаги при расчете результатов анализа влажного материала. Высушивание (до постоянной массы) проводят в электрическом сушильном шкафу при $105 - 120^{\circ}\text{C}$, помещая тонко истертый высушиваемый материал в стаканчик для взвешивания — бюкс.

В пробах многих руд могут содержаться различные органические примеси, попадающие в них из месторождения (например, примеси болотных руд). Эти примеси при растворении навески руды образуют различные углеводороды или нерастворимый серовато-черный остаток, что вредно влияет на результаты определения некоторых составных частей (компонентов) руды, если методы их определения основаны на окислительно-восстановительных процессах (например, титриметрическое определение железа перманганатометрическим методом). Поэтому пробу руды перед вскрытием подвергают обжигу для разрушения органических примесей. Обжиг проводят в фарфоровом тигле в течение 15–20 мин, используя пламя горелки или помещая тигель в электрическую тигельную печь. Следует иметь в виду, что при обжиге руды некоторые ее компоненты улетучива-

ются (вода, сера, уголекислота, мышьяк, сурьма, ртуть и т. п.) или изменяют свой состав (например, оксид железа(II) переходит в оксид железа(III)). Поэтому в случаях, когда указанные составные части должны быть определены в той же навеске пробы, обжиг руды недопустим.

2.3. «Мокрые» способы разложения

Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб могут быть растворы индивидуальных минеральных (HCl , HBr , HI , HF , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) и органических (CH_3COOH , щавелевая, винная, реже трихлоруксусная, лимонная, муравьиная и др.) кислот, а также их различные смеси: HCl ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$) + H_2O_2 , $\text{HCl} + \text{HF}$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$, $\text{HNO}_3 + \text{конц. HCl}$ (1:3) — царская водка; конц. $\text{HNO}_3 + \text{конц. HCl}$ (3:1) — «лефтортова», или обратная царская, водка, $\text{HNO}_3\text{H}_2\text{SO}_4 +$ разные органические кислоты и др. Реже в качестве реагентов используют растворы солей и оснований (щелочей).

Выбор растворителя обуславливается целью анализа — определением матричных элементов или примесного состава — и способом измерения определяемого элемента. При определении содержания матричных элементов (анализ минерального сырья, сплавов, лигатур, полупроводниковых соединений различных типов, солей и оксидов) выбирают такой состав растворителя, в котором полностью и без потерь растворяются и находятся в растворенном состоянии все компоненты пробы или удастся провести разделение определяемых и сопутствующих им элементов.

При выборе кислоты учитываются ее физические и химические свойства, которые могут влиять на конечный ход анализа и служить источником систематических помех. Так, при использовании методов ААС и АЭСИП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционной плазмой) важны такие параметры кислоты как вязкость, плотность, поверхностное натяжение раствора. По своему действию на аналитический сигнал кислоты располага-

ются в ряд: $\text{HClO}_4 < \text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$, где хлорная кислота практически не влияет на величину сигнала, а в присутствии анионов других кислот сигнал уменьшается.

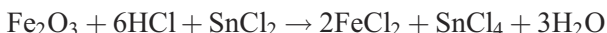
2.3.1. Обработка минеральными кислотами

Минеральные кислоты, используемые для перевода анализируемой пробы в раствор, разделяют на две основные группы.

- 1) Кислоты, не оказывающие окислительного действия (HCl , разбавленные H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4). Этими кислотами, иногда в присутствии восстановителя, разлагают вещества, способные восстанавливаться. Например, минерал *пирролюзит* MnO_2 переводят в раствор действием концентрированной HCl :



Железные руды растворяют соляной кислотой в присутствии хлорида олова(II):



Концентрированная соляная кислота — отличный растворитель для оксидов многих металлов, а также для металлов, окисляющихся легче водорода. Последние, являясь сильными восстановителями, окисляются ионами водорода кислоты с выделением свободного водорода. Так растворяются щелочноземельные металлы, Zn, Be, Al, Sn, Ti, Ce, Th, U, Cr, Fe, Co. Аналогично соляной кислоте ведут себя разбавленные серная и хлорная кислоты.

- 2) Кислоты, действующие как сильные окислители (HNO_3 , концентрированная H_2SO_4 , горячая концентрированная HClO_4). Этими кислотами разлагаются вещества, способные окисляться. К их числу относятся Ag, As, Bi, B, Cd, Cu, Ga, In, Ge, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Te, Tl, V. Минералы группы сульфидов, арсенидов, фосфатов и др. разлагаются при действии концентрированной HNO_3 (одной или с добавлением брома). Горячая концентрированная азотная кислота растворяет все металлы за исключением Al и Cr (пассивность последних объясняется образованием оксидной пленки на поверхности).

При действии концентрированной HNO_3 на Sn, W и Sb образуются малорастворимые кислоты, что позволяет отделить эти металлы фильтрованием сразу же после растворения сплавов.

Эффективность воздействия горячей концентрированной серной кислоты отчасти обусловлена ее высокой температурой кипения ($\sim 340^\circ\text{C}$). Многие вещества при этом быстро разлагаются и окисляются, поэтому она служит для удаления органических соединений из анализируемого образца. Большинство металлов и многие сплавы, в частности сплавы олова, сурьмы, свинца, ферротитан, разлагаются под действием горячей серной кислоты. Если при такой обработке добавить еще сульфат щелочного металла, то температура кипения серной кислоты повышается и этим ускоряют растворение. Этот прием используют для растворения нитридов Al, B, Cr, Mo, Ni, Nb, Ta, Ti, W, V, Zr в присутствии катализатора (сульфат меди, селен).

Концентрированная хлорная кислота при температуре кипения ее азеотропной смеси с водой ($\sim 200^\circ\text{C}$) — очень энергичный окислитель, разрушающий ряд сплавов железа и нержавеющие стали, не разлагаемые другими минеральными кислотами (при работе с хлорной кислотой следует соблюдать осторожность, поскольку она может взрываться, особенно при контакте с органическими или легко окисляющимися неорганическими веществами).

Применяют также смеси кислот (HCl или H_2SO_4) с окислителями, например бромом (для растворения In, Sb). Серная кислота с добавкой кристаллического перманганата калия KMnO_4 энергично растворяет киноварь (минерал HgS) и металлическую ртуть. Очень сильными окислительными свойствами обладает царская водка, разлагающая практически все сульфиды, селениды, теллуриды и арсениды металлов, полиметаллические, железные и марганцевые руды. Действующим началом этого растворителя является нитрозилхлорид и свободный хлор. В соляной кислоте в присутствии окислителя (пероксид водорода, бром) можно растворить почти все металлы.

Разложению различных твердых веществ способствует также образование комплексов. Выбор комплексанта определяется дву-

мя факторами: прочностью образующихся комплексов и растворимостью солей элементов, входящих в состав анализируемого материала. Комплексообразователь вводят либо непосредственно при вскрытии проб, либо после их растворения для обеспечения устойчивости растворов во времени. Наиболее часто в качестве комплексообразующего реагента используют пероксид водорода и гидроксикислоты (винную, лимонную, щавелевую). Например, сурьмяно-оловянные сплавы легко растворяются в азотной кислоте в присутствии винной кислоты (в ее отсутствие сурьма и олово образуют осадки, соответственно, метасурьмяной HSbO_3 и β -оловянной H_2SnO_4 кислот).

При растворении легированных ферросплавов обычно работают со смесью из серной, хлорной и фосфорной кислот при нагревании. В данном случае используется, с одной стороны, более высокая температура для растворения (эти три кислоты кипят при сравнительно высокой температуре), а с другой, — способность фосфорной кислоты связывать ионы Fe^{3+} в устойчивые фосфатные комплексы, что дополнительно ускоряет растворение.

Золото и платина растворяются в царской водке, которая действует и как окислитель, и как комплексант (получаются комплексные хлориды этих металлов); вольфрамовые сплавы, Mo, Nb, Ta, Si, Zr, ферросилиций, ферромolibден растворяются в смеси HNO_3 и HF вследствие образования комплексных фторидов; титановые сплавы разлагаются в таких же условиях, но с добавлением серной кислоты: в присутствии последней образуется сульфатотитанатный комплекс и этим устраняется потеря титана в виде летучего TiF_4 ; сплавы титана с оловом растворяются в смеси серной и фтороборной кислот.

Фторид кальция и криолит Na_3AlF_6 можно растворить в растворе соли алюминия или бериллия с образованием растворимых фтороалюминатов или фторобериллатов.

Золото растворяется в растворе цианида в присутствии кислорода воздуха с образованием цианоаурата(III).

Кремнекислота, кремний, горные породы и другие силикаты разлагаются в присутствии плавиковой (фтороводородной) кислоты с образованием очень неустойчивого летучего фторида кремния SiF_4 , который улетучивается при нагревании и таким образом может быть отделен. Неудобством разложения с плавик-

ковой кислотой является легкое образование прочных фторидных комплексов металлов. Их можно разрушить, отгоняя HF выпариванием с нелетучей (например, серной) кислотой. Для вытеснения фторид-иона применяют также щавелевую кислоту. Она нелетучая, и избыток ее легко разрушается при нагревании, при этом оксалаты переходят в карбонаты. В отдельных случаях по окончании растворения образца в плавиковой кислоте в раствор добавляют борную кислоту с целью связывания HF в комплексную борофтористоводородную кислоту HBF_4 .

Примечание: 1) При проведении некоторых из указанных выше разложений проб следует учитывать возможность потери летучих соединений: AsCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 , HgCl_2 , H_3BO_3 , H_2SiF_6 и т. д.

2) В горячей концентрированной серной кислоте происходит постепенное осаждение безводных сульфатов железа(III), алюминия, хрома и никеля, которые потом с трудом растворяются.

Выше для каждой из кислот перечислены основные металлы, которые в данной кислоте растворяются. Однако некоторые из них, будучи даже сильными восстановителями, растворяются в кислотах медленно. Это происходит с металлами очень чистыми и с металлами, пассивированными образовавшейся на их поверхности защитной пленкой, например таким образом пассивируются алюминий и хром при действии на них концентрированной азотной кислотой, вследствие чего их растворения не происходит. В таких случаях металлы растворяют, используя электрохимические процессы. Например, очень чистые металлы можно растворить, создавая гальванические пары, т. е. при их контакте с такими металлами, как платина или медь. Так, очень чистый алюминий (а также галлий) растворяется, если опустить в кислоту Pt-крышку так, чтобы она касалась растворяемого металла, и добавить окислитель. Можно также осадить более благородный металл непосредственно на поверхности растворяемого металла, прибавляя соответствующую соль. Очень чистый кремний растворяется в фтористоводородной (плавиковой) кислоте в присутствии соли меди. Растворение алюминия высокой чистоты облегчается при добавлении соли ртути.

В таблице приведены наиболее распространенные сплавы и используемые для их растворения реагенты.

Условия растворения металлов и сплавов

Сплав	Растворители
Сплавы железа (черные сплавы): чугуны, стали, ферросплавы и некоторые сверхтвердые сплавы (компоненты: Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Al, Ti, V, Mo, Mn, W, Nb, Zr, C, P, S); нержавеющая сталь, кислотоупорные, жаростойкие ферросплавы	Концентрированная и разбавленная HCl; разбавленные H_2SO_4 и HNO_3 ; концентрированная HNO_3 или царская водка (при наличии карбидов). Смесь HCl и HNO_3 (2,5 : 1); смесь концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 (2:1).
Сплавы меди (цветные сплавы): бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер, манганин, томпак, константан (компоненты: Cu, Sn, Zn, Sb, Pb, Al, Cd, Mn, Fe, Ni, Be, C, P)	Концентрированная и разбавленная (1:2) HNO_3 (при нагревании) с последующим растворением осадков β -оловянной и метасурьмяной кислот в горячей концентрированной HCl.
Сплавы свинца и олова (тяжелые сплавы): баббиты, припой, типографские и подшипниковые сплавы (компоненты: Pb, Sn, Cu, Cd, Sb, Zn, As, Fe, Ca, Na)	Разбавленная HNO_3 с последующим растворением осадков β -оловянной и метасурьмяной кислот в горячей концентрированной HCl.
Сплавы алюминия и магния (легкие сплавы): дюралюминий, силумин, магналий, электрон (компоненты: Al, Mg, Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, Si, Ca, Sn, Cd)	Соляная или серная кислоты; 20%-ный NaOH или KOH (только для сплавов алюминия); оставшиеся в осадке свободные металлы или гидроксиды растворяют в HNO_3

2.3.2. Обработка органическими кислотами

Органические кислоты применяются при разложении минерального сырья лишь в единичных случаях, главным образом в фазовом анализе. Наиболее часто для растворения минералов (кальцита $CaCO_3$, флюорита CaF_2 , гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, некоторых силикатов) используется уксусная кислота. Разложение ведут при нагревании. Если флюорит содержит сульфиды (галенит PbS , сфалерит ZnS), их окисляют 10%-ным раствором брома в ледяной уксусной кислоте.

Для разложения шеелита CaWO_4 и пиролюзита MnO_2 используют щавелевую кислоту. Винную кислоту применяют в основном при анализе сурьмяных руд: после растворения руды в концентрированных кислотах перед разбавлением раствора водой добавляют винную кислоту, чтобы предотвратить гидролиз соединений сурьмы.

Растворение в азотной и винной кислотах применяют главным образом при анализе сплавов. Этот метод можно также использовать при разложении природного сплава мышьяка и сурьмы *аллемонтиита* AsSb . В ряде случаев для разложения применяют трихлоруксусную, лимонную, муравьиную и другие кислоты, а также растворы комплексона III с различным значением pH (селективное растворение некоторых компонентов природных оксидов).

2.3.3. Обработка водными растворами солей и оснований

Для выщелачивания сульфатов при анализе цинкового концентрата применяют водные растворы карбоната натрия. Раствором карбоната аммония можно извлечь сульфаты из криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, а также растворить окисленные минералы молибдена.

Известняк растворяется при кипячении с 15%-ным раствором хлорида аммония.

При обработке железных руд важное технологическое значение имеет определение металлического железа и его оксидов. Для этого используют электрохимическую реакцию солей металлов, имеющих наиболее положительный окислительно-восстановительный потенциал, например растворы хлорида ртути или сульфата меди. В результате реакции вытеснения образуется металлическая медь или ртуть, а металлическое железо при этом переходит в раствор, где и определяется. К подобному приему прибегают также при определении неметаллических включений в железных, алюминиевых и других сплавах.

Металлическое железо можно растворить при кипячении с водным раствором хлорида свинца.

Разложение флюорита связано с образованием комплексных соединений. Большая величина константы устойчивости фторид-

ных комплексов обеспечивает растворение флюоритов. Разложение проводят, нагревая флюорит с подкисленным 8%-ным раствором хлорида аммония. Это же свойство фторидных комплексов используется при растворении флюоритов и криолита в растворе нитрата бериллия, подкисленного соляной кислотой.

Растворы едких щелочей, карбонатов и аммиака — обычные растворители в фазовом анализе. Растворимость в них отдельных минералов изменяется в зависимости от содержания изоморфных примесей. Например, в концентрированном аммиаке, содержащем небольшое количество 30%-ного пероксида водорода, избирательно растворяются *реальгар* AsS и *аурипигмент* As₂S₃, а сопутствующие сульфиды железа и ртути не растворяются.

В концентрированных и разбавленных растворах щелочей растворимы лишь некоторые материалы, содержащие Al, Ga, In, Si, Ge, Mo, W, с образованием соответствующих солей щелочных металлов — алюминатов, галлатов, вольфраматов и др. Кипящим раствором NaOH можно разложить *алунит* (K,Na)Al₃(OH)₆(SO₄)₂ и боксит Al₂O₃ · 2H₂O, перевести в раствор большинство неметаллов.

Скорость разложения «мокрым» способом определяется количеством реагирующих веществ и температурой. Так называемая средняя скорость разложения зависит от величины пробы, длительности обработки и свойств данной системы, на которую оказывает влияние состав пробы и веществ, применяемых для разложения. Скорость разложения твердого вещества примерно пропорциональна его поверхности, ибо часто эта скорость определяется процессом диффузии. Ввиду малой скорости последней сосредоточение продуктов происходит на границе раздела фаз раствор — проба, где образуется практически насыщенный раствор. Интенсивным перемешиванием особенно с использованием ультразвука можно обеспечить одинаковую концентрацию во всем свободном объеме реакционного пространства и тем самым ускорить процесс разложения. Ультразвук оказывает не только перемешивающее, но одновременно и диспергирующее, тепловое и окисляющее действие на взвеси и эмульсии и, минимизируя диффузионные ограничения, ускоряет гетерогенные реакции.

Поверхность вещества можно значительно увеличить, измельчая его тем или иным способом. Это относится и к металлам,

скорость растворения которых значительно возрастает, если обработке подвергают металл в виде мелких стружек. Повышение температуры также приводит к ускорению разложения.

В ряде случаев разложение можно ускорить окислением или восстановлением продуктов реакции, например, скорость растворения TiO_2 увеличивается в кислой восстановительной среде, когда образуется более растворимая соль титана(III).

Часто разложение замедляется из-за образования на поверхности пробы пленки нерастворимых продуктов; в этом случае скорость разложения зависит от проницаемости пленки. Так, например, известняк легко разлагается азотной или соляной кислотами и плохо разлагается 45–50%-ной серной кислотой из-за образования пленки $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 . В то же время высокую скорость разложения в 80–100%-ной серной кислоте минералов кальция можно объяснить образованием на границе фаз хорошо растворимой кислой соли $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$.

Обычно растворение в кислотах и их смесях ведут в посуде из стекла, кварца, фарфора (в отсутствие фтористого водорода) и фторопласта (тефлона). Последний представляет собой полимер тетрафторэтилена. Тефлон обладает подходящими физико-химическими и механическими свойствами, инертен почти ко всем неорганическим и органическим реагентам (за исключением фтора и расплавов щелочных металлов, а также растворов комплексных соединений щелочных металлов с аммиаком и трифторида хлора). Сосуды из тефлона можно использовать при температуре от -296 до 250°C .

Для растворения образцов во фтористоводородной (плавиковой) кислоте используют посуду из платины, тефлона и стеклоуглерода. Фторидные растворы хранят в сосудах из полипропилена (жесткий термопластичный материал с высокими механическими свойствами).

Эффективным заменителем платины и ряда других материалов, используемых в анализе веществ высокой чистоты, является стеклоуглерод — изотропный поликристаллический материал с содержанием углерода 99,9%; отличается малой, преимущественно закрытой пористостью, что обуславливает его практически полную непроницаемость для газов и жидкостей, а также малую скорость диффузии примесей из стеклоуглерода (содержание при-

месей металлов в стеклоуглероде составляет от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % по массе). Стеклоуглерод стоек к коррозии и характеризуется низкой реакционной способностью по отношению к традиционным окислителям, при 600–700 °С в атмосфере воздуха не меняет своих свойств, в атмосфере инертного газа устойчив к окислению до 2000 °С. Минеральные кислоты и их смеси при нагревании до температуры кипения не разрушают посуду из стеклоуглерода. Важным достоинством стеклоуглерода является малая сорбция примесей, что обуславливает и меньшую «память» к загрязнению.

При работе с растворами очень часто требуется концентрировать их до меньшего объема, а иногда выпаривать досуха. Эту операцию удобнее всего выполнять в фарфоровых чашках, так как в этом случае благодаря большой поверхности испарение идет быстрее. В некоторых случаях фарфоровые чашки приходится заменять более химически стойкими платиновыми. Иногда выпаривание можно проводить в посуде из жаростойкого стекла («пайрекс»). Выпаривание проводят на песчаных банях или электрических плитках, дающих невысокую температуру. Иногда для этой цели используют водяные бани.

2.4. «Сухие» способы разложения

В тех случаях, когда растворение не приводит к достаточному для проведения анализа разложению материала (т. е. не обеспечивает полное вскрытие, позволяющее последующее определение входящих компонентов), применяют сплавление пробы (или образовавшегося при разложении кислотами нерастворимого остатка) с соответствующими плавнями. Сплавление, протекающее при высокой температуре, является глубоким и весьма энергичным средством воздействия на структуру анализируемого материала. При сплавлении происходят сложные процессы, зависящие как от состава сплавляемого материала, так и от температуры. Химизм этих процессов еще недостаточно изучен.

Сплавление не должно вести к получению только растворимых в воде продуктов: в результате такой обработки образуются также нерастворимые в воде соединения, которые обычно легко растворяются в кислотах. Следовательно, при сплавлении обыч-

но одновременно с разложением пробы происходит разделение некоторых элементов. При ультразвуковой обработке плав легче отделяется от тигля, благодаря чему время растворения сплава в растворе кислот иногда сокращается в десятки раз.

Большая эффективность разложения сплавлением по сравнению с разложением «мокрым» путем объясняется использованием при сплавлении более высоких температур, при которых гетерогенные реакции происходят значительно быстрее. Скорость разложения увеличивается при измельчении сплавляемого материала. Сплавление можно проводить на горелках и в муфельных печах.

Целесообразный выбор плавня для каждого отдельного случая зависит от основной аналитической цели, в частности от намеченного плана анализа, который предусматривает все операции, начиная с разложения пробы, и разрабатывается с учетом природы исследуемого материала (его химического состава и физических свойств) и свойств плавня. Каждый из применяемых плавней (иногда используются несколько плавней) оказывает при сплавлении специфическое химическое (аналитическое, так как в последующем выполняется аналитическое определение) воздействие, результат которого и есть продукт разложения — плав. Для сплавления нельзя применять такие реагенты, при действии которых может улетучиться определяемый компонент, а также такие, которые могут помешать дальнейшему анализу. Обычно применяют как плавни соединения щелочных металлов, например, *щелочные плавни* — карбонаты, бораты, гидроксиды щелочных металлов или *кислотные (кислые) плавни* — бисульфаты, пиросульфаты, бифториды щелочных металлов. При сплавлении могут происходить процессы окисления или восстановления. Так, например, при сплавлении пробы с щелочными плавнями (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, Na_2O_2 , KCN и их смеси) на воздухе происходят реакции окисления компонентов пробы, поскольку некоторые элементы (Mn , Cr) приобретают более высокую степень окисления. Окисляющее действие может быть усилено введением в состав плавней KNO_3 , $KClO_3$ и других окислителей. Если же в состав щелочных плавней, таких как Na_2CO_3 и K_2CO_3 , ввести элементную серу (сернистые, сернистощелочные или сульфидирующие плавни), то, сохраняя все свойства щелочных плавней, новая композиция может проявлять уже и восстановительные, и

окислительные свойства. При сплавлении проб, содержащих Sn, As, Sb и их соединения, с такими плавнями образуются тиосоли Sn(IV), As(V) и Sb(V).

Окисляющее действие кислотных плавней (бисульфат калия KHSO_4 , пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) значительно слабее или вовсе не проявляется (например, Mn^{2+} и Cr^{3+} остаются в сплаве в той же степени окисления; Fe^{2+} лишь частично переходит в Fe^{3+}).

В зависимости от того, какой из плавней применяется для разложения материала, аналитический результат по отдельным компонентам этого материала может быть совершенно различным. Например, для одного и же материала при его сплавлении со щелочным плавнем и последующем растворении (выщелачивании) плава водой Si, Al и W окажутся в растворе, а Fe, Mn, Ca и Mg — в осадке, а при применении кислотного плавня Si и W окажутся в осадке, а Al, Mn, Fe, Ca и Mg — в растворе (часть кальция в виде CaSO_4 может остаться в осадке). Это дает возможность достаточно легко отделить одни элементы (компоненты) от других. Другой пример касается применения сульфидирующих плавней с последующим водным выщелачиванием плава. Здесь также можно достигнуть отделения одной группы элементов от других, например Sn, As и Sb, образующие растворимые в воде тиосоли, при таком сплавлении могут быть отделены от Fe, Mn, Cu, Cd, Bi и других элементов, образующих не растворимые в воде сульфиды. Разделение этих элементов в других условиях разложения материала пробы может вызвать затруднения и оказаться слишком длительным.

Вообще при выборе плавня можно руководствоваться правилом, что вещества, имеющие кислотные свойства, следует сплавлять с основными (щелочными) плавнями, а имеющие основные свойства — с кислыми плавнями; для разложения веществ, являющихся окислителями, обработку ведут в восстановительных условиях, а для веществ, являющихся восстановителями — в окислительных условиях. Количество применяемого плавня зависит от его природы и может быть от пяти- до сорокакратным по отношению к навеске пробы. В столь же широком диапазоне колеблются температура и время сплавления, составляя, соответственно, 400–1200 °C и от нескольких минут до нескольких часов (2–120 мин).

При проведении разложения «сухим» путем весьма существенным является вопрос о выборе материала тигля для разложения. В силу высокой химической активности плавней при повышенных температурах и отмеченных выше их особых свойств данный вопрос следует решать конкретно для каждого отдельного случая, чтобы обеспечить точность анализа и предупредить разрушение тигля. При неправильном выборе материала последнего может иметь место излишнее или даже недопустимое загрязнение плава элементами, входящими в состав материала тигля, из-за чего нельзя будет выполнить анализ; например, при сплавлении в фарфоровом или кварцевом тигле со щелочными плавнями значительные количества алюминия или кремнекислоты из материала тигля перейдут в плав, что делает совершенно невозможным выполнение анализа с целью определения в пробе этих элементов; в то же время, если в качестве плавня используют бисульфат или пиросульфат калия, то разъедания того же тигля не происходит и в плав можно определить вышеуказанные элементы.

В ряде случаев неправильный выбор тигля влечет за собой повышенный его износ или полное разрушение, что может иметь место при сплавлении в платиновом тигле материалов с едкими щелочами, пероксидом натрия, сернистыми плавнями или цианидами калия и натрия. Платина очень незначительно разъедается при сплавлении с карбонатом натрия и калия, несколько больше при сплавлении с бисульфатом и нитратом.

Для сплавления с едкими щелочами и нитратами очень удобны серебряные тигли, а для сплавления с едкими щелочами и пероксидом натрия — никелевые. В ряде случаев, когда не требуется определять железо, щелочное сплавление можно проводить в более доступных железных тиглях.

Сплавление со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2 или тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с метаборатом лития LiBO_2 успешно проводится в тиглях из стеклоглерода.

С целью ускорения разложения пробы и снижения температуры процесса (чтобы предотвратить разрушение тигля) сплавление и последующее выщелачивание плава проводят с использованием ультразвуковой обработки, которая эквивалентна перемешиванию реакционной массы, благодаря чему процесс интенсифицируется. Ускорение разложения без снижения температуры достигается

проведением сплавления в атмосфере инертного газа (аргона); такие условия сплавления имеют еще одно преимущество — увеличивается срок службы стеклоуглеродных тиглей.

Основным недостатком вскрытия сплавлением является приращение значительного (по сравнению с массой пробы) избытка плавня. При последующем растворении плава получают растворы с высокой концентрацией солей, что нежелательно при проведении дальнейшего анализа методами ААС — ИСП. В таком случае к вскрытию сплавлением прибегают лишь при невозможности подобрать условия кислотного разложения. Обычно образцы, содержащие лишь небольшую часть труднорастворимого материала, растворяют сначала в жидком реагенте, а нерастворившийся остаток после отфильтровывания сплавляют с относительно небольшим количеством подходящего плавня. По охлаждении плава растворяют, и полученный раствор соединяют с основным раствором анализируемого вещества.

Нельзя не отметить, что разложение сплавлением в сочетании с методом РФА является одним из наиболее распространенных и часто наиболее удобным методом вскрытия пробы, так как позволяет полученный однородный плава (в виде «стекла» или приготовленной из него однородной таблетки) использовать непосредственно в качестве излучателя.

2.4.1. Сплавление со щелочными плавнями

Сплавление с карбонатами. Как правило, не имеет особого значения, какой карбонат (натрия или калия) взят для сплавления, но безводный Na_2CO_3 — наиболее употребительный плавень (т. пл. 850°C). Его используют для разложения силикатов, амфотерных оксидов, нерастворимых сульфатов, фосфатов [монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$], минералов окисленных форм молибдена и вольфрама. При сплавлении металлические компоненты пробы обычно превращаются в растворимые в кислотах карбонаты или оксиды, а неметаллические компоненты — в растворимые в воде соли натрия. Сплавление проводят в течение 15–20 мин при 1100°C в платиновых, никелевых или железных тиглях с 5–8-кратным по отношению к навеске количеством плавня.

Для разложения силикатов с высоким содержанием алюминия, а также при необходимости определения в образце летучих компонентов (фтор, хлор) используют эквимольную смесь карбонатов натрия и калия, плавящуюся при наиболее низкой температуре (т. пл. 500°C). Однако некоторые силикаты разлагаются с этим плавнем недостаточно полно. Сплавление можно проводить в тиглях из стеклоуглерода.

Для сплавления минералов, содержащих сульфидную серу или As, Sb, Cr и т. д., к карбонату натрия добавляют в небольших количествах нитрат, хлорат или пероксид щелочного металла. Введение этих веществ имеет целью окисление отдельных компонентов пробы, а не облегчение сплавления. Сплавление проводят в никелевом или платиновом тигле (в последнем только недопустимо присутствие Na_2O_2).

Смесь безводных карбоната и тетрабората натрия (от 1:4 до 3:1) является очень эффективным плавнем для разложения таких минералов, как *циркон* ZrSiO_4 , *корунд* Al_2O_3 , *бадделит* ZrO_2 , *касситерит* SnO_2 , *ильменит* $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3$, гидратированные оксиды алюминия (бокситы), соединения оксидов типа *шпинели*, хромовые руды и др. Сплавление проводят с 40-кратным количеством смеси по отношению к навеске при $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ в течение 2–10 мин в платиновом, кварцевом или фарфоровом тигле.

Выше уже было отмечено, что удобным способом разложения минерального сырья, содержащего As, Sb, Sn, Hg (а также Ge, V, Mo, W), является сернощелочное сплавление, известное как «фрейбергский метод разложения». Сера и щелочной карбонат при высоких температурах в процессе сплавления образуют щелочной полисульфид, при взаимодействии с которым указанные элементы образуют комплексные сульфиды, легко отделяемые от нерастворимых сульфидов путем выщелачивания плава горячей водой. Сплавление проводят с 6–8-кратным количеством смеси (3 мас. части серы + 5 мас. частей поташа или 4 мас. части соды) в фарфоровом тигле до получения однородной массы.

Используют для сплавления также смеси карбоната натрия с гидроксидом бария (разложение *хромита* FeCr_2O_4), с оксалатом калия (4:1) (для разложения шлаков), с цианидом калия. Последнюю смесь применяют для разложения оксидов тяжелых металлов (Pb, Cu, Sb, Bi), металлов Pt-группы и драгоценных

металлов (Ag, Au). Сплавление проводят с 3–4-кратным количеством плавня в кварцевом или фарфоровом тигле.

Из других карбонатов, используемых для разложения силикатов (при определении щелочных металлов), заслуживает внимания смесь карбоната кальция и хлорида аммония. Сплавление проводят в никелевом тигле при 1000–1100 °С в течение 50–70 мин (метод Лоуренса—Смита).

Для разложения глинозема и силикатов с целью определения натрия предложено использовать карбонат лития Li_2CO_3 , однако ни он, ни его смесь с Na_2CO_3 не получили широкого применения.

Сплавление с едкими щелочами. В качестве плавней используются едкий натр NaOH (т. пл. 328 °С) и едкое кали КОН (т. пл. 360 °С); оба весьма эффективны и действуют энергичнее карбонатов. Сплавление с едкими щелочами применяют для разложения ряда минералов: *кварца* SiO_2 , *корунда* Al_2O_3 , *бокситов*, *хромитов*, *касситерита*, *рутила* TiO_2 , *берилла* $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, *монацита*, *циркона* и других силикатов, фторидов, сульфатов, а также силицидов и карбидов металлов. Щелочное сплавление используют для группового отделения металлов, которые в большинстве случаев характеризуются амфотерными свойствами. Сплавление проводят при 400–450 °С с 5–20-кратным количеством плавня в течение 5–15 мин в серебряных, никелевых или железных тиглях. Два последних материала тиглей загрязняют плав большим количеством примесей. Тигли из платины разрушаются расплавами щелочей. Лучше всего использовать тигли из чистого циркония, корродирующего весьма незначительно.

Для разложения сульфидов и полиметаллических руд их окисляют непосредственно в процессе сплавления, добавляя к щелочи нитрат или пероксид натрия. Трудноразлагаемые при сплавлении с карбонатами силикаты хорошо сплавляются при использовании в качестве плавня смеси едкой щелочи с карбонатами.

Смесь щелочи с цианидами калия или натрия способствует более легкому разложению *касситерита* SnO_2 .

Сплавление с пероксидом натрия Na_2O_2 (т. пл. 495 °С). Это сплавление в очень большом числе случаев более эффективно, чем ранее описанные. Пероксид натрия, обладающий хорошим разлагающим и окисляющим действием, используют главным образом в тех случаях, когда определяемый элемент необходимо

перевести в соединение нужной степени окисления, растворимое в щелочной среде, и таким путем отделить от остальных элементов. При сплавлении с пероксидом (или со смесью его со щелочными карбонатами или едкими щелочами) очень быстро разлагается большинство минералов группы сульфидов (*галенит* PbS , *пирит* FeS_2 , *молибденит* MoS_2), многие окисленные железные и титановые минералы и руды (особенно при определении Cr , S , P , V , W , Mo и некоторых других элементов), силикаты, шлаки. Пероксид натрия является одним из немногих эффективных плавней для природных оксидов и силикатов циркония, а также для не растворимых в кислотах сплавов Fe , Ni , Cr , Mo , W , Li , Pt .

Сплавление с пероксидом натрия проводят с 10-кратным количеством плавления в никелевых, железных, циркониевых или корундовых тиглях в течение 15–20 мин при 600–700 °С. По охлаждении плава его обрабатывают водой с последующим кипячением раствора для разложения избытка Na_2O_2 и образовавшегося H_2O_2 .

Сплавление с боратами. Эффективным неокисляющим плавлением, применяемым для вскрытия труднорастворимых минералов, главным образом окисленного сырья (*хромита*, *корунда*, *бадделита*, *рутила*, *гематита* Fe_2O_3 , *циркона*, *слюд*, *турмалинов*), является тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (т. пл 878 °С). Сплавление проводят в платиновом, фарфоровом, *кварцевом*, серебряном, графитовом тигле с 14-кратным количеством плавления при температуре 1000–1200 °С. По охлаждении плав растворяют в разбавленных кислотах и борную кислоту удаляют нагреванием с метанолом [образуется летучий борнометиловый эфир $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$].

Значительно чаще для разрушения минерального сырья используют различные смеси буры с карбонатом натрия, а также с триоксидом бора B_2O_3 или борной кислотой H_3BO_3 . Применяют также смеси буры с бисульфатом натрия (для разложения *флюорита* CaF_2), бисульфатом калия (разложение *рутила* и *ильменита*), пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (определение SiO_2 в *криолите* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), пероксидом бария BaO_2 (вскрытие редкоземельных титанатов).

Разложение наиболее стойких силикатов проводят сплавлением пробы с тетраборатом лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (т. пл. 917 °С) или метаборатом лития LiBO_2 (т. пл. 849 °С) или со смесью этих солей при 800 °С в платиновых тиглях, тиглях из стеклоуглерода, кварца,

фарфора или сплава платины с золотом; иногда применяют тигли из золота, графита или карбида бора B_6C . Базальты и глины вскрывают сплавлением пробы с метаборатом лития в графитовом тигле при $950^\circ C$ в течение 14 мин.

При анализе сталей на содержание песка, кирпича, оксидных включений (Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , FeO , CaO и т. д.) пробу сплавляют в платиновом тигле со смесью $LiBO_2$ и Na_2O_2 . Преимущество этого плавня перед другими ($Li_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , $KHSO_4$) заключается в полноте перевода пробы в раствор и в отсутствие разрушающего действия на материал тигля.

При анализе искусственных рубинов и сапфиров пробу сплавляют со смесью $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 и KNO_3 , а для проведения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) лунного грунта — со смесью $Li_2B_4O_7$ и $NaNO_3$ в тигле из сплава $Pt-Au$.

Из других боратов, более редко используемых в качестве плавней, можно указать борат свинца (при определении азота в железе), метаборат кальция (разложение глинозема), метаборат стронция (разложение силикатов).

Сплавление с восстановителями. Это сплавление при анализе неорганического сырья применяют не так часто, как ранее указанные способы разложения. Обычно его используют для вскрытия очень стойких минералов, как, например, *касситерит*. Пробу сплавляют со смесью щелочного плавня (карбонат натрия, бура) или оксида свинца и присадки-восстановителя (углерод-содержащие вещества: крахмал, мука, уголь, KCN). Сплавление сопровождается восстановлением определяемого компонента до элементного металла. Продукт реакции обычно легко растворим в воде или разбавленных минеральных кислотах. Таким путем легко восстанавливаются оксиды тяжелых металлов, в основном свинца, меди, сурьмы и висмута. Этот способ обычно используют при определении драгоценных металлов (Ag , Au) и металлов Pt -группы.

В ряде случаев в качестве восстановителей используют щелочные металлы, цинк или алюминий (разложение *касситерита* SnO_2). Образующееся металлическое олово окисляется кислородом воздуха до оксида, который реагирует с едкой щелочью с образованием станната. Таким же образом реагирует плав соды со смесью металлического алюминия и угля.

Тугоплавкие силикаты, например *турмалин* (борсодержащий алюмосиликат), можно легко разложить сплавлением со смесью едкого натра и алюминиевой пыли.

Для определения железа в железных рудах, труднорастворимых в кислотах, их сплавляют со смесью Na_2CO_3 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (5:1). При нагревании из оксалата калия выделяется CO , который восстанавливает часть оксида железа(III) до оксида железа(II) и ускоряет разложение силикатов щелочным плавнем.

2.4.2. Сплавление с кислотными плавнями

Бисульфатные (гидросульфатные) и пиросульфатные плавни (бисульфатное пиросульфатное плавление). В качестве плавней используют бисульфат калия KHSO_4 (т. пл. 214°C), бисульфат натрия NaHSO_4 (т. пл. 185°C), пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (т. пл. 414°C), пиросульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (т. пл. 400°C). Наиболее употребительными плавнями являются пиросульфаты; работать с ними удобнее, так как плавление проходит более спокойно. При сплавлении же с бисульфатами вначале выделяется много водяных паров, что сопровождается вспениванием и разбрызгиванием (потерей) реакционной смеси.

Основное действующее вещество плавней — выделяющийся из пиросульфатов серный ангидрид SO_3 , который обладает значительной реакционной способностью на стадии выделения. Реакции с пиросульфатами происходят при таких высоких температурах, как если бы они были смесью сульфата и серного ангидрида; последний, соединяясь с оксидами металлов, образует сульфат-ионы SO_4^{2-} . Поэтому пиросульфаты особенно пригодны для перевода в сульфаты труднорастворимых оксидов (особенно прокаленных), например BeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , TeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , оксидов редкоземельных элементов.

Сплавлением с пиросульфатами переводят в раствор минералы на основе Al_2O_3 (*корунд*, *сапфир*, *рубин*) и их синтетические аналоги, минералы группы *шпинелей* (природные алюминаты и хромиты, которые иными способами разложить очень трудно), а также *флюорит* CaF_2 и *криолит* $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, различные типы почв и глин, фосфориты и апатиты.

Расплавленные пиросульфаты, обладая сильными окислительными свойствами, разлагают большинство сульфидов. Однако пиросульфатное плавление редко применяют для этих соединений, поскольку обычно для них достаточно кислотного разложения. В условиях пиросульфатного плавления почти все металлы быстро переходят в сульфаты и только золото и Pt-металлы (за исключением палладия) не разрушаются, многие элементы в низшей степени окисления окисляются, например железо(II) переходит в железо(III) [однако хром(III) не окисляется до хрома (VI)], соединения золота термически разлагаются с образованием металла, органические соединения окисляются полностью.

Сплавление с пиросульфатом проводят в тиглях из платины или плавленого кварца. Фарфоровые тигли используют редко. Платина при этом корродирует, хотя и незначительно, и платиновая посуда разрушается тем больше, чем дольше происходит сплавление.

Количество плавня по отношению к пробе колеблется от 10-до 20-кратного, что регламентируется методикой. Температура сплавления 500–600 °С. По охлаждении плав растворяют в разбавленной серной или соляной кислоте (но не в воде!) во избежание гидролиза и выделения гидроксидов титана, циркония и других элементов.

Сплавление со щелочными пиросульфатами имеет ограничения по применению. Например, из-за поступления в анализируемый раствор большого количества щелочных металлов нельзя использовать некоторые спектроскопические и электрохимические методы анализа. Кроме того, применяемый пламень бывает недостаточно чист. Анализируемый раствор может быть загрязнен продуктами коррозии тиглей. Все это затрудняет определение сопутствующих элементов и микрокомпонентов, содержание которых весьма не велико. Метод сплавления с пиросульфатами также нельзя использовать для многих элементов, образующих летучие соединения.

Поэтому вместо пиросульфата используют пламень, который имеет такую же эффективность при разложении, но доступен в виде более чистого препарата и в то же время он не разрушает платину и другие материалы. Таким условиям удовлетворяет бисульфат (гидросульфат) аммония NH_4HSO_4 (т. пл. 147 °С), кото-

рый разлагает большинство из встречаемых на практике соединений, за исключением осажденных и прокаленных оксидов ниобия, тантала и бериллия (эти оксиды разлагаются лишь при продолжительном сплавлении с бифторидом аммония). При низких температурах бисульфат аммония реагирует с платиной незначительно, но при высоких температурах или при продолжительном нагревании выгоднее работать в кварцевых тиглях. Метод с использованием бисульфата аммония занимает промежуточное положение между сернокислотным разложением и сплавлением с бисульфатами щелочных металлов.

Другим специфическим плавнем, используемым в основном в пламенной фотометрии, является бисульфат цезия, катион которого выполняет роль спектрального «буфера». Для разложения *ильменита* FeTiO_3 , а также для отделения фторида тория при анализе *монацитов* $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ и других минералов, содержащих торий, в качестве плавня используют персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Эффективность пиросульфатного плавления можно регулировать, используя в качестве плавня смеси нескольких пиросульфатов и пиросульфата с другими солями. Так, например, для разложения вольфрамовых руд применяют смесь пиросульфата со щелочными карбонатами; для разложения титановых минералов удобна смесь пиросульфата с бурой (разложение происходит весьма быстро). Очень эффективным плавнем, пригодным для разложения многих оксидов, в частности *касситерита* и силикатов, является смесь пиросульфата и щелочного фторида. Для перевода в раствор хромовых руд и огнеупорной керамики на основе оксидов хрома применяют в качестве плавня смесь бисульфата натрия с фторидом натрия. Некоторые кислород- и серосодержащие руды сплавляют при низких температурах со смесью бисульфата и хлорида (или нитрата) аммония. Используют и другие смеси, например смесь пиросульфатов натрия и калия (для перевода в раствор PuO_2), смесь пиросульфата калия с персульфатом калия (разложение хромитов при определении Cr, Fe, Al, Ca, Mg, Si, Ni, Co, Cu, V), смеси $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KCl}$ и т. д.

Бифториды и фторобораты как плавни. По своей природе сплавление с бифторидами, главным образом калия (KHF_2 , т.пл. 239°C) и аммония (NH_4HF_2), относят к кислому плавлению. В качестве плавней их применяют при выполнении неполных

анализов для вскрытия некоторых трудноразлагаемых минералов, таких как ниобаты, танталаты, цирконы и некоторые шпинели. При определении кремния эти плавни непригодны, так как в процессе плавления кремний улетучивается в виде SiF_4 . Однако они подходят для разложения некоторых силикатов в тех случаях, когда необходимо определение других компонентов, кроме кремния (анализ стекольных песков, кварцитов и других минералов с высоким содержанием кремнезема). Сплавление проводят с 10-кратным количеством плавня в платиновом тигле при возможно более низкой температуре (слабо красное каление) до образования прозрачного плава; операция заканчивается обычно через 15–20 мин (в ряде случаев значительно быстрее, чем при использовании других плавней).

Сплавлением с фторидом аммония можно разложить трудновскрываемые кислотами силикаты (*топаз, андалузит, кианит* и др.) и концентраты шпинелей и металлов Pt-группы из ультраосновных пород.

Таковыми же активными плавнями, как бифториды, являются фтороборат- и метафтороборат натрия. Первый из них плавится при 400–450°C, а разлагается при более высокой температуре. При сплавлении с ним хорошо вскрываются многие минералы и трудноразлагаемые горные породы. Метафтороборат действует аналогично фтороборату; его готовят нагреванием NaF с борной кислотой (в эквимольном соотношении) при 750–1050°C до образования прозрачного плава состава $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2$. Этот плавень применяют для вскрытия стойких силикатов и горных пород, трудноразлагаемых кислотами.

Борная кислота H_3BO_3 (*т.пл.* 169°C) и *борный ангидрид* (*триоксид бора*) B_2O_3 (*т. пл.* 577°C) как плавни. Борная кислота и борный ангидрид, как и бура, являются очень активными неокисляющими плавнями; они применяются главным образом при определении кремнезема в трудноразлагаемых силикатах, когда разложение каким-либо другим способом проходит с большим трудом, например при определении кремнезема в веществах с высоким содержанием фтора. При сплавлении с борным ангидридом можно полностью удалить из пробы фтор, отгоняющийся в виде BF_3 , не опасаясь потери кремневой кислоты. Полное удаление фторида бора достигается при температуре ~1200°C. Сплавление

с B_2O_3 используют и для разложения *корунда* (природного оксида алюминия).

Бор обычно мешает дальнейшему ходу анализа, поэтому его необходимо предварительно удалить (это надо делать и в случае сплавления с бурой). Для этого охлажденный плав растворяют в разбавленной серной (или соляной) кислоте и удаляют борную кислоту после добавления метанола отгонкой в виде борнометилового эфира.

Единственно пригодной посудой для сплавления с борной кислотой и борным ангидридом являются платиновые тигли, хотя платина при этом частично корродирует. Для сплавления обычно берут 4–8-кратный избыток реагентов. Сплавление проводят до образования подвижного и прозрачного плава.

Недостатком сплавления с борной кислотой или триоксидом бора является необходимость нагревания до высоких температур, что может приводить к потерям летучих элементов, а также трудность удаления бора, когда это необходимо.

2.4.3. Разложение спеканием

В большинстве случаев разложение сплавлением представляет собой универсальный способ для вскрытия минерального сырья, однако в этих условиях нередко происходит коррозия материала применяемой посуды и, как следствие, частичный обмен следовыми количествами элементов между плавом и стенками посуды. Поэтому разложение сплавлением часто заменяют более простым и быстрым *спеканием* со щелочными смесями, также называемыми плавнями.

При спекании плавень берут в минимальном количестве, поэтому реакционная смесь не плавится, а лишь спекается (образуется не расплав, а спек) и коррозии стенок тигля не происходит. При выполнении массовых определений без ущерба для качества получаемых результатов спекание проводят в фарфоровых тиглях. Вскрытие проб спеканием основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на процессах диффузии и реакциях двойного обмена. Реакционная способность системы зависит от выбранных условий реакции: количества взятых для спекания реагентов, степени их измельчения, времени

и температуры. Постепенное повышение температуры и рыхление массы в результате выделения газов ускоряют происходящие при спекании процессы, сопровождаемые очень медленными реакциями разложения; скорость реакций можно изменить в нужном направлении, добавляя вещества, способные образовывать эвтектические смеси.

Реакции спекания относятся к твердофазным процессам, поскольку как исходные, так и конечные продукты — твердые вещества. Физико-химическая природа этих процессов в большинстве своем до сих пор мало изучена, однако очевидно, что они принципиально отличны от реакций в газовой фазе и в растворе, где реагируют молекулы или ионы и где проходящие реакции можно объяснить сравнительно простыми статистическими закономерностями.

Наиболее распространенными реагентами для спекания являются пероксид натрия и безводный карбонат натрия, к которому добавлены оксиды металлов (цинка, железа, магния), щавелевая кислота, нитрат калия и др.

Пероксид натрия Na_2O_2 как плавень. Широкому применению пероксида натрия в качестве плавня, несмотря на его высокую эффективность, препятствует его действие на материал тигля, особенно при высоких температурах, что создает затруднения в анализе, иногда не преодолимые. Было установлено, однако, что вскрытие трудноразлагаемых минералов проходит достаточно полно и при низких температурах ($480 \pm 20^\circ\text{C}$), а полученные соединения легко растворяются в воде или минеральных кислотах. Вскрытие минералов спеканием особенно выгодно в тех случаях, когда нужно разложить большую навеску, что трудно выполнимо сплавлением.

Для большинства минералов, горных пород и руд спекание проводят с 2–8-кратным (в зависимости от природы пробы) количеством пероксида натрия в платиновых или никелевых тиглях; платина при этом корродируется незначительно, если проба не содержит сульфидов и температура спекания не превышает 500°C .

Карбонатом натрия Na_2CO_3 как плавень. При сплавлении с карбонатом натрия и последующем разложении плава в растворе образуется большой избыток щелочных солей, часто препятствующих определению методами комплексонометрии, пламенной

фотометрии и др. При спекании же количество плавня уменьшают до минимума. Так, разложение силикатов проводят с 2-кратным количеством карбоната, содержащем 5% селитры, в платиновом тигле при 800°C . Разложение можно проводить и в фарфоровом тигле, если к карбонату добавить сульфат натрия или калия. Последние даже при высоких температурах очень медленно реагируют с силикатами, находящимися в пробе или материале тигля, и поэтому фарфоровый тигель не разрушается. В ряде случаев разложение силикатов проводят спеканием со смесью карбоната и буры. По охлаждении спек смачивают небольшим количеством воды и растворяют в концентрированной соляной кислоте.

Спекание с карбонатом применяют для быстрого разложения железных и марганцевых руд, а спекание со смесью карбоната и нитрата — для количественного окисления сульфатов, находящихся в природных карбонатах. Универсальным методом разложения железных руд является спекание их с карбонатом натрия в присутствии щавелевой кислоты и нитрата калия.

Смеси щелочных карбонатов с оксидами двухвалентных металлов как плавни. Этот способ рекомендован для разложения сульфидов, оксидов и силикатов. Как плавни для спекания применяют смеси карбонатов щелочных металлов с оксидами магния, кальция или цинка; состав смесей определяют преимущественно экспериментально и часто меняют в зависимости от условий реакции.

При спекании оксиды двухвалентных металлов реагируют с кремневой кислотой и некоторыми летучими оксидами с образованием малорастворимых солей; кроме того, рыхлый продукт способствует сохранению смеси в состоянии спека. Щелочные карбонаты, создавая слабощелочную среду, реагируют с некоторыми летучими оксидами (SO_2 , SO_3 , SeO_2) с образованием устойчивых солей соответствующих кислот.

Смесь карбоната натрия с оксидом магния (1 : 2) называется *смесью Эшке*; ее широко применяют при определениях серы в сульфидах, полисульфидах и сульфосолях. При этом легколетучие элементы, как, например, S, Se, Te и Ge, переходят в натриевые или магниевые соединения. Спекание проводят с 10-кратным количеством смеси Эшке при $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5–2 ч.

Охлажденный спек выщелачивают разбавленной серной кислотой (1 : 1).

Смесь карбонатов натрия и калия с оксидом магния применяют для разложения огнеупорных материалов в производстве металлургической керамики.

Смесь карбоната натрия, оксида магния и селитры (2 : 3 : 1) пригодна для определения железа в пиритных огарках, смесь карбоната натрия, оксида магния и хлората калия (5 : 10 : 1) — для определения серы в железных рудах. В последнем случае навеску спекают с равным количеством смеси в течение 20–30 мин при 800–900 °С. Спекание проводят в фарфоровом или корундовом тигле.

При определении мышьяка в сланцах, содержащих битум и другие органические вещества, спекание проводят со смесью поташа с оксидом магния (3 : 1). Иногда вместо оксида магния используют оксид кальция или натронную известь.

Чаще всего разложение спеканием проводят со смесью карбоната натрия и оксида цинка при различных их соотношениях (разложение сульфидов, силикатов). Силикаты цинка, образующиеся при спекании, удобны для последующего отделения кремнекислоты (в виде силиката цинка) от других элементов. Спекание проводят с 5–10-кратным количеством смеси в фарфоровых или платиновых тиглях при 800–900 °С.

При определении фтора различные минералы и горные породы разлагают смесью карбонатов натрия и калия с оксидом цинка (7 : 9 : 3).

Тройные смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--MgO}$ (4 : 1 : 1) используют для разложения сульфидных руд при определении селена и теллура, смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ — для определения фтора в оксиде алюминия.

Для разложения спеканием некоторых минералов применяют ряд других реагентов кислого и основного характера. Так, например, содержащие бериллий материалы разлагают, нагревая с равным количеством фторосиликата натрия в железном или фарфоровом тигле при 680–710 °С в течение 3 ч; спек выщелачивают водой.

Разложение Li-слюдов удобно проводить спеканием с сульфатом калия при высокой температуре (1500°C) или с сульфатом кальция при $\sim 800^{\circ}\text{C}$.

Метод Смита. Оксиды металлов как плавни. Классическим методом разложения силикатов является метод Смита, основанный на спекании пробы со смесью карбоната кальция с хлоридом аммония. Метод применяют при определениях щелочных металлов. В результате спекания и последующего выщелачивания образуются нерастворимые осадки солей кальция с кислотообразующими соединениями пород (силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты), а щелочные металлы переходят в раствор.

Метод пригоден также для разложения железных руд, флюорита и нерастворимых сульфидов. Однако руды цветных металлов этим методом вскрывать нельзя, так как образующиеся при нагревании оксиды тяжелых металлов приводят к порче платинового тигля. В некоторых случаях платиновые тигли можно заменить на никелевые.

Разложение силикатов и сульфидов можно проводить спеканием с оксидом кальция или магния. Для ускорения разложения добавляют окислитель $[\text{KMnO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ или проводят спекание непосредственно с MnO_2 . При этом происходит быстрое окисление сульфидов до сульфатов. Кроме того, спекание с окислительными смесями приводит к почти полному окислению и удалению органических веществ (если последние содержатся в пробе).

При разложении сульфидных руд (главным образом *киновари* HgS) в восстановительных условиях применяют смесь порошкообразного железа и оксида цинка. В результате термической реакции образуется сульфид железа, а восстановленная до металла ртуть количественно отгоняется. В некоторых специальных случаях разложение пород проводят спеканием их со смесью оксида кальция, оксида магния и хлорида кальция.

Для определения лития в силикатах пробу разлагают смесью карбоната и хлорида кальция (при нагревании до 1200°C в трубчатой печи) или оксида кальция и хлорида аммония.

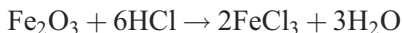
2.4.4. Разложение при нагревании с солями аммония

Эти методы занимают промежуточное положение между «мокрыми» и «сухими» методами, поскольку в процессе разложения выделяется вода, принимающая участие в реакции, и используются для разложения руд и минералов преимущественно в полевых условиях. Для этого применяют как отдельные соли аммония (фторид, бромид, хлорид и иодид), так и их смеси (хлоридно-нитратную, фторидно-нитратную, бромидно-нитратную, иодидно-нитратную). Наибольшее значение имеют хлорид и нитрат аммония, а из смесей — хлоридно-нитратная. При разложении достигается такой же эффект, как если бы обработку проводили соответствующими горячими концентрированными кислотами.

Хлорид аммония NH_4Cl . Предполагаемый химизм процесса разложения окисленных минералов можно показать на примере разложения *гематита* Fe_2O_3 . Хлорид аммония при нагревании диссоциирует на хлороводород и аммиак:



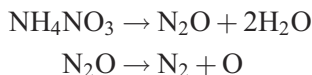
Одновременно происходит выделение воды, поглощенной порошком минерала при его истирании; из хлороводорода и водяных паров получается соляная кислота, которая в условиях нагревания быстро растворяет мелкодисперсный порошок гематита:



Образующаяся при этой реакции вода способствует увеличению количества соляной кислоты, от чего процесс растворения минерала ускоряется. Выделяющийся при диссоциации хлорида аммония аммиак не взаимодействует с разлагаемым минералом, а сразу же улетучивается (на что указывает запах аммиака). Полнота разложения основных минералов при 30-кратном избытке хлорида аммония целиком зависит от температуры: если она близка к температуре диссоциации NH_4Cl ($300\text{--}320^\circ\text{C}$), то разложение будет полным; при более низких температурах разложение неполное. Разложение можно проводить в стеклянной или фарфоровой посуде с последующей обработкой образовавшегося продукта водой.

Нитрат аммония NH_4NO_3 . В основе метода лежат окислительно-восстановительные процессы. При незначительном нагре-

вании нитрат аммония довольно быстро разлагается на воду и оксид азота N_2O , который в свою очередь в присутствии восстановителя разлагается на азот и кислород:



Кислород в момент выделения энергично вступает во взаимодействие с минералами, металлами, сплавами и другими способными к окислению веществами. Нитрат аммония применяется для разложения в первую очередь сульфидов тяжелых металлов. При этом происходит окисление кислородом сульфидной серы в сульфатную с образованием сульфата металла.

Ряд оксидов (Cu_2O , PbO_2 и др.) и самородные металлы разлагаются с образованием растворимых в воде солей. Разложение проводят с 20-кратным количеством нитрата аммония при нагревании до $160-180^\circ C$ в стеклянной посуде. Такие оксиды, как *гематит*, *магнетит* Fe_3O_4 и другие нитратом аммония не разлагаются.

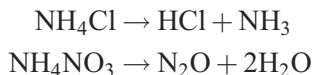
Хлоридно-нитратная смесь. В лабораторной практике при химическом количественном анализе для разложения минералов и руд применяют концентрированную соляную или азотную кислоту, а также их смесь, называемую *царской водкой*. Способ имеет много недостатков: он длителен, а необходимое выпаривание концентрированных кислот сопровождается отравлением окружающего воздуха и в некоторых случаях потерей определяемого элемента, как это бывает при определении ртути в киновари. Поскольку минералы и руды можно подвергнуть разложению смесями аммонийных солей, то концентрированные кислоты вполне возможно заменить твердыми смесями аммонийных солей; при этом не требуется никакого дорогостоящего оборудования или посуды. Разложение анализируемых объектов проводится в течение нескольких минут в маленькой колбе, что приводит к ускорению и удешевлению анализов.

Хлоридно-нитратная смесь состоит из хлорида и нитрата аммония, взятых в различных количественных соотношениях. В зависимости от этих соотношений хлоридно-нитратная смесь может быть *плавящаяся* при нагревании до $300^\circ C$ и *неплавящаяся*.

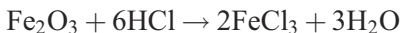
Химическое действие плавящейся смеси на минералы основано главным образом на принципе действия «царской водки»: в процессе нагревания хлоридно-нитратной смеси происходит та же химическая реакция, что и между соляной и азотной кислотами в царской водке при тех же условиях:



т. е. идет восстановление азотной кислоты до NO и окисление соляной кислоты до Cl₂. Образующийся хлор в момент выделения обладает высокой активностью, благодаря чему он легко вступает во взаимодействие с минералообразующими элементами, окисляя сульфидную серу в сульфатную, разрушая карбонаты с последующим образованием соответствующих хлоридов и т. д. Для рассматриваемой смеси это взаимодействие с минералами является главным. Но кроме того, при нагревании происходит также диссоциация солей аммония:



Выделяющийся хлороводород образует с водой соляную кислоту, которая и растворяет оксиды:



Но так как действие смеси по принципу царской водки начинается при более низкой температуре (70–80 °C) по сравнению с температурой диссоциации солей, то последняя протекает лишь в незначительной степени и является второстепенной. Однако комбинированное действие смеси делает ее универсальным реагентом для разложения руд и минералов.

Экспериментально установлено, что смесь, состоящая из одной части NH₄Cl и 2,5 частей NH₄NO₃, дает наилучшие результаты. По составу и свойствам она близка к «царской водке» и вполне может быть названа *плавкой твердой царской водкой*. Недостатком этой смеси является довольно бурное протекание реакции разложения минералов со вспениванием реакционной смеси. Поэтому часто на практике применяют хлоридно-нитратную смесь, состоящую из двух или трех весовых частей хлорида и

одной части нитрата аммония, которую можно назвать *неплавкой твердой царской водкой*. Такая смесь в условиях опыта не плавится, и реакция разложения протекает гораздо быстрее (в течение 2–3 мин). При разложении минералов преобладают диссоциация солей и растворение в соляной кислоте; реакции же окисления, столь типичные для плавкой смеси, в этом случае играют второстепенную роль.

Для разложения минералов неплавкой твердой царской водкой берут 15–25-кратное количество смеси, для плавкой твердой царской водкой — 50-кратное количество. Разложение проводят в стеклянных сосудах (пробирках, колбах и т. д.).

Хлоридно-нитратной смесью разлагаются оксиды, сульфиды (*киноварь* HgS , *пирит* FeS_2), карбонаты и другие природные соединения металлов, которые растворяются в концентрированной соляной или азотной кислоте или царской водке, а также металлы, сплавы и стали.

Аналогично хлоридно-нитратной смеси ведут себя бромидно-нитратная и фторидно-нитратная смесь, состоящие из 1 части бромида или фторида аммония и 2-2,5 частей нитрата аммония.

2.5. Специальные методы

2.5.1. Термическое разложение

Термическое разложение наиболее часто используют в анализе минерального сырья, например, с целью выделения некоторых компонентов (CO_2 , H_2O), ускорения растворения и, как следствие, упрощения дальнейшего хода анализа и т. д.

Термическое разложение проводят путем нагревания вещества на воздухе, в некоторых случаях в инертной, окислительной или восстановительной атмосфере или в присутствии других веществ, способствующих разрушению кристаллической решетки анализируемого материала.

Чаще всего термическому разложению подвергают неорганические материалы с целью определения воды, которая выделяется при нагревании вещества в фарфоровом или платиновом тигле. При точных анализах пробу в лодочке помещают в кварцевую

трубку, нагреваемую в электрической печи. Через трубку пропускают газ-носитель (CO_2 , N_2 или воздух), который увлекает водяные пары в предварительно взвешенные поглотительные трубки, наполненные такими водоотнимающими веществами, как P_2O_5 , CaCl_2 или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Для ускорения дегидратации и снижения температуры разложения измельченную пробу минерала или горной породы смешивают со вспомогательным плавнем (PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbCrO_4 и др.), который ускоряет разрушение кристаллической решетки минерала и способствует более полному извлечению воды. В случае необходимости удаления из анализируемого материала влаги или кристаллизационной воды образец подвергают высушиванию в электрическом сушильном шкафу при $105\text{--}120^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Термическая обработка проб целесообразна для удаления сульфидной серы; при этом образуется сернистый газ SO_2 и небольшое количество серного ангидрида. Метод термического разложения положен в основу методики определения серы: пробы прокалывают в токе кислорода или воздуха при $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$, а образующийся SO_2 поглощают раствором иода.

Сжигание пробы в токе кислорода нашло применение также с целью определения органических примесей в минеральном сырье, попадающих в него из месторождения (например, примеси болотных руд), и для их удаления. Определение основано на количественном переведении углерода в диоксид углерода сжиганием в трубке в присутствии соответствующего катализатора. Образующийся углекислый газ поглощают натронной известью, аскаритом, хлоридом кальция или ангидроном¹.

Иногда термическое разложение является единственно возможным методом «вскрытия» анализируемого материала, обеспечивающим количественное определение входящих в него компонентов. Таким путем разлагают, например, тонкоизмельченный ферровольфрам или другие сплавы с высоким содержанием вольфрама (например, сверхтвердые), в результате чего образуется не растворимая в кислотах вольфрамовая кислота и оксиды других металлов (Fe , Mn , Ni , Cu и др.), большинство которых растворимо

¹ Натронная известь — смесь гашеной извести с едким натром, сильно поглощает пары H_2O и CO_2 ; аскарит — асбест, пропитанный расплавленным едким натром, поглощает CO_2 ; ангидрон — перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ — энергичный поглотитель влаги.

в кислотах. Метод термического разложения используют при отделении вольфрама от сопутствующих компонентов.

К термическому разложению в окислительной атмосфере с целью перевода веществ в растворимое состояние относится нагревание в присутствии галогенирующих реагентов, обладающих большой эффективностью и реакционной способностью. При использовании *газообразных* реагентов галогенирование ведут в открытых системах, пропуская поток газа над пробой, помещенной в лодочку, находящуюся в нагреваемой трубке из кварца или другого материала. Разложение неорганических веществ в токе газа является весьма удобным методом химического анализа, поскольку реагирующий газ поступает в достаточно чистом виде, не внося в пробу загрязнения. Кроме того, в некоторых случаях даже при низкой температуре потоком газа удаляются образующиеся легколетучие продукты реакции (сера, селен, бериллий, мышьяк, сурьма, олово, ртуть, висмут), которые улавливаются подходящими реагентами, так что одновременно с разложением происходит и разделение продуктов реакции (метод реакционной газовой экстракции, сокращенно РГЭ). При галогенировании в замкнутых системах иногда газ вначале конденсируют.

Галогенирование с помощью *жидких и твердых* галогенсодержащих реагентов осуществляют как в открытых, так и в замкнутых системах — запаенных ампулах и автоклавах (см. ниже). Применение высокочувствительных методов определения позволяет использовать для анализа небольшие массы проб. Навеску пробы массой до 50 мг и соответствующее количество реагента помещают в ампулу из кварцевого или боросиликатного стекла, ампулу вакуумируют, запаивают и помещают в муфельную печь для проведения галогенирования, продолжительность и температура которого зависят от природы анализируемого материала. Достоинствами ампульного способа вскрытия являются ускорение процесса разложения при повышенных температурах ($>300^{\circ}\text{C}$) и давлениях ($>10,1$ МПа), снижение вероятности загрязнения из окружающей среды, уменьшение поправки контрольного опыта за счет применения ограниченной массы галогенирующего реагента. Процедура разложения проста и не требует специальных сложных устройств и аппаратуры; продукты реакции устойчивы во времени, так как находятся в инертной атмосфере и не взаимодей-

ствуют с материалом ампулы. Достоинство ампульного способа разложения состоит также в том, что перевод образующегося продукта из ампулы в раствор или анализатор осуществляется легче, чем при использовании другой техники эксперимента.

В качестве галогенирующих реагентов используют элементный хлор или его соединения (тетрахлорид углерода, хлориды меди, железа, смесь хлорирующих агентов), фториды инертных газов (фториды ксенона), фторорганические соединения, галогенфториды (например, трифторид брома BrF_3), элементный бром и другие бромсодержащие соединения.

Галогенирование элементным хлором применяется в промышленной технологии для извлечения платины и палладия из отработанных катализаторов и ценных компонентов из вторсырья, а галогенирование тетрахлоридом углерода — для определения As, Sb, Sn, Ti и Te в различных металлах, рудах, минералах, оксидах и сульфидах. Действующим агентом в процессе разложения является хлор, образующийся при термической диссоциации CCl_4 . Тетрафторид ксенона XeF_4 и трифторид брома BrF_3 используются при разложении природных и технических объектов (руды, минералы, концентраты, зола, угли, шламы, кеки, возгоны, металлы, сплавы и т. п.), а элементный бром — для разложения высокочистых полупроводниковых материалов.

Восстановительная атмосфера при термическом разложении создается водородом. Прокаливание в токе водорода удобно применять для разложения *касситерита* (природный SnO_2), который иначе можно разложить лишь энергичным окислительно-щелочным сплавлением. В токе водорода при сравнительно низкой температуре SnO_2 легко восстанавливается до металлического олова, которое растворимо в соляной кислоте и поэтому легко отделяется от нерастворимого остатка.

Прокаливанием в токе водорода восстанавливаются до металла оксиды железа, являющиеся основными компонентами железных руд, а также соединения цинка, кадмия и свинца; после восстановления последние три элемента отгоняют в токе азота при высокой температуре и растворяют в «царской водке» или смеси другой кислоты и окислителя.

2.5.2. Пирогидролиз и пиролиз

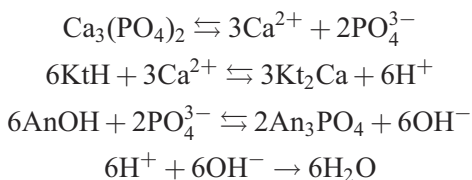
Эти способы разложения материалов по природе протекающих химических реакций подобны термическому разложению в токе газа. Пирогидролиз — метод разложения анализируемых материалов при высоких температурах (1000–1300 °C) в парах воды; при этом в одном процессе совмещены стадия разложения образца и стадия выделения определяемого компонента в виде летучего соединения. Пирогидролиз применяют для отделения фтора, хлора, бора и серы. Процесс разложения пробы и выделения определяемого компонента протекает во времени и зависит от природы анализируемого материала и температуры. Для ускорения разложения пробу смешивают с ускорителями (активаторами) реакций — SiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 , WO_3 и др. Процесс проводят в реакционной трубке (реакторе) из кварца, никеля или платины в токе влажного воздуха, кислорода или азота. При этом образуются как основные оксиды — нелетучие продукты пирогидролиза, так и кислоты (галогеноводородные, серная, фосфорная, кремнефтористоводородная, борная), которые количественно улавливаются подходящим способом (обычно конденсацией или адсорбцией); полученный раствор используют для дальнейшего определения.

Для определения фтора и хлора, наряду с пирогидролизом, проводят термическое разложение пробы в токе инертного газа — пиролиз. В случае низких содержаний указанных элементов пиролиз обеспечивает более низкие пределы определения по сравнению с пирогидролизом в связи с исключением из процесса паров воды.

2.5.3. Разложение с использованием ионитов

Для разложения некоторых малорастворимых природных и синтетических веществ можно применять *иониты*. Этот способ имеет по сравнению с другими то преимущество, что при его применении в анализируемую пробу не вносятся никаких загрязнений и большого количества солей. Более того, при использовании ионитов одновременно с разложением происходит разделение катионов и анионов исходного соединения. Для растворения твердой фазы пригодны сильнокислые или высокоосновные ионообмен-

ные смолы. При обработке малорастворимого соединения водой образуется его насыщенный раствор, находящийся в равновесии с соответствующей твердой фазой. При удалении из раствора того или иного иона анализируемого соединения нарушенное равновесие будет восстанавливаться вследствие растворения и диссоциации других молекул твердого компонента. Этот процесс повторяется до тех пор, пока вещество полностью не растворится. Сказанное можно пояснить на примере разложения фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Если в водную суспензию фосфорита внести катионит в Н-форме и анионит в ОН-форме, то при взбалтывании смеси в системе протекают следующие реакции (где Кт — катионит, Ан — анионит):



Из-за образования слабодиссоциированного соединения — воды — ионообменные процессы резко сдвигаются вправо, и для полного растворения навески фосфата кальция требуются относительно небольшие количества ионитов. Для последующего отделения катионита от анионита используют различие в их плотности или в размерах зерен (ситовой анализ). Элюирование катионов и анионов проводится соответствующими растворителями.

Наряду с фосфоритами с помощью ионитов разлагают природные сульфаты, карбонаты и бораты.

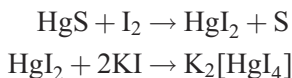
2.6. Другие специальные методы разложения

При разложении также могут быть использованы необычные экспериментальные приемы и редкие вещества, повышающие скорость разложения анализируемого материала. Например, в методе анодного растворения растворение анализируемого материала происходит под действием электрического тока; метод находит применение при определении неметаллических включений в железных сплавах. Некоторые минералы сплавляют с

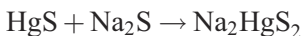
такими плавнями, как, например, амид натрия NaNH_2 в атмосфере аммиака, хлорид цинка, тиосульфат натрия. Некоторые силикаты прокаливают с фторидом аммония. Применяется также растворение флюорита при помощи SiF_4 в присутствии хлорида железа (катализатор).

Из восстановительных методов разложения следует упомянуть о восстановлении барита металлическим кальцием в присутствии щавелевой кислоты (определение общей серы в сульфидных рудах). Новым восстановителем является гидрид Al-Li , который в среде тетрагидрофурана разлагает пирит с образованием сероводорода.

Как метод разложения природных сульфидов применяется также растирание с кристаллическим иодом или сульфидом натрия. Так, при растирании киновари HgS с иодом (в присутствии KI) сульфидная сера окисляется до элементной, а ртуть образует растворимую в воде комплексную соль:



При взаимодействии с сульфидом натрия образуется растворимая в воде тиосоль:



Выше уже было отмечено, что ПХПП, особенно при выполнении отдельных химических операций вручную, является наиболее трудоемким этапом всего процесса анализа, связанное к тому же с нарушением стерильности и субъективными ошибками оператора. Особенно сильно ощущается влияние недостатков пробоподготовки на результаты анализа высокочистых веществ, полупроводников и сверхпроводников, керамических материалов, благородных металлов и их сплавов.

2.7. Автоклавная и микроволновая пробоподготовка

Ускорить вскрытие трудноразлагаемых при обычных условиях проб и сократить количество применяемых для их разложения реактивов (и тем самым снизить поправки контрольного опыта)

можно, используя аналитические автоклавы целевого назначения — герметично замкнутые химические реакторы, в которых реакции разложения протекают при повышенных давлениях и температурах (150–200 °С). Автоклавы применяют при анализе тугоплавких металлов и их соединений, тяжелых и цветных металлов, керамических материалов, когда требуется переведение всех компонентов аналитической пробы в раствор или твердо- и жидкофазное селективное разделение компонентов.

Автоклав представляет собой тефлоновую реакционную камеру, заключенную в небольшой металлический (стальной) корпус с резьбой (рис. 19).

Пробу помещают в камеру, добавляют растворяющие агенты (обычно смеси кислот, часто в присутствии окислителей), закрывают камеру тефлоновой крышкой, герметизируют в металлическом корпусе, помещают в электронагреватель и выдерживают в выбранном температурном режиме. По охлаждении до комнатной температуры автоклав разгерметизируют и полученный раствор анализируют. При твердо- и жидкофазном селективном разделении компонентов фазы применяют фильтрование или деканта-

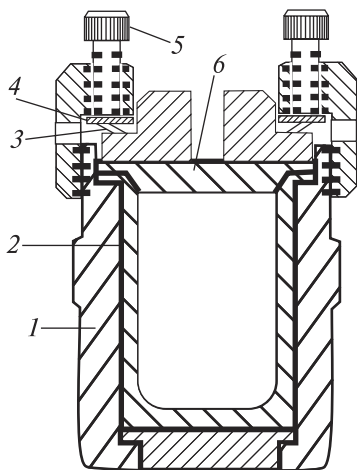


Рис. 19. Схема автоклава для разложения веществ кислотами:
1 — корпус; 2 — тефлоновая камера; 3 — пружина; 4 — кольцо;
5 — винт для регулировки давления; 6 — крышка

цию; в некоторых случаях реакцию смесь отстаивают и отбирают аликвоту жидкой фазы дозатором. При вскрытии проб в автоклавах, как правило, удается избежать потерь летучих продуктов реакции после охлаждения автоклава и его разгерметизации (за исключением газов).

Особенностью разложения кислотами в автоклавах является возможность использования почти стехиометрических соотношений концентраций элемента и реагента, в то время как в открытых системах разложение ведут в избытке реагента. Время разложения навески пробы сокращается при этом в несколько раз по сравнению с разложением ее в открытой системе (для объектов, вскрывающихся в открытых системах в течение 5–6 ч, продолжительность растворения кислотами в автоклавах обычно не превышает 2,5 ч).

Сочетание аналитических автоклавов и современных приборов позволяет полностью автоматизировать процесс анализа и лучше реализовать потенциальные возможности аналитических методов. При проведении рутинных анализов во многом именно благодаря автоклавному разложению удалось использовать высокую производительность АЭС — ИСП.

Новым наиболее эффективным способом разложения проб является использование микроволновых полей, осуществляемое в специальных устройствах (микроволновые печи или печи ВЧ). Основным рабочим элементом печей — магнетрон. Современные магнетроны осуществляют непрерывное генерирование колебаний на волне 12 см для нагрева полями СВЧ в печах бытового назначения (мощность 5–100 кВт). В аналитической практике обычно используют небольшие бытовые микроволновые печи мощностью 600 Вт. В микроволновой печи МСР-1 «Экспресс» операции пробоподготовки осуществляются как в открытых системах, так и в пластмассовых автоклавах (предельное максимальное давление 10 атм, температура реакционной смеси до 240–250 °С, объем 120 мл).

Для разложения используют HCl , HNO_3 , HF , H_3PO_4 , жидкий бром, воду. Для предотвращения коррозии внутренних деталей печи из-за выделения паров минеральных кислот внутрь печи помещают ящик из органического стекла или используют принудительную вентиляцию печи. В ряде случаев поддерживают

внутри рабочей зоны небольшой вакуум или улавливают отходы газов с помощью твердых Са, СаСО₃, раствора NaOH и водяной аэрации. Для улучшения сохранности печей на их внутреннюю поверхность наносят силиконовое покрытие или проводят разложение в закрытых сосудах из фторопласта-4 (тефлон).

Наиболее приемлемы навески проб от 5 до 300 мг, оптимальный объем реакционной смеси 10–15 мл. Эффективное разложение проб наблюдается при поэтапном нагревании печи (2–3 стадии по 3–5 мин каждая) и значениях мощности 600, 450 и 300 Вт.

В микроволновых печах успешно разлагаются Си-, Мо- и Au-содержащие концентраты, продукты их переработки (кеки, плавы, огарки, остатки, штейны), шлаки металлургического производства. Эти печи хорошо зарекомендовали себя для разложения биологических материалов и некоторых объектов окружающей среды.

Вся процедура разложения труднорастворимых продуктов занимает 3–5 мин, дальнейшая обработка растворов — еще 5–15 мин. Таким образом, использование микроволновой печи позволяет сократить длительность пробоподготовки с нескольких часов до 30 мин и на практике реализовать экспрессность атомно-спектральных методов анализа. В отличие от такого способа разложения пробы как сплавление, в данном случае солевой фон обусловлен только составом образцов и реакционной смеси, а не всеми компонентами, входящими в состав плавней.

2.8. Разрушение органических веществ (минерализация пробы)

Определение различных элементов, входящих в состав органических соединений (или неорганических соединений, но смешанных в пробе с органическими соединениями), требует часто полного разрушения органических компонентов пробы. Для этой цели могут быть предложены различные методы, ни один из которых, однако, не является универсальным, пригодным для всех случаев анализа. Большинство методов минерализации основано на окислении органического вещества тем или иным способом.

2.8.1. «Сухие» способы

- а) Самый старый («старинный») метод разрушения органических веществ — прокаливание пробы на воздухе. Прокаливание проводят в фарфоровой, кварцевой или платиновой чашке сначала осторожно до удаления основной массы воды, после чего температуру повышают до 500°C . Зола, получаемую после прокаливания и содержащую образовавшиеся нелетучие неорганические вещества, переводят в раствор одним из вышеописанных методов.
- б) Метод сжигания в токе кислорода отличается от сжигания на воздухе лишь тем, что чашечку (лодочку) с веществом помещают в нагреваемую трубку, через которую пропускают кислород. Этот метод более эффективен, чем сжигание на воздухе. Иногда сжигание проводят в закрытых сосудах (бомбах), чтобы можно было проанализировать газовую фазу.
- в) Иногда для облегчения последующего анализа используют сочетание прокаливания со спеканием. Для этого к пробе перед прокаливанием добавляют различные плавни: нитрат меди или магния; смесь нитрата меди и хлората калия; едкий натр; оксид кальция или магния; смесь оксида кальция с перманганатом калия.
- г) Можно применять также сплавление, по аналогии с тем, как это описано для перевода в раствор малорастворимых неорганических соединений, но обязательно с добавлением окислителя. При сплавлении добавляют различные вещества: смесь едкого натра с нитратом калия в серебряном тигле; пероксид натрия (проводят сплавление в никелевом или железном тигле).
- д) Весьма интенсивным методом разрушения органических и биологических проб является фотоллиз (фотохимическое разложение). Благодаря воздействию мощного УФ-облучения ртутных и ксеноновых ламп разрушаются комплексы металлов с гуминовыми и фульвокислотами в природных водах. Продолжительность фотоллиза колеблется от нескольких секунд до нескольких минут.
- е) Сухую минерализацию органических или металлоорганических соединений можно осуществить в условиях плазмен-

ной деструкции (низкотемпературная кислородная или аммиачная плазма). Для разложения миллиграммовых навесок органических соединений в низкотемпературной кислородной плазме высокочастотного разряда (100 °С) требуется не более 3–10 мин.

- ж) Для быстрого озоления биологических материалов перспективно использование лазерного излучения.

2.8.2. «Мокрые» способы

«Мокрые» способы применяют главным образом в тех случаях, когда «сухие» оказываются неподходящими. «Мокрые» способы не требуют высоких температур и поэтому не сопряжены с большими потерями летучих веществ; это их преимущество. Недостатки связаны с большими временными затратами (продолжительность процедуры) и необходимость введения большого количества реагента-окислителя, что может быть источником загрязнений. Операцию разложения проводят обычно в платиновых, фарфоровых или кварцевых чашках.

- а) Обработка азотной кислотой (метод Кариуса). Это самый «старинный» способ. Пробу обрабатывают при нагревании до 250 °С дымящей азотной кислотой в запаянной трубке. В ряде случаев разложение проводят азотной кислотой, содержащей 5% нитрата ртути в качестве катализатора.
- б) Обработка серной кислотой (метод Кьельдаля) или «мокрое сжигание». Окисление пробы можно провести при кипячении ее с концентрированной серной кислотой с добавлением катализаторов или без них.
- в) Обработка смесью серной и азотной кислот (метод Дениже). Разложение проводят при соотношении серной и азотной кислот 1 : 2,5 при нагревании в конической колбе. Во избежание потери азотной кислоты нагревание ведут сначала слабо, а затем при температуре кипения серной кислоты до обесцвечивания раствора. После охлаждения колбы и добавления воды раствор вновь нагревают до начала выделения паров серной кислоты. Повторное нагревание необходимо для разрушения образовавшейся в процессе реакции нитрозилсерной кислоты

NOHSO_4 , являющейся сильным окислителем. Разложение часто заканчивают добавлением хлорной кислоты и повторным нагреванием до кипения серной кислоты.

- г) Окисление пероксидом водорода или перманганатом. Для разрушения последних следов органических веществ, остающихся после обработки смесью серной и азотной кислот, а также одной из кислот-окислителей (серной, азотной, хлорной кислотой и т. п.), очень часто после кислотного окисления добавляют пероксид водорода или перманганат.
- д) Обработка различными другими окислителями. В отдельных случаях применяют такие окислители как смесь серной и хромовой кислот, смесь серной кислоты и пергидроля (1 : 1), смесь иодной и хлорной кислот (озоление углей), перхлорат калия в солянокислой среде, персульфат в щелочной среде (разложение соединений иода), перманганат в кислой и щелочной средах, соль церия(IV) в среде хлорной кислоты, периодат и т. д.
- е) Восстановительная обработка. В некоторых случаях разложение может быть проведено путем обработки пробы металлическим натрием в жидком аммиаке, абсолютном спирте и других растворителях (метод Степанова), а также металлическим калием или нагреванием в токе водорода. В результате такого разложения галогены переходят в соответствующие галогениды, а сера — в сульфид.

Глава 3

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

При анализе сложных веществ непосредственное определение того или иного элемента (без отделения сопутствующих элементов) возможно далеко не всегда, поскольку лишь немногие из известных и применяемых реагентов обладают специфичностью и позволяют провести определение интересующего элемента в присутствии других.

Мешающее действие сопутствующих элементов проявляется не только в том, что они дают эффект (аналитический сигнал), аналогичный определяемому элементу, но и в том, что в их присутствии часто происходит изменение поведения определяемого элемента, потеря им «индивидуальных свойств», в результате чего определяемый элемент образует соединение нестехиометрического состава, либо наблюдается потеря его в виде газообразного летучего соединения с каким-либо из компонентов анализируемой смеси. Поэтому в большинстве случаев необходимо прибегать к отделению мешающих элементов. При этом следует иметь в виду, что, если какой-либо метод дает вполне удовлетворительные результаты при отделении того или иного элемента из некоторых смесей, то это вовсе не гарантирует получение правильных результатов этим же методом в других условиях. Невозможно испытать метод в каждой из тысяч возможных комбинаций, которые могут встретиться на практике; и совершенно невозможно разработать такой метод, который был бы применим во всех без исключения случаях.

Например, метод отделения и определения кремневой кислоты выпариванием досуха солянокислого раствора и обезвоживанием сухого остатка дает хорошие результаты при анализе большинства обычных объектов, но его нельзя применять в присутствии таких элементов, как бор, фтор, сурьма или висмут (в присутствии фтора образуется летучее соединение SiF_4 ; бор всегда увлекается

осадком кремнекислоты; некоторое количество сурьмы, а также висмута захватывается осадком кремнекислоты в виде хлороксида сурьмы SbOCl и оксосоединений висмута). Поэтому при выборе метода разделения и последующего проведения самого процесса разделения выбранным методом необходимо соблюдать большую предусмотрительность не только с целью получения правильных результатов при определении компонентов исследуемого вещества, но и для того, чтобы вообще не «потерять» какой-либо из этих компонентов.

Методы разделения составляют основу методов *концентрирования* примесей («следов») элементов. При определениях следовых элементов используются высокочувствительные инструментальные методы, тем не менее, когда речь идет об определении одного атома примеси на миллиарды атомов элемента-основы, например в полупроводниковом кремнии или германии, нельзя проводить определение каким-либо одним методом, поскольку любой аналитический метод имеет предел, который достигнут для большинства элементов.

Прямые инструментальные методы часто не могут быть использованы и при анализе многих сложных объектов либо вследствие неомогенного распределения компонентов в образце, либо в связи с трудностями градуировки, когда отсутствуют стандартные образцы известного состава. Сказанное справедливо в отношении целого ряда промышленных, геологических, биологических материалов, объектов окружающей среды и веществ высокой чистоты, содержащих элементы на уровне мкг/г (10^{-6} г/г), нг/г (10^{-9} г/г) и пг/г (10^{-12} г/г). В таких случаях прибегают к концентрированию микрокомпонентов, т. е. к отделению подходящим способом основной массы макрокомпонента либо элементов-примесей с последующим анализом полученного концентрата микрокомпонентов различными химическими и инструментальными методами.

Таким образом, в основе операций разделения и концентрирования лежат одни и те же процессы, отличающиеся друг от друга лишь концентрациями разделяемых компонентов.

Разделение — это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого, причем их концентрации могут не отличаться либо

мало отличаться друг от друга (другими словами, разделяются компоненты с соизмеримыми концентрациями).

Концентрирование — это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества компонентов, содержащихся на уровне примесей (микрокомпоненты), к концентрации или количеству основного компонента (макрокомпонент). Здесь речь идет о разделении компонентов, резко различающихся по концентрации.

Для разделения и концентрирования используют чаще всего одни и те же методы, основанные на различии химических и физических свойств разделяемых компонентов: растворимости, сорбции, электрохимических характеристик, температур кипения, температур сублимации, агрегатного состояния и размера ионов, зарядов или масс и др. При этом отдельные методы больше пригодны для разделения компонентов, чем для концентрирования (например, бумажная и тонкослойная хроматография); ряд же других применяется исключительно для концентрирования (например, пробирная плавка).

В основу классификации методов концентрирования можно положить либо природу используемого процесса разделения, либо классифицировать их на основе числа и характера фаз, принимающих участие в процессе концентрирования. При первом подходе можно выделить в первую очередь две группы методов: 1) химические и физико-химические методы; 2) физические методы. Однако деление это носит условный характер, поскольку между ними нет четких границ.

Наиболее часто используют первую группу методов, к которой относят отгонку после химических превращений, осаждение и соосаждение, пробирную плавку, жидкостную экстракцию, ионный обмен, сорбцию, флотацию, химические транспортные реакции, частичное растворение матрицы, электрохимические методы (электролиз, электродиализ, инверсионная вольтамперометрия).

Во вторую группу включают зонную плавку, испарение и сублимацию в вакууме, магнитную сепарацию ионов, дистилляцию, кристаллизацию, фильтрацию, гель-фильтрацию, ультрацентрифугирование.

Химические методы концентрирования имеют ряд недостатков. Во-первых, в связи с предельно низкими концентрациями

и очень небольшими абсолютными количествами всегда имеется риск потери некоторого количества определяемого элемента. Во-вторых, при проведении химических операций основной опасностью является возможность внесения загрязнений. Источники загрязнений при химическом концентрировании весьма разнообразны: реагенты, посуда, аппаратура, воздух лабораторных помещений. Избежать загрязнений редкими элементами довольно легко, но в случае широко распространенных элементов (Fe, Al, Ca, Mg, Si, P, Cu) эта задача весьма сложна. Большая величина поправки на холостой опыт, часто превышающая количество определяемого элемента, ограничивает чувствительность методов определения.

Однако благодаря постоянно растущему многообразию химических реакций, используемых в процессах концентрирования, новым температурным режимам, новой аппаратуре с применением таких перспективных материалов, как стеклогуглерод, фторопласт, высокотемпературная керамика и др., химические методы концентрирования не утрачивают своего значения.

Характерной особенностью физических методов концентрирования микропримесей является отсутствие или очень малая величина поправки на холостой опыт.

Но обычно методы разделения и концентрирования классифицируют на основе числа и характера фаз, принимающих участие в этих процессах. Наибольшее значение имеют методы, основанные на распределении вещества между двумя фазами так, что одна из фаз становится концентратом микрокомпонентов (см. таблицу).

Вещество существует в трех фазах (состояниях): твердое вещество, жидкое и газообразное. Поэтому различают три основные группы методов разделения и концентрирования: выделение одного или нескольких компонентов в твердую фазу, в жидкую и в газообразную.

1. Разделения, основанные на равновесии между твердой и жидкой фазами. Наиболее известны и чаще применяются осаждение и соосаждение, а также адсорбционная и ионообменная хроматография, электролиз на твердых электродах и метод зонной плавки.

2. Методы разделения, основанные на равновесии между двумя жидкими фазами: экстракция органическими растворителями,

Таблица

Методы концентрирования микрокомпонентов, основанные на распределении веществ между двумя фазами.

Фаза, содержащая концентрат микрокомпонентов	Фаза, содержащая элементы матрицы	Методы концентрирования
Жидкость	Жидкость	Экстракция микрокомпонентов, экстракция матрицы, распределительная хроматография
Твердое тело	Жидкость	Сорбция микрокомпонентов, соосаждение микрокомпонентов, электролиз и цементация микрокомпонентов
Жидкость	Твердое тело	Сорбция элементов матрицы, осаждение матрицы, электролиз матрицы, выщелачивание микрокомпонентов растворителями, направленная кристаллизация и зонная плавка
Газ	Жидкость	Испарение микрокомпонентов
Жидкость	Газ	Испарение матрицы и мокрое озоление
Газ	Твердое тело	Испарение микрокомпонентов
Твердое тело	Газ	Сублимация матрицы, испарение матрицы после химических превращений (сухое озоление и др.)

распределительная хроматография и электролиз на ртутном катоде.

3. Методы разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа, имеют важное, хотя и ограниченное значение. К ним относятся определения влаги в различных материалах, карбонатов отгонкой CO_2 , а также отделение кремния в виде фторида и др.

Каждая из названных групп методов может включать как химические, так и физические методы концентрирования.

Однако известны также методы, основанные на разделении компонентов в одной фазе: электродиализ, электрофорез, диффузионные и термодиффузионные методы. Эти методы не вполне подходят под данную классификацию. Однако если представить себе, что компоненты системы под воздействием приложенной извне энергии разделяются на две части, которые могут быть изолированы, например, с помощью полупроницаемой мембраны при диализе, то и здесь можно условно говорить о распределении компонентов между двумя фазами.

Иногда встречаются и более сложные системы. Например, при экстракционном концентрировании микрокомпонентов может произойти расслаивание экстракта на две фазы с образованием трехфазной системы. Такие системы, естественно, не соответствуют приведенной классификации.

3.1. Индивидуальное и групповое концентрирование

Во многих случаях при анализе необходимо проводить многоэлементные определения (определение примесей тяжелых металлов в объектах окружающей среды, определение микрокомпонентов в почвах, растениях; определение вредных примесей и легирующих микрокомпонентов в электронных материалах). Перед таким определением необходимо сконцентрировать сразу группу определяемых элементов.

Однако не всегда можно за один аналитический прием охарактеризовать состав вещества. К тому же очень нужны и одно-

элементные определения (определение золота в рудах и концентратах, ртути в воздухе производственных помещений, дочернего элемента в материнском и др.). К сожалению, большинство одноэлементных методов, например спектрофотометрический и люминесцентный анализ, потому и являются одноэлементными, что присутствие нескольких компонентов в пробе искажает результаты определения или вообще не позволяет установить концентрацию нужного микрокомпонента. Следовательно, возникает необходимость устранить помехи, связанные с многоэлементностью пробы, повысить избирательность определения: маскировать матричные и другие мешающие компоненты, изменить степень окисления элемента матрицы или микрокомпонента, т. е. создать условия, в которых матрица и прочие микрокомпоненты не влияют на результаты. Такие условия обеспечиваются концентрированием. Таким образом, практика химического анализа требует от методов концентрирования решения проблемы как группового, так и индивидуального выделения микрокомпонентов.

Индивидуальное концентрирование — это процесс, в результате которого из образца выделяется один микрокомпонент или последовательно несколько микрокомпонентов.

Групповое концентрирование — процесс, при котором за один прием выделяется несколько микрокомпонентов. Оно удобно для всех многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, искровая масс-спектрометрия и т. д.), индивидуальное же — для одноэлементных (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия).

Индивидуальное концентрирование — это более тонкий и сложный процесс. Исследователю приходится оперировать не только с различиями свойств микрокомпонентов и матрицы; необходимо одновременно использовать различия в свойствах микрокомпонентов или создавать такие различия искусственно.

Избирательность концентрирования повышается, если оно является многоступенчатым. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя различные хроматографические методы и зонная плавка.

3.2. Абсолютное и относительное концентрирование

Различают абсолютное и относительное концентрирование. Абсолютное концентрирование — это операция, в результате которой микрокомпоненты переходят из большой массы образца в малую; при этом повышается концентрация микрокомпонентов. Примером может служить упаривание матрицы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей.

Относительное концентрирование, называемое также обогащением, — это операция, в результате которой увеличивается соотношение между микрокомпонентом и главными мешающими макрокомпонентами, т. е. между элементом-примесью в концентрате и элементом-основой. К последней в этом случае не относят растворитель.

Относительное концентрирование можно рассматривать как вариант разделения, с тем отличием, что исходные концентрации компонентов здесь резко различаются. Главная цель относительного концентрирования — замена матрицы, по тем или иным причинам затрудняющей анализ, подходящим коллектором. Например, определяя в арсениде галлия содержание меди и цинка, можно экстрагировать матричные элементы активным кислород-содержащим растворителем и затем любым методом определять микрокомпоненты, освобожденные от мешающей матрицы. Относительное концентрирование используют при анализе чистых веществ, а также металлов и сплавов, в ряде случаев при анализе минерального сырья.

На практике как абсолютное, так и относительное концентрирование в чистом виде встречается редко, обычно их комбинируют: заменяют матричные элементы на иную органическую или неорганическую матрицу и «сжимают» концентрат микрокомпонентов до небольшой массы дополнительным воздействием, например простым упариванием. Так, упаривание кислоты приводит не только к уменьшению объема анализируемой пробы, но и к повышению концентрации элемента-примеси по отношению к концентрации молекул кислоты; точно так же при концентрировании методом соосаждения решается задача не только разделения элемента-примеси и элемента-основы, но и перевода всех примесей в концентрат.

3.3. Удаление матрицы и выделение микрокомпонентов

Концентрирование может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы и выделением микрокомпонентов. Под *выделением* понимают процесс, в котором нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу или часть фазы. Оба способа с успехом используют на практике. Трудно отдать предпочтение одному из этих вариантов вообще, безотносительно к объекту анализа и методу последующего определения.

Выбор приема работы в большой степени зависит от природы анализируемого объекта. Если матрица простая (содержит один-два элемента), легче удалить именно матрицу: в этом случае отделение матрицы удобно в сочетании с многоэлементными методами определения, например с атомно-эмиссионным спектроскопией. Особенно часто удаление матрицы используют в анализе металлов высокой чистоты. Если же основа многоэлементная (сложные минералы, сплавы, почвы), выделяют микрокомпоненты.

Выбор зависит также от используемого метода концентрирования. Например, соосаждение удобнее для выделения микрокомпонентов, чем для удаления матрицы, так как при этом микрокомпоненты могут частично соосаждаться с матрицей. Испарение удобно для отделения матрицы сравнительно простых и однородных легколетучих объектов: природных вод, летучих галогенидов, кислот, органических растворителей.

Для группового концентрирования используют как удаление матрицы, так и выделение микрокомпонентов; для избирательного концентрирования предпочтительно выделение микрокомпонентов. По сравнению с выделением микрокомпонентов удаление матрицы, как правило, связано с большими расходами реактивов, времени, с потерями концентрируемых микрокомпонентов.

3.4. Количественные характеристики концентрирования

Каждый метод концентрирования имеет свои количественные характеристики. При описании любого метода концентрирования

используют по крайней мере три величины: степень извлечения, коэффициент концентрирования, коэффициент разделения.

Степень извлечения R — это безразмерная величина, показывающая, какая доля от абсолютного количества микрокомпонента сосредоточена в концентрате:

$$R = \frac{q_k}{q_{пр}}$$

где q_k и $q_{пр}$ — абсолютные количества микрокомпонента в концентрате и пробе. Степень извлечения чаще выражают в процентах:

$$R = \frac{q_k}{q_{пр}} \cdot 100$$

Степень извлечения обычно составляет менее 100% (или менее 1, если не переводят в проценты), поскольку микрокомпонент может теряться на стадиях разложения пробы и концентрирования вследствие испарения или неполного отделения, неполного разложения пробы, неаккуратных действий экспериментатора и значительной сорбции микрокомпонента стенками посуды и аппаратуры.

Зная степень извлечения, можно исправить результат определения, введя поправку на систематическую погрешность из-за потери микрокомпонента при неполном его извлечении, например, если степень извлечения равна 0,8, результат анализа следует разделить на 0,8.

Степень извлечения чаще всего устанавливают путем анализа стандартных либо специально приготовленных образцов с известным содержанием микрокомпонента. Из-за возможности потерь и загрязнений такой анализ следует проводить в строго контролируемых условиях, полностью имитирующих реальный процесс концентрирования. Степень извлечения может зависеть от концентрации микрокомпонента и его агрегатного состояния, что выясняют обычно на стадии разработки и апробации конкретного приема концентрирования.

Как правило, при работе с низкими концентрациями опасность потерь возрастает. В неорганическом анализе в большинстве случаев необходимо достигать степени извлечения микрокомпонентов более чем 95% или, по крайней мере, 90%.

Коэффициент концентрирования, или *фактор обогащения*, K показывает, во сколько раз изменилось отношение абсолютных

количеств микрокомпонента и матрицы в концентрате и в исходной пробе:

$$K = \frac{q_k}{Q_k} / \frac{q_{пр}}{Q_{пр}} = \frac{q_k}{q_{пр}} \cdot \frac{Q_{пр}}{Q_k} = R_{\text{микро}} \cdot \frac{1}{R_{\text{матр}}}$$

где Q_k и $Q_{пр}$ — абсолютные количества матрицы в концентрате и пробе, q_k и $q_{пр}$ — абсолютные количества микрокомпонента там же, $R_{\text{микро}}$ и $R_{\text{матр}}$ — степень извлечения микрокомпонента и матрицы. Таким образом, коэффициент концентрирования можно выразить через отношение степеней извлечения микрокомпонента и матрицы. При любом практически полезном концентрировании $R_{\text{микро}} = 1$, так что

$$K = \frac{Q_{пр}}{Q_k} = \frac{1}{R_{\text{матр}}}$$

Так как $q_{пр} \ll Q_{пр}$ и $q_k \ll Q_k$, то $Q_{пр}$ и Q_k обычно принимают равными общей массе пробы и концентрата соответственно. Если степень извлечения равна 1 ($R = 100\%$), формула упрощается:

$$K = \frac{Q_{пр}}{Q_k}$$

Коэффициент концентрирования учитывают при построении градуировочных графиков, выражающих зависимость аналитического сигнала от массы или концентрации микрокомпонентов. Поправку на коэффициент концентрирования вносят также при проведении количественного анализа другими методами, например при использовании метода добавок.

Выбор коэффициента концентрирования зависит от содержания микрокомпонента в пробе и применяемого метода анализа. Иногда (особенно при анализе следов) требуется достижение коэффициента концентрирования $> 10^5$, однако в большинстве анализов достаточным оказывается $K = 10^2 \div 10^4$, так как современные методы определения микрокомпонентов обладают высокой чувствительностью и хорошей селективностью. Применение многостадийного разделения позволяет повысить коэффициент концентрирования микрокомпонентов без заметных потерь.

При высоких степенях абсолютного концентрирования массу концентрата трудно измерить с необходимой точностью. В этом

случае концентрацию микрокомпонента в пробе (x , %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{q_k}{R \cdot Q_{\text{пр}}} \cdot 100$$

т. е. концентрация микрокомпонента в пробе равна отношению количеств микрокомпонента и макрокомпонента в пробе, выраженному в процентах:

$$x = \frac{q_{\text{пр}}}{Q_{\text{пр}}} \cdot 100 = \frac{q_k}{R \cdot Q_{\text{пр}}} \cdot 100$$

Коэффициент разделения S есть величина, обратная коэффициенту концентрирования:

$$S = \frac{Q_k}{q_k} / \frac{Q_{\text{пр}}}{q_{\text{пр}}} = \frac{Q_k}{q_k} \cdot \frac{q_{\text{пр}}}{Q_{\text{пр}}} = \frac{1}{K}$$

Наряду с разделением компонентов и концентрированием микрокомпонентов важное значение имеет *очистка* — операция, при которой нужно сохранить основу (макрокомпонент), отбросив примеси.

3.5. Метод осаждения

Метод осаждения — наиболее простой классический метод разделения, основанный на равновесии между твердой и жидкой фазами. Он сводится к тому, что в определенных условиях искомый компонент выделяется в осадок и, таким образом, отделяется от сопутствующих компонентов. Метод имеет два явных недостатка:

- 1) вследствие частичной растворимости осадков искомый компонент теряется;
- 2) происходит соосаждение других («ненужных») элементов, присутствующих в анализируемом объекте.

При осаждении элементы только перераспределяются между раствором и осадком, причем каждая фаза (раствор и осадок) всегда содержит смесь всех присутствующих в пробе элементов.

Поэтому этот метод применяют для более грубого (по сравнению с другими методами) разделения элементов.

Выделение в осадок того либо иного компонента разделяемой смеси осуществляется действием реагента-осадителя, при выборе которого предъявляется, прежде всего, требование об избирательности действия, т. е. он должен образовывать осадок только с определяемым ионом. Однако вследствие недостаточной избирательности большинства осадителей для достижения необходимого эффекта разделения обращают внимание на соблюдение определенных условий, регулирующих процесс осаждения, из которых наиболее важными являются произведение растворимости (ПР), pH среды и использование комплексообразующих реагентов.

Большинство катионов металлов осаждают в виде трудно-растворимых солей слабых кислот и гидроксидов. Для разделения и определения многих цветных металлов при анализе руд, сплавов и других объектов широко используют осаждение в виде сульфидов из-за их крайне малой растворимости. Это позволяет осаждать катионы металлов из очень разбавленных растворов, когда другие осадители уже неприменимы. Осаждение возможно даже в присутствии маскирующих агентов. Большое различие в растворимости сульфидов позволяет, регулируя pH среды использованием буферных растворов, проводить последовательное (ступенчатое) осаждение элементов. Так, при действии на раствор, содержащий ионы Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и др., сульфид-ионом в кислой среде (pH 1) в первую очередь осаждается наименее растворимый сульфид CdS ($\text{ПР} = 3,6 \cdot 10^{-29}$); при pH 2 выпадает осадок ZnS ($\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-23}$), а катионы остальных металлов остаются в растворе.

Наряду с осаждением сульфидов для отделения многих катионов металлов используют осаждение в виде карбонатов (таким образом достигается отделение почти всех катионов металлов от катионов щелочных металлов), фосфатов, фторидов, оксалатов и др.

Для разделения элементов широко применяют осаждение гидроксидов. При этом используется либо амфотерность некоторых гидроксидов, либо различие в растворимости. Так, железо отделяют от V, Mo и Al, обрабатывая раствор избытком едкой

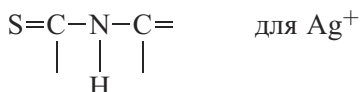
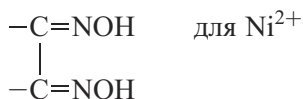
щелочи. При этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок, а остальные элементы вследствие амфотерного или кислотного характера их гидроксидов остаются в растворе в виде ионов VO_3^- , MoO_4^{2-} , AlO_2^- . Различие в растворимости гидроксидов дает возможность осуществить разделение соответствующих катионов регулированием pH раствора.

Специфичность действия реагентов-осадителей может быть повышена введением в раствор комплексантов, связывающих в комплекс мешающие ионы (маскировка). Так, при определении кальция в шлаках и других материалах его осаждают в виде оксалата при pH 4,2–4,6; в этих условиях железо и алюминий также образуют осадки гидроксидов и мешают определению кальция. Однако если перед добавлением оксалат-иона в раствор ввести винную кислоту, железо и алюминий связываются в виннокислые (тарtratные) комплексы и остаются в растворе. Приведем другой пример. Для определения никеля в сталях применяют диметилглиоксим. Этот реагент количественно осаждаёт никель только в среде, близкой к нейтральной; в этих же условиях осаждаётся и железо в виде гидроксида. Можно было бы отделить железо от никеля действием на осадок избытка аммиака (никель переходит в раствор, образуя растворимый аммиакат никеля), но на это потребуется значительное время, кроме того, осадок гидроксида железа может все-таки захватить некоторое количество никеля, что привело бы к неточности его определения. Поэтому значительно удобнее исключить осаждение железа, т. е. связать ионы Fe^{3+} в прочный растворимый виннокислый (тарtratный) комплекс путем введения в анализируемый раствор винной кислоты или тарtrата натрия; Ni^{2+} образует в этих условиях непрочный тарtratный комплекс, что не мешает осаждению никеля в виде диметилглиоксимата.

Кроме винной кислоты в качестве комплексантов применяют и другие гидроксокислоты (лимонную, щавелевую), а также комплексон III. Из неорганических реагентов в качестве маскирующих широко применяют NH_3 , KF , H_3PO_4 , KCN и др.

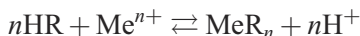
Очень удобны для перевода в осадок различных элементов органические реагенты-осадители, которые обладают рядом преимуществ перед неорганическими осадителями:

- 1) низкая растворимость в воде образующихся осадков, что позволяет выделять элементы из весьма разбавленных растворов;
- 2) меньшая степень соосаждения посторонних элементов;
- 3) легкая фильтруемость осадков;
- 4) большая специфичность, обусловленная наличием в молекуле реагента особых реакционных групп, например:

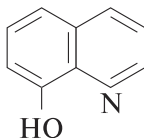


и т. д.

Реакции, происходящие при действии органических реагентов, относятся к различным типам. Из них особенный интерес в аналитической химии представляют реакции образования внутрикомплексных солей. При определении и разделении катионов с помощью органических осадителей очень важное значение имеет концентрация ионов водорода (рН раствора) во время осаждения. При взаимодействии с большинством органических реагентов происходит замещение атомов водорода в молекуле реагента на катион металла:



где R — сложный органический остаток; Me — металл. Положение равновесия реакции зависит от рН, что и используется при разделении катионов. Так, например, 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$



образует малорастворимые внутрикомплексные соли (оксихинолинаты) с большинством катионов, которые характеризуются

весьма разными величинами ПР (от 10^{-12} до 10^{-30}). Поэтому соответствующие катионы осаждаются при разных рН:

Металл	Fe(III)	Cu(II)	Mo(VI)	Al(III)	Ti(IV)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Pb(II)
рН полного осаджения	3–12	3–14	4–7	4–10	5–10	5–13	5–14	8–13	8,4–12,3

На этом основано разделение некоторых катионов. Например, для разделения алюминия и магния осаждение 8-оксихинолином ведут сначала в присутствии ацетатного буфера (рН~5), при этом осаждается только 8-оксихинолинат алюминия, тогда как магний остается в растворе. После отделения осадка в фильтрате создают аммиачную среду — осаждается 8-оксихинолинат магния. Аналогичным образом в тех же самых условиях можно осадить железо, титан и алюминий, оставив в растворе свинец, магний, щелочноземельные и щелочные металлы.

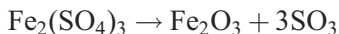
Необходимые условия для разделения элементов с применением 8-оксихинолина можно создавать, не только изменяя рН раствора, но и вводя в раствор комплексанты. Так, используя малоновую кислоту $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ в качестве маскирующего средства и надлежащим образом регулируя рН раствора, можно последовательно выделить из него Fe^{3+} , Al^{3+} и т. д.; в присутствии винной кислоты можно отделить Al^{3+} , образующий с ней достаточно устойчивый комплекс, от катионов Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и др., осаждаемых 8-оксихинолином и в присутствии винной кислоты.

Из других органических реагентов-осадителей, имеющих широкое применение в аналитической практике, следует отметить диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, купферон, тионалид, миндальную, антраниловую, фениларсоновую, хинальдиновую кислоты и др.

3.6. Метод соосаждения

При выделении определяемого элемента в виде труднорастворимого соединения в осадок обычно также переходят в большем или меньшем количестве компоненты, которые в данных условиях сами по себе не осаждаются. Это явление называется *соосаждением*. Например, если на раствор, содержащий смесь BaCl_2 с

FeCl_3 , подействовать серной кислотой, то следовало бы ожидать, что будет осаждаться только BaSO_4 , так как соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ растворима в воде. Однако в действительности вместе с BaSO_4 частично осаждается и Fe(III) , в чем можно убедиться, прокалив отфильтрованный осадок: остаток оказывается не чисто белым (BaSO_4), а окрашенным в коричневатый цвет из-за присутствия оксида железа, образовавшегося при прокаливании:



Увлечение осадком посторонней растворимой примеси может быть обусловлено различными причинами. При этом наиболее важное значение имеют явления *адсорбции* и *окклюзии*. При адсорбции загрязняющее вещество находится на поверхности твердой фазы, которая называется в этом случае *адсорбентом*. Количество адсорбированного вещества зависит от величины поверхности адсорбента, температуры, природы адсорбируемых ионов и ряда других факторов.

При окклюзии сосажденные примеси находятся внутри частиц осадка вследствие образования химических соединений между осадком и сосаждаемой примесью, вследствие явления внутренней адсорбции в процессе формирования осадка или же вследствие изоморфизма (образование смешанных кристаллов ионами с одинаковым координационным числом и близкими радиусами).

В приведенном примере сосаждение играет отрицательную роль и приводит к погрешностям анализа, т. е. к получению неправильных результатов. Однако сосаждение может быть также полезным как метод концентрирования микрокомпонентов.

В аналитической практике нередко случаи, когда концентрация определяемого компонента в растворе настолько мала, что осаждение в его простой форме обычно нельзя применить, даже если осадок имеет очень низкую растворимость (так как при такой концентрации не достигается ПР соответствующего осадка); может также образоваться коллоидный раствор, из которого выделить твердую фазу (осадок) затруднительно. Именно в таких случаях полезно применять сосаждение определяемого микрокомпонента пробы с каким-либо подходящим *коллектором* (коллектор, или носитель, — малорастворимое соединение, с кото-

рым соосаждаются концентрируемые вещества). Например, при определении примесей Bi, As и Sb, содержание которых в металлической меди составляет величину порядка нескольких сотых или тысячных долей процента, хотя и можно подобрать для них соединения с достаточно малой растворимостью, тем не менее отделить фильтрованием малые количества образуемых осадков очень трудно: образование коллоидных растворов, прилипание к стенкам сосуда и другие явления могут совершенно исказить результаты. В связи с этим предварительно получают концентрат примесей, для чего растворяют навеску меди в азотной кислоте и после добавления к раствору хлорного железа осаждают Fe^{3+} небольшим количеством карбоната натрия. Образующийся осадок гидроксида и основных солей железа захватывает гидроксиды Bi и Sb, а также As (в виде арсената железа). Дальнейший анализ полученного аналитического концентрата выполняют обычными методами.

Для выделения микропримесей необязательно вводить в анализируемый раствор посторонний элемент. Коллектором может служить осадок, образующийся при частичном выделении элемента-матрицы. Так, при анализе солей Ni, Co, Zn, Cu примесь железа выделяют частичным осаждением матрицы в виде фосфата. Этот прием особенно удобен при использовании гидроксидов в качестве коллекторов.

Коллекторами обычно служат различные осадки с хорошо развитой поверхностью (гидроксиды алюминия и железа, диоксид марганца, фосфат титана и др.). Иногда используют и смешанные коллекторы: например, групповое концентрирование Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn из природных вод осуществляют с помощью смешанного коллектора — гидроксидов магния и железа.

Выбор коллектора определяется рядом факторов, главным из которых является его способность осаждать следы вещества достаточно полно. Часто необходимо, ограничить количество коллектора, так как с ним в большей или меньшей степени могут соосаждаться другие вещества, присутствующие в растворе, что приводит к осложнениям при определении искомого компонента. Следует учитывать и требования последующего применяемого метода определения: коллектор должен быть веществом, не мешающим конечному определению микрокомпонента. Так, частным

требованием эмиссионного спектрального анализа является использование элементов с простым спектром, поэтому в качестве коллекторов подходят, например, гидроксиды Al и Zn, а не Fe или Mn. Иногда как коллектор удобно соединение, которое после проведения соосаждения может быть легко удалено испарением. Именно такими коллекторами являются сульфиды ртути и мышьяка, применяемые для концентрирования тяжелых металлов, или теллур при выделении благородных металлов. Осадок после фильтрования прокаливают, при этом коллектор улетучивается, а захваченные им примеси остаются.

В ряде случаев коллектор не удаляют, а используют непосредственно для анализа. Например, при анализе почв следы мышьяка соосаждают с сульфидом молибдена. Осадок после высушивания анализируют рентгенофлуоресцентным методом (пример комбинированного метода).

Особенно удобны в качестве коллекторов для выделения следов металлов органические соосадители, с которыми микрокомпоненты соосаждаются в виде различных соединений (ионных ассоциатов, хелатов и др.). Применение органических коллекторов позволяет практически полностью извлекать следы элементов из чрезвычайно разбавленных растворов. Извлечение может быть как групповым, так и высокоизбирательным в зависимости от выбранных условий и природы органического соосадителя.

Органические соосадители выгодно отличаются от неорганических тем, что коллектор легко может быть удален озолением осадка или кислотной минерализацией («мокрое сжжение»). Последний метод нельзя использовать в случае соосаждения летучих элементов, таких как B, Ge, Re, Si, Se, Os и др., во избежание потерь при озолении.

На соосаждение оказывают влияние такие факторы, как химические и кристаллохимические свойства компонентов, состояние соосаждающегося элемента в растворе, скорость и порядок добавления реагентов, процесс старения осадка, кислотность раствора, время и температура нагревания раствора и др.

Метод соосаждения микрокомпонентов с коллектором используют очень часто при анализе пресных, морских и сточных вод, металлов высокой чистоты и неорганических соединений. Осо-

бенно важное значение имеет метод соосаждения для определения малых количеств различных рассеянных и редких элементов в минералах и горных породах.

По степени абсолютного концентрирования, простоте и аппаратурному оформлению соосаждение является одним из лучших методов. Коэффициент концентрирования тяжелых металлов при содержании в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/л достигает 10^3 , степень извлечения составляет $>90\%$. При этом методы осаждения и соосаждения используются только для получения аналитического концентрата, а само определение микрокомпонента выполняется другими методами, чаще всего фотометрическим, полярографическим или атомно-эмиссионным. В последние годы соосаждение применяется, как правило, в комбинации с методами количественного анализа, в основе которых положено получение аналитического сигнала от твердых образцов, например с атомно-эмиссионным, рентгенофлуоресцентным или искровым масс-спектральным. Недостатком метода соосаждения является длительность процесса.

3.7. Метод экстракции

Экстракция — это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами с условием преобладания его в одной из фаз. Наиболее часто используют системы, где одна фаза — водный раствор, а другая — не смешивающийся с водой органический растворитель, природа которого в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию; из органических растворителей чаще всего используют бензол, толуол, циклогексан, хлороформ, четыреххлористый углерод, изоамиловый и бутиловый спирты, диэтиловый эфир, этилацетат, кетоны, карбоновые кислоты и др.

Органический растворитель в экстракционных системах может либо непосредственно взаимодействовать с веществом в водной фазе, давая экстрагируемое соединение, либо служить средой, в которой растворен тот либо иной органический реагент, вступающий в химическую реакцию с веществом в водной фазе с

образованием экстрагируемого соединения. Этот реагент носит название *экстракционного реагента*, а вся система в целом (т. е. раствор экстракционного реагента в органическом растворителе или смеси растворителей), которая используется для экстракции вещества из водной фазы, — *экстрагента*. Например, раствор 8-оксихинолина в хлороформе — экстрагент; 8-оксихинолин — экстракционный реагент.

Причиной экстракции является различная растворимость вещества в водной и органической фазах; поэтому при контакте последних вещество распределяется между ними таким образом, что концентрация его в одной фазе увеличивается, а в другой уменьшается до тех пор, пока при некотором отношении концентраций C_o/C_v (C_o и C_v — концентрации вещества в органической и водной фазах) не установится динамическое равновесие (при постоянных температуре и давлении): $C_v \rightleftharpoons C_o$. Это отношение является важной количественной характеристикой процесса и называется *коэффициентом распределения*:

$$D = \frac{C_o}{C_v} \quad (1)$$

Коэффициент распределения зависит от температуры, свойств вещества и свойств фаз, т. е. его значение изменяется с изменением экспериментальных условий. При постоянной температуре зависимость равновесной концентрации C_o от равновесной концентрации C_v может быть прямо пропорциональной или более сложной. В случае прямой пропорциональности (большинство процессов при малых концентрациях) коэффициент распределения D — постоянная, не зависящая от общей концентрации растворенного вещества. Зная D , можно по концентрации вещества в одной фазе рассчитать его концентрацию в другой фазе.

Другой количественной характеристикой процесса экстракции является *степень извлечения* R — доля (или процент) от общего количества вещества, экстрагируемая в фазу органического растворителя при данных условиях:

$$R\% = \frac{q_o}{q_v + q_o} \cdot 100, \quad (2)$$

где q_o и q_v — количество вещества в органической и водной фазах. Принимая во внимание, что $q = CV$ (V — объем фазы), можно найти зависимость между D и R с учетом формулы (1):

$$R_{\%} = \frac{C_o V_o D}{C_o V_v + C_o V_o D} \cdot 100 \quad (3)$$

При равенстве объемов водной и органической фаз

$$R_{\%} = \frac{D}{1 + D} \cdot 100 \quad (4)$$

При $D \gg 1$ наблюдается практически полное извлечение, т. е. $R \approx 100\%$.

Если же объемы органической и водной фаз различны, то, преобразуя формулу (3), получаем

$$R_{\%} = \frac{V_o}{\frac{1}{D} V_v + V_o} \cdot 100 = \frac{D}{\frac{V_v}{V_o} + D} \cdot 100 \quad (5)$$

Если D не зависит от концентрации (прямолинейная зависимость), R также не зависит от концентрации. При $D \gg V_v/V_o$ вещество практически полностью извлекается за одну операцию, т. е. $R \approx 100\%$. Если же D мало, то, поскольку R не зависит от концентрации, операцию экстрагирования можно повторять до тех пор, пока все вещество не будет практически полностью извлечено из данной порции раствора. При малых D эффективность извлечения можно повысить путем увеличения объема органической фазы V_o .

В случае разделения двух компонентов А и В используют иногда такую количественную характеристику как *фактор (коэффициент) разделения*:

$$K_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (6)$$

Хорошие результаты разделения достигаются при $K_{A/B} \geq 10^4$ и $D_A \cdot D_B \sim 1$.

Химические процессы, протекающие при экстракции неорганических соединений, разнообразны по природе экстрагируемого соединения и в ряде случаев довольно сложны. В зависимости от природы экстрагируемого соединения различают несколько типов экстракционных систем.

1. *Молекулярные соединения.* Эти экстракционные системы включают экстракцию неорганических веществ, которые ни с одним из растворителей не образуют химических соединений. К таким веществам относятся молекулярные соединения с ковалентными связями типа I_2 , $HgCl_2$, $SnBr_4$, $AsCl_3$, BiI_3 , OsO_4 , некоторые газы и др. Общим для них является плохая растворимость в воде, но хорошая растворимость во многих органических растворителях; поэтому распределение таких веществ между фазами определяется чисто физическими явлениями — переносом вещества под действием ван-дер-ваальсовых сил и гидрофобными взаимодействиями.

2. *Внутрикомплексные соединения (ВКС, хелаты)* — соединения катионов металлов с органическими полидентатными реагентами (8-оксихинолин, дитизон, диметилглиоксим, купферон, ацетил-ацетон и др.). ВКС распределяются как простые ковалентные молекулы, однако здесь существует множество побочных реакций, протекающих и в водной, и в органической фазах и усложняющих процессы.

Все хелаты характеризуются значительным различием растворимости в воде и органических растворителях, поэтому значения коэффициентов распределения здесь обычно высокие. Однако абсолютная растворимость этих соединений в органических растворителях невелика, поэтому этот класс соединений используют в основном для группового выделения (и концентрирования) микроколичеств элементов. Хотя здесь природа растворителя и не оказывает существенного влияния на экстракцию, тем не менее выбор растворителя зависит от состава экстрагирующегося соединения.

Недостатком экстракции хелатов является неселективность многих из распространенных комплексобразующих реагентов. Однако создание определенных условий экстракции (рН, концентрация экстракционного реагента, маскирующие комплексобразующие вещества) обеспечивает успешное разделение элементов (рис. 20).

Экстракция в виде хелатов имеет наибольшее распространение в практике аналитического контроля.

3. *Ионные ассоциаты (ионные пары)* представляют собой соли, образованные крупными катионами и крупными анионами. К

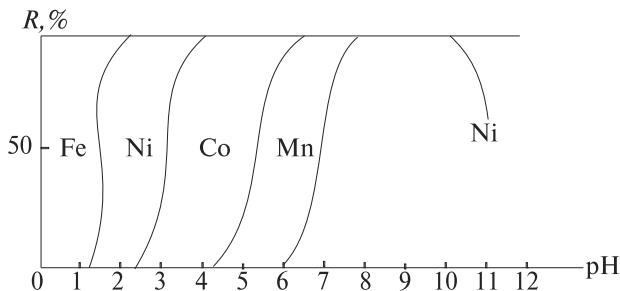


Рис. 20. Влияние pH на экстракцию металлов 0,01 M раствором 8-оксихинолина в хлороформе

числу первых относятся катионы тетрафениларсония $(C_6H_5)_4As^+$, тетрафенилфосфония $(C_6H_5)_4P^+$, комплексные катионы металлов, например фенантролинат железа $Fe(Phen)_3^{2+}$, катионы основных красителей и некоторых органических оснований и др., а к числу вторых — анионы неорганических кислот: ClO_4^- , MnO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- , анионы ацидокомплексов типа $FeCl_4^-$, $GaCl_4^-$, $SbCl_6^-$. В большинстве случаев природа растворителя не оказывает влияния на экстракцию.

В органическую фазу могут извлекаться ассоциаты типа $(H_3O \cdot nH_2O \cdot mS)^+(FeCl_4)^-$, где вода и экстракционный реагент S входят во внутреннюю сферу комплексного катиона (n и m — переменные, зависящие от условий и природы экстракционного реагента). Здесь применяют сольватирующие растворители.

Экстракция ионных пар происходит быстро и идет из сильно-нокислых растворов. Извлечение растет с ростом концентрации компонентов ионной пары, поэтому в отличие от хелатов используется для больших количеств элементов (макрокомпонента или основы), причем примеси остаются в водной фазе.

Экстракция позволяет осуществлять как абсолютное, так и относительное концентрирование, индивидуальное и групповое выделение микрокомпонентов. Она пригодна как для сброса матрицы, так и для отделения микрокомпонентов. После абсолютного концентрирования концентрация определяемых элементов в органической фазе увеличивается, поскольку объем экстрагента всегда меньше объема водной фазы. Естественно, что в этом

случае коэффициенты распределения экстрагируемых микрокомпонентов должны быть большими ($D \gg 500$). Абсолютное концентрирование часто применяют при анализе речной и морской воды, промышленных стоков. Но обычно абсолютное концентрирование сочетают с относительным: при экстракции микрокомпонента в малый объем экстрагента (абсолютное концентрирование) он одновременно отделяется от элемента-основы (относительное концентрирование).

Экстракционное концентрирование может быть избирательным и групповым: выбор между ними определяется задачей анализа и методом последующего определения.

Избирательное концентрирование, при котором из пробы выделяется один элемент или последовательно ряд элементов, применяется обычно в сочетании с фотометрическим, флуориметрическим или атомно-абсорбционным методами определения, когда одновременное присутствие в концентрате нескольких элементов может исказить результаты анализа. Для избирательного концентрирования необходимо тщательное соблюдение условий эксперимента (выбор экстрагента, маскирующих агентов, pH водной фазы и др.) для устранения мешающего влияния посторонних элементов. Примером избирательного экстракционного концентрирования может служить концентрирование микропримеси марганца в медных сплавах и сталях: после растворения образца в кислоте марганец(II) экстрагируют при pH 8 теноилтрифторацетоном $C_8H_5O_2F_3S$ в присутствии маскирующих веществ — винной кислоты и фтор-ионов; далее с концентратом, проводят пламенно-фотометрическое определение марганца.

При групповом концентрировании, позволяющем за один прием выделять несколько элементов-примесей, аналитический контроль упрощается, снижаются затраты реагентов и продолжительность проведения многоэлементного определения. Групповое концентрирование часто применяют в сочетании с атомно-эмиссионным, масс-спектральным, рентгенофлуоресцентным и полярографическим определением, когда взаимное влияние элементов на результаты определения не слишком значительно. Примером группового концентрирования может служить экстракция большого количества микропримесей элементов в виде пирролидиндитиокарбаматов и дитизонатов хлороформом при анализе

алюминия и его соединений при ступенчато изменяющемся рН (в градиенте рН). Экстракт выпаривают, минерализуют и анализируют сухой остаток (концентрат) атомно-эмиссионным методом.

Экстракция дает возможность отделять микрокомпоненты от макрокомпонента (матрицы) двумя способами: при одном из них экстрагируют микрокомпоненты, при другом — матрицу, при этом примеси остаются в водной фазе. Выбор приема зависит от конкретных условий, но экстракция микропримесей в общем случае более удобна, так как при этом происходит более полное их отделение от основного вещества; однако она требует более тщательной очистки реагентов. Объектами для экстракции микрокомпонентов являются природные и сточные воды, соли щелочных и щелочноземельных металлов, соединения металлов, существующих при экстракции в виде анионов. Например, при определении Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в морской воде их экстрагируют раствором пирролидиндитиокарбамата аммония в метилизобутилкетоне с последующим атомно-абсорбционным анализом экстракта.

Экстракционное извлечение основного компонента требует большего расхода реагентов, что приводит к увеличению поправки на холостой опыт, но зато позволяет получить концентрат, содержащий большее число элементов-примесей. Извлечение матрицы успешно только в том случае, когда анализируемая проба имеет сравнительно простой макроэлементный состав. Поэтому оно широко применяется главным образом при анализе металлов и сплавов, простых солей и оксидов. Гораздо реже извлечение матрицы применяют при анализе природных объектов, например горных пород или биологических материалов. Примеры: при атомно-эмиссионном определении 10^{-4} – $10^{-5}\%$ Mn, Cu, Ni, Cr, V, Co, Al, Pb, Ti и Zr в железе высокой чистоты основу предварительно отделяют экстракцией диэтиловым эфиром из 6 M HCl; микропримеси Cu, Pb, Cd, Zn, In и Bi в высокочистом галлии определяют полярографическим методом после экстракции элемента-основы из солянокислого раствора бутилацетатом и выпаривания водной фазы с соляной кислотой.

Эффективным методом разделения элементов с близкими свойствами (коэффициенты распределения D практически не различаются) является метод *колоночной экстракционной хромато-*

*графи*и (см. разд. 3.8), где химизм процесса *экстракционный*, а метод работы — *хроматографический*.

Экстракцию часто сочетают с другими методами концентрирования. Например, при определении микропримесей в арсениде галлия мышьяк отгоняют в виде тригалогенида, а галлий экстрагируют из солянокислого раствора диэтиловым или диизопропиловым эфиром.

Экстракция может быть осуществлена и расплавами веществ. В таких процессах участвуют две группы органических соединений: вещества, являющиеся одновременно реагентом и растворителем (например, 8-оксихинолин), и вещества, выступающие в роли легкоплавких растворителей при извлечении комплексов металлов из водной фазы (например, нафталин, дифенил, бензофенон). Преимущества экстракции расплавами перед обычной экстракцией:

- 1) экстракция металлов, легко гидролизующихся в водных средах, например циркония. Оксихинолинат этого элемента при pH 5–7 полностью переходит в расплав;
- 2) можно создать очень высокую концентрацию реагента, поэтому равновесие образования малоустойчивых комплексов сдвигается в сторону их образования;
- 3) по этой же причине, а также из-за повышенной температуры (что подразумевает применение расплавов) увеличивается скорость извлечения, что важно в случае экстракции соединений, образующихся медленно, например из кинетически инертных комплексов;
- 4) лучшее сочетание с методом РФА и другими методами определения, требующими твердой пробы. Так, например, при рентгенофлуоресцентном анализе природных вод и органических материалов Co, Cr, Cu, Fe, Ni и Zn извлекают в расплав 8-оксихинолина.

Операция экстракции очень проста. В лабораторной практике ее проводят в *делительной воронке*, в которой фазы перемешиваются плавным переворачиванием воронки вручную или встряхиванием на механическом вибраторе (так называемая *периодическая экстракция*). Периодическую экстракцию используют при сравнительно высоких коэффициентах распределения металлов

(обычно для этого достаточно однократной экстракции). После полного перемешивания фазы сливают отдельно.

В случае необходимости извлечения компонента из органической фазы в водную используют *реэкстракцию*, которую осуществляют взбалтыванием органической фазы с растворами кислот или реагентов, разрушающих комплексное соединение, в виде которого данный элемент был выделен в органическую фазу.

Для систем с небольшими коэффициентами распределения используют *многоступенчатую (непрерывную) экстракцию*, которую осуществляют в специальных аппаратах — *автоматических экстракторах*, при которой через водный раствор постоянно пропускают (путем пробуксовывания) свежие порции экстрагента. Непрерывность процесса, несмотря на малое значение коэффициента распределения в этой экстракционной системе, позволяет полностью извлечь отделяемый компонент. Таким образом извлекают золото метилизобутилкетонем из цианидных растворов, которое затем определяют атомно-абсорбционным методом. Извлечение примесей Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Zn из морской воды осуществляют экстракцией их диэтилдитиокарбаматов смесью *n*-бутанола и метилизобутилкетона на автоматизированной экстракционной системе, сочлененной с 6-канальным атомно-флуоресцентным спектрометром.

По степени абсолютного концентрирования (отношение концентрации микропримесей в органической фазе к концентрации в водной) экстракция уступает соосаждению с неорганическими и органическими соосадителями, однако относительное концентрирование (отношение концентрации в органическом растворителе микроэлемента к другим элементам, присутствующим в водном растворе в несравнимо больших концентрациях), т. е. обогащение, может быть при экстракции очень эффективным.

Поскольку экстракционное концентрирование связано с использованием реагентов, что приводит к поправке на холостой опыт, оно уступает в этом отношении *испарению при высокой температуре, зонной плавке* (см. ниже) и другим методам, которые не связаны с химическими реакциями и реагентами. Недостатком экстракции является также необходимость использования в некоторых случаях довольно огнеопасных и физиологически вредных растворителей.

Достоинством же экстракции является универсальность, поскольку этот метод приложим практически ко всем элементам. Метод экстракции экспрессен и прост в техническом исполнении, легко поддается автоматизации. В сочетании с инструментальными методами анализа он позволяет решать многие сложные проблемы анализа руд, сплавов, чистых веществ, продуктов ядерных реакций и других объектов. Все это предопределило широкое распространение и прочное утверждение экстракции как метода выделения, разделения и концентрирования элементов не только в аналитическом контроле, но и в ряде отраслей промышленности (химической, металлургической, полупроводниковых материалов, атомной технологии и др.).

3.8. Сорбционные методы

Сорбционные методы концентрирования основаны на различном поглощении растворенных веществ, газов и паров твердыми или жидкими поглотителями (*сорбентами*). В отличие от соосаждения здесь поглощение происходит уже на готовом сорбенте.

В процессе сорбции вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами: твердое тело — жидкость, твердое тело — газ, жидкость — газ. В неорганическом анализе чаще всего сорбцию проводят в системе твердое тело — жидкость.

По различию в механизме взаимодействия вещества с сорбентом выделяют *физическую* (или *молекулярную*) *сорбцию* и *хемосорбцию*. При *физической сорбции* взаимодействие между сорбентом и сорбируемым веществом (*сорбатом*) обусловлено межмолекулярными силами, причем различают *адсорбцию* (поглощение вещества поверхностью сорбента) и *абсорбцию* (поглощение вещества всей массой сорбента).

Хемосорбция — это поглощение, основанное на протекании химических реакций между сорбентом и сорбируемым веществом с образованием химических соединений (ионный обмен, комплексообразование, окисление—восстановление и др.). Однако на практике трудно встретить в чистом виде любой из механизмов сорбции: обычно они действуют в сочетании. Так, адсорбция обычно предшествует хемосорбции. При концентрировании мик-

рокомпонетов наибольшее распространение получили адсорбционные и хемосорбционные методы, причем среди последних — ионный обмен и сорбция, сопровождающаяся комплексообразованием (например, на хелатообразующих сорбентах).

Процесс сорбции можно осуществлять различными способами. С этих позиций различают *статический*, *динамический* и *хроматографический* способы, причем в каждом из них используются оба механизма сорбции.

Статический (или *одноступенчатый*) способ — это однократное распределение компонентов между фазами. При концентрировании в статических условиях сорбцию микрокомпонентов выполняют обычным погружением сорбента в раствор пробы. Для ускорения достижения равновесия раствор перемешивают механически или с помощью ультразвука. Механизм концентрирования — молекулярный или хемосорбционный, в частности *ионообменный*, основанный на обмене ионов раствора на ионы того же знака заряда, входящие в состав *ионообменника* (*ионита*).

Для разделения компонентов смеси статическим способом необходимо, чтобы они сильно различались по способности распределяться между фазами и при установлении равновесия одни компоненты преимущественно находились в одной фазе, а другие — в другой, т. е. разница в коэффициентах распределения разделяемых компонентов должна быть большой. Коэффициент распределения определяется как отношение равновесной концентрации компонента в одной фазе (например, в твердой) к равновесной концентрации того же компонента в другой фазе (например, в жидкости):

$$D = C_1/C_2$$

где D — коэффициент распределения, C_1 — равновесная концентрация компонента в одной фазе, C_2 — равновесная концентрация компонента в другой фазе.

Методами сорбции можно извлекать как микрокомпоненты, так и матрицу. Для конечного определения сорбируемых микрокомпонентов сорбент отделяют от раствора декантацией или фильтрованием и после промывания (для удаления посторонних элементов) десорбируют микрокомпоненты. Десорбцию проводят аналогично сорбции, используя для этого соответствующие растворители. В ряде случаев перед определением микрокомпонен-

тов проводят растворение или озоление сорбента. Но можно анализировать сорбент, содержащий микрокомпоненты, и непосредственно, если для их определения использовать такие методы, как рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный или атомно-абсорбционный с термической атомизацией. Так, в случае рентгенофлуоресцентного определения достаточно спрессовать сорбент с концентратом примесей в таблетку. Атомно-абсорбционный метод с термической атомизацией использован для определения микроколичеств Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn в природных водах после их концентрирования на ионите (катионит дауэкс А-1).

Динамический и хроматографический способы основаны на многократном распределении компонентов системы между фазами. *Динамический* вариант селективного концентрирования микрокомпонентов с использованием механизмов молекулярной сорбции и хемосорбции осуществляют фильтрованием раствора анализируемой пробы через тонкий слой мелкозернистого сорбента, нанесенный на какую-либо подложку, слой бумаги, обладающей сорбционными свойствами, или специально изготовленную мембрану. Это очень простой прием концентрирования, но его использование возможно только в случае существенно различающихся коэффициентов распределения разделяемых компонентов и быстрого протекания самого процесса сорбции. Для достижения максимального извлечения микрокомпонентов необходимо обеспечить невысокую скорость фильтрования или повторять операцию несколько раз до достижения сорбционного равновесия. Промывание сорбента и десорбцию микрокомпонентов проводят фильтрованием соответствующих растворов.

Хроматографические методы, также являющиеся многоступенчатыми, используют в случаях, когда коэффициенты распределения компонентов смеси между двумя фазами различаются мало, и поэтому разделить их одноступенчатым способом не удастся. *Хроматография* — это очень распространенный способ разделения и концентрирования веществ, основанный на различии в их коэффициентах распределения между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая направленно движется относительно первой (вдоль колонки или тонкого слоя неподвижной фазы).

Для хроматографии характерны наличие достаточно большой поверхности раздела между фазами и динамический способ

выполнения разделения. Сочетание этих двух признаков делает хроматографию высокоэффективным методом разделения, позволяющем отделить друг от друга очень близкие по их свойствам вещества, даже такие, как изотопы элементов или оптически активные изомеры.

Для концентрирования микрокомпонентов используют различные сорбенты, которые наряду с хорошей поглотительной способностью и избирательностью должны легко регенерироваться и быть химически и механически устойчивыми. Из *неорганических сорбентов* применяются гидратированные оксиды, сульфиды, фосфаты поливалентных металлов, например гидратированные диоксиды и фосфаты титана, циркония, олова и кремния, сульфид меди, соли гетерополикислот. Механизм действия этих веществ различен, но наиболее часто сорбция обусловлена ионным обменом и комплексообразованием. Достоинствами неорганических сорбентов являются устойчивость к нагреванию, действию ионизирующих излучений, органическим растворителям, нередко высокая избирательность. Из их недостатков можно отметить не всегда достаточно высокую емкость и плохую воспроизводимость сорбционных свойств от партии к партии.

Неорганические сорбенты были использованы при выделении микроколичеств Ga, In, Ge, Mo, V, W и U из морской воды (сорбция на гидратированном оксиде титана с последующим анализом концентрата атомно-эмиссионным методом) и микроколичеств P, As и W при анализе вод и донных отложений (сорбция на оксид алюминия с последующим определением нейтронно-активационным методом), а также для извлечения из воздуха паров ртути (сорбция на сульфиде свинца и определение ртути атомно-эмиссионным методом с полым железным катодом).

Из *органических сорбентов* широкое применение нашли активные угли, обычная и модифицированная целлюлоза, хелатообразующие сорбенты, синтетические иониты.

Активные угли имеют чрезвычайно развитую микро- и макропористость; их получают выжиганием древесины или костей животных без доступа воздуха. На активных углях преобладают процессы молекулярной адсорбции (хотя играет роль и сорбция по другим механизмам, например ионный обмен). Система включает *адсорбент* — вещество с развитой удельной поверхностью

и *адсорбат* — вещество, молекулы которого поглощаются. При адсорбции вещество концентрируется на поверхности раздела фаз под действием молекулярных сил поверхности адсорбента. Физическая адсорбция обычно легко обратима. Активный уголь используют для концентрирования серебра и золота при их определении в горных породах и рудах, свинца из воздуха путем фильтрации через графитовый диск с последующим определением атомно-абсорбционным методом, примесей ряда металлов (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb), содержащихся в перхлорате натрия NaClO_4 (в последнем случае соль растворяют в воде и полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр, покрытый тонким слоем активного угля; после десорбции примесей концентрированной азотной кислотой их определяют атомно-абсорбционным методом).

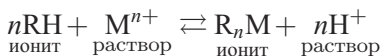
Очень часто на активных углях сорбируют комплексы металлов со специально добавленными реагентами (*хелаты*), которые подбирают так, чтобы адсорбция макрокомпонента была значительно меньше адсорбции комплексов микрокомпонентов. Эффективность концентрирования комплексных соединений определяется константами устойчивости, природой комплекса и строением лигандов, зарядом металла-комплексобразователя. Этот прием осуществляют, вводя комплексообразующий агент в анализируемый раствор либо непосредственно закрепляя его на активном угле. Сорбция хелатов на активных углях — один из методов группового концентрирования микропримесей в природных водах. Групповое концентрирование Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Co, Pb, Re и т. д. из природных вод достигается адсорбцией микрокомпонентов после перевода их в хелаты с дитизоном, дифенилкарбазидом, 8-оксихинолином и последующего фильтрования раствора через бумажный фильтр, покрытый активным углем. Микрокомпоненты поглощаются количественно, коэффициент концентрирования составляет $\sim 10^4$. В полученном концентрате примеси можно определять непосредственно атомно-эмиссионным, рентгенофлуоресцентным, нейтронно- или γ -активационными методами, либо после десорбции их азотной кислотой атомно-абсорбционным и фотометрическими методами. При определении примесей (Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn) в вольфраме их концентрируют на активном угле в виде ди-

этилдитиокарбаматов, десорбируют азотной кислотой и определяют методами атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализа.

В практике разделения и концентрирования элементов широко используются в качестве сорбентов природные и синтетические полимеры — высокомолекулярные органические (или неорганические) соединения. Из подходящих для этих целей *природных полимеров* следует назвать полисахарид *целлюлозу* (или растительную клетчатку). Хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Целлюлозу применяют для концентрирования Pt-металлов из разбавленных растворов. При определении микроколичеств Cu, Fe, Mn и Zn в почвенных вытяжках концентрирование осуществляют пропусканием анализируемого раствора через хлопковую вату. Этот же сорбент используют для концентрирования следов Cd, Cu и Pb при атомно-абсорбционном анализе питьевой воды, ацетона и метанола. Метод отличается простотой, поскольку целлюлозные фильтры с сорбированными на них микрокомпонентами без дополнительной обработки можно анализировать методом рентгенофлуоресцентного анализа.

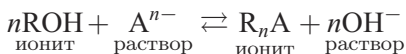
В практическом анализе применяют также сорбенты на основе *полиуретановых пен* — высокопористых материалов с открытыми порами и с весьма большой удельной поверхностью. Извлечение сорбируемых примесей достигается растворением пены в горячей азотной кислоте.

В *хроматографическом способе* сорбции в качестве сорбентов наиболее широко применяют синтетические полимеры органической природы (смолы), работающие по *ионообменному механизму* (*иониты*), т. е. причиной сорбции здесь является *хемосорбция*. Иониты, вступающие в обмен с катионами раствора, называются *катионитами*, а обменивающиеся с анионами — *анионитами*. Химические формулы катионита и анионита обычно записывают как RH и ROH; тогда уравнение катионного обмена в общем виде можно представить в виде реакции:



где R — сложный органический радикал (матрица или каркас полимера), M^{n+} — катион металла в степени окисления $n+$.

Для анионита процесс обмена схематически можно записать как



где A^{n-} — анион n -основной кислоты.

Обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов из раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионита, происходит при пропускании анализируемого раствора электролита через ионит, помещенный в длинную цилиндрическую стеклянную трубку (колоночный вариант). Разделение ионов достигается за счет их различного сродства к иониту, вследствие чего они перемещаются по колонке с различной скоростью. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, имеющие меньшую степень взаимодействия с сорбентом, оказываются в нижней части колонки; третьи же покидают колонку вместе с подвижной фазой. В результате получается хроматограмма — закономерное распределение веществ по зонам в соответствии с их сорбируемостью. Поглощенные вещества извлекают из сорбента при пропускании через него какого-либо подходящего растворителя (*элюента*). При этом происходит обратный процесс — *десорбция*, а поглощенные компоненты вновь переходят в жидкую фазу (*элюат*). Элюент должен обладать селективностью к тому или иному иону в разделяемой смеси. Подбирая состав и кислотность элюента, можно последовательно удалить с колонки все сорбированные ионы. Для этого часто используют способность разделяемых ионов при определенном pH образовывать комплексы различной устойчивости.

Так, галлий и свинец могут быть сорбированы вместе на колонке из катионита СБС. Если колонку промыть 3 М раствором ацетата аммония, то ионы свинца, образуя растворимый комплекс с ацетат-ионами, переходят в элюат, а галлий остается на колонке, с которой затем элюируется 1,3 М раствором HCl. Количественные определения компонентов после их разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Динамичность процесса сорбции, обеспечиваемая многократностью актов сорбции-десорбции разделяемых компонентов в потоке подвижной фазы, обуславливает более высокую эффективность хроматографического способа по сравнению со способами

сорбции в статических условиях и позволяет без особых затруднений достичь тонкого разделения сложных смесей. Вместе с тем сорбцией веществ из большого объема раствора и десорбцией их в меньший объем растворителя достигается *концентрирование* сорбированных веществ.

Эффективность разделения двух ионов характеризуется *коэффициентом разделения*, определяемым как отношение *коэффициентов распределения* для одинаковых условий этих двух ионов $S = D_1/D_2$. Если $S = 1$, то разделение ионов невозможно. Для разделения необходимо, чтобы коэффициенты распределения D_1 и D_2 достаточно сильно различались.

Увеличить различие в сорбционном поведении разделяемых элементов часто позволяет перевод одного из разделяемых элементов в анионный комплекс, в то время как второй элемент должен остаться в форме свободного (сольватированного) катиона. В качестве примера можно привести разделение железа(III) и алюминия после добавления к раствору роданида аммония, при избытке которого только железо образует роданидный комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Элементы легко разделяются с помощью анионита. Особенно часто для этих целей используют органические комплексанты.

На коэффициент разделения влияют как химические (рН раствора, природа разделяемых ионов и их концентрация в растворе, химический состав ионита и др.), так и чисто физические факторы (скорость протекания раствора через колонку, размер зерен ионита, высота колонки, температура раствора и т. д.). Чем ближе условия к равновесным, тем разделение успешнее. Достижению равновесия способствует соблюдение малой скорости пропускания раствора. Скорость ионного обмена между сорбентом и раствором увеличивается с уменьшением размера зерен ионита. Однако слишком мелкие частицы ионита затрудняют прохождение раствора через колонку. Разделение улучшается с увеличением высоты колонки и с повышением температуры.

Ионообменная хроматография используется преимущественно для целей *разделения*, однако этот метод находит полезное применение и для *абсолютного концентрирования* следов ионов из очень разбавленных растворов, особенно из водно-органических. При пропускании больших объемов разбавленных растворов че-

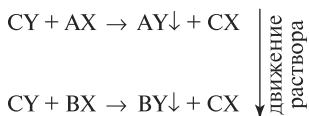
рез слои ионита и последующем извлечении поглощенного вещества малым объемом растворителя (элюента) возможно повышение концентрации вещества в 200–500 раз. В аналитическом контроле этот прием часто используют для концентрирования примесей перед их определением в сверхчистых материалах (например, определение примесей многих металлов в сверхчистых Ge, Ga, GaAs, As, AsCl₃ и др. методом атомно-абсорбционного анализа после их концентрирования на катионите КУ-2-8), при анализе природных и промышленных вод на содержание тяжелых металлов, для извлечения урана и радиоактивных изотопов, а также для извлечения цветных металлов при промышленном получении редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе при переработке руд лантанидов.

Аналитическое и технологическое использование ионообменной хроматографии многообразно. Этим методом разделяют очень близкие по свойствам элементы, такие как РЗЭ, транс-урановые, элементы-двойники (например, Zr–Hf), *цис-транс*-изомерные комплексы Co, Pt, удаляют мешающие ионы (очистка воды и растворов сахара), проводят концентрирование ценных микрокомпонентов из природных и промышленных вод. Ионообменную хроматографию широко используют при анализе сплавов, руд цветных металлов и продуктов их переработки, отходов, содержащих рассеянные элементы, а также сточных вод предприятий с целью разработки эффективных методов очистки промышленных сбросов.

Ограничением использования ионнообменного метода является необходимость проведения большой подготовительной работы с применением довольно больших количеств кислот, щелочей и других реагентов, в результате чего в растворе накапливается много посторонних веществ, взаимодействующих с ионитами и, кроме того, влияющих на кислотность раствора и на условия комплексообразования. Тем не менее метод ионообменной хроматографии интенсивно развивается и постоянно расширяет границы применения благодаря созданию новых, избирательно действующих ионитов и разработке новых, особенно автоматизированных, способов разделения и концентрирования элементов.

В методе *осадочной хроматографии* для разделения веществ используют различную растворимость осадков, получаемых в

результате реакции между разделяемыми ионами и осадителем. Твердый осадитель смешивают с мелко истертым носителем либо пропитывают последний раствором осадителя, после чего смесь помещают в колонку. При пропускании через колонку раствора смеси разделяемых ионов они осаждаются на носителе в виде труднорастворимых осадков в порядке (сверху вниз) возрастания их растворимости. В первую очередь (вверху колонки) осаждается наименее растворимое из соединений, за ним — следующее по растворимости и т. д. Успешное разделение смеси достигается многократным повторением в ходе хроматографирования процесса образования осадка и его растворения. По механизму сорбции осадочная хроматография относится к хемосорбционной хроматографии. Процессы, протекающие при пропускании через колонку раствора, содержащего смесь двух веществ AX и BX , реагирующих с осадителем CY с образованием осадков AY и BY , можно выразить схемой:



Если осадки AY и BY окрашены, то расположение осадков в колонке можно определить визуально и таким образом оценить качественный состав анализируемого раствора. В случае бесцветных осадков хроматограмму проявляют, вводя в колонку после хроматографирования специфические реагенты, образующие окрашенные соединения с определяемыми ионами. Для количественного определения компонентов используют график зависимости длины (высоты) зоны от концентрации иона.

При промывании осадочной хроматограммы подходящим растворителем, который хорошо растворяет одни осадки и не растворяет другие, отдельные зоны последовательно вымываются из колонки, в результате чего достигается четкое разделение компонентов смеси. При сорбции компонентов из большого объема анализируемого раствора и десорбции их в меньший объем растворителя достигается концентрирование сорбированных веществ.

В качестве носителей в осадочной хроматографии используют чистые высокодисперсные вещества, обладающие хорошей фильтрующей способностью и индифферентные к осадителю и хроматографируемому раствору: оксид и гидроксид алюминия, силикагель, сульфат бария, крахмал, песок (диоксид кремния) и др. Осадителями являются реагенты, образующие с разделяемыми ионами осадки (характеризуемые различной растворимостью) и индифферентные к носителю; причем необходимым условием является сорбируемость осадителей на носителе. В качестве примера можно привести разделение ионов Hg^{2+} , Bi^{3+} и Pb^{2+} при пропускании раствора через колонку с оксидом алюминия, пропитанным раствором иодида калия. В колонке при этом образуются три зоны: верхняя красная, соответствующая соединению HgI_2 , вторая черная — BiI_3 и нижняя желтая — PbI_2 . При промывании растворителем зоны движутся вниз по колонке, и в первых порциях элюата обнаруживается свинец, далее — висмут и наконец ртуть.

Помимо разделения метод осадочной хроматографии применяют для очистки веществ и их концентрирования. Так, для очистки кобальта или цинка от примеси никеля используют колонку, содержащую активный уголь с диметилглиоксимом (ДМГ); при этом кобальт или цинк проходит в фильтрат, а никель остается на колонке, с которой затем извлекается разбавленным раствором соляной кислоты. При этом концентрация никеля возрастает в сотни раз.

Осадочную хроматографию используют для маркировки сплавов. Раствор, полученный растворением стружки сплава, пропускают через колонку; хроматограмму сравнивают с хроматограммами стандартных образцов сплавов.

Физическая адсорбция разделяемых компонентов смеси на выбранном адсорбенте лежит в основе *адсорбционной* (молекулярной) хроматографии. Здесь неподвижной фазой является твердый адсорбент, а подвижной — жидкость (*твердо-жидкостная* хроматография, ТЖХ) или газ (*газоадсорбционная* или *газотвердая* хроматография, ГАХ или ГТХ). Характер поглощения зависит от способа обработки адсорбента и структуры его активной поверхности, но более всего — от природы адсорбируемого вещества.

В ТЖХ исследуемую смесь, растворенную в подходящем растворителе, пропускают через колонку, заполненную адсорбен-

том, химически инертным к компонентам смеси и растворителю и имеющим достаточную адсорбционную способность (оксид алюминия, оксид и карбонат кальция, силикагель, активный уголь, цеолиты (алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных элементов), сахароза, целлюлоза, крахмал). Растворитель также должен быть химически инертным к растворенным веществам и адсорбенту и не содержать примесей. В зависимости от химической природы разделяемых веществ и сорбентов в качестве растворителей применяют воду, спирты, ацетон, эфиры, диоксан, бензол, толуол и т. д.

При пропускании через колонку анализируемого раствора элементы вследствие их различной адсорбируемости распределяются в колонке ступенчато. В верхних слоях сорбента задерживаются сильнее сорбируемые, а в нижних — менее сорбируемые. Разделение достигается *элюированием* (промыванием) колонки подходящим растворителем (*элюентом*), при этом отдельные компоненты смеси продвигаются вдоль колонки неравномерно. В первую очередь с колонки вымывается менее адсорбируемый компонент, затем более адсорбируемый и т. д. Собирая вытекающую из колонки жидкость (*элюат*) отдельными порциями, получают так называемую *жидкостную* хроматограмму. В результате исследуемая сложная смесь будет разделена на ряд фракций, содержащих индивидуальные компоненты, дальнейшее количественное определение которых во фракциях осуществляется обычно каким-либо физико-химическим методом (фотометрическим, полярографическим и др.).

ТЖХ применяют в количественном анализе для отделения мешающих катионов и для разделения органических веществ при анализе продуктов пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

В ГАХ (или ГТХ) колонку заполняют теми же сорбентами, что и в ТЖХ. Основными требованиями к газу, который здесь является подвижной фазой и называется *газом-носителем*, являются более низкая адсорбируемость и химическая инертность к компонентам разделяемой смеси. В качестве газа-носителя используют воздух, азот, водород, диоксид углерода, аргон, гелий (последние два — наиболее удобны).

Исходный образец может быть газообразным, жидким или твердым, однако обязательным условием является предварительный перевод хроматографируемых веществ в газовую фазу. Для этого анализируемую пробу вводят в специальную камеру (*дозатор*), температура в которой достаточна для полного испарения всех компонентов пробы. При движении газа-носителя вместе с парами вещества вдоль адсорбционной колонки компоненты смеси поглощаются адсорбентом в соответствии с сорбционными свойствами. При дальнейшем пропускании газа-носителя поглощенные вещества начинают ступенчато десорбироваться и, выходя из колонки, поступают в *детектор-анализатор* — прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной системы (газ-носитель — компонент пробы) с целью установления наличия и количественного содержания каждого компонента смеси. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору, например на ленту электронного потенциометра. Наиболее распространены детекторы по теплопроводности (*катарометры*), ионизационные и по электронному захвату.

Представителем ионизационных детекторов является аргонный детектор, используемый для определения газов, растворенных в металле. Исследуемый образец плавят в вакуумной печи в присутствии графита. При этом азот выделяется в свободном виде, кислород переходит в монооксид СО, а водород выделяется в свободном виде и частично в виде метана. Выделяющиеся газы поглощают в колонке с адсорбентом, а затем промывают ее аргонном. Последовательность вымывания газов: водород, азот, метан, монооксид углерода. Газы поступают в детектор, где газ-носитель (аргон) частично ионизируется под действием радиоактивного β -излучения. Примесь газов, выделенных из металла, влияет на степень ионизации аргона. Возникающий ионизационный ток после усиления подается на самопишущий потенциометр. Полученная хроматограмма представляет собой ряд пиков. Площадь пика пропорциональна количеству каждого компонента, а время выхода пика при постоянном режиме работы прибора (постоянные температура и скорость газа-носителя) характеризует природу компонента (рис. 21). Идентификация исследуемых веществ проводится сравнением времени выхода пиков, найденного при

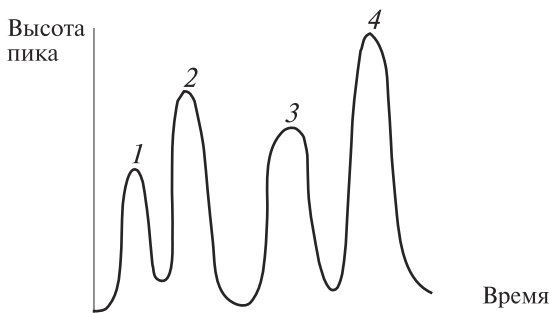


Рис. 21. Выходная кривая распределения газов:
1 — H_2 ; 2 — N_2 ; 3 — CH_4 ; 4 — сумма газов

определенных условиях, для компонентов анализируемой смеси и для стандартного образца.

Различие в распределении разделяемых веществ между двумя несмешивающимися растворителями лежит в основе *распределительной* хроматографии (*жидкость — жидкостная* хроматография). Распределительная хроматография может быть проведена на колонке, на бумаге или в тонком слое адсорбента. В колоночном варианте колонку, заполненную носителем — твердым тонкоизмельченным пористым веществом, пропитывают неподвижным растворителем, который, адсорбируясь на поверхности носителя, образует на нем поверхностную жидкую пленку. Разделяемую смесь веществ, растворенную в подвижном растворителе, вводят в колонку и, после того как раствор впитается в верхней части колонки, начинают промывание ее чистым подвижным растворителем. В процессе промывания происходит непрерывное перераспределение веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Если компоненты смеси имеют хотя бы небольшое различие в коэффициентах распределения между подвижной и неподвижной фазами, то продвигаться вдоль колонки они будут с неодинаковой скоростью. Наибольшей скоростью обладает компонент, который имеет наибольший коэффициент распределения

$$D = \frac{C_{\text{подв}}}{C_{\text{неподв}}}$$

(где $C_{\text{подв}}$ и $C_{\text{неподв}}$ — концентрации растворенного вещества соответственно в подвижной и неподвижной фазах); поэтому этот компонент раньше других будет вымываться с колонки и попадает в первые порции элюата. Компонент с наименьшим D движется в колонке с наименьшей скоростью и оказывается в последних порциях элюата. При достаточной длине колонки происходит полное разделение компонентов смеси.

Требования к носителям неподвижной фазы такие же, как и в случае адсорбционной хроматографии. Подвижный и неподвижный растворители подбирают в зависимости от природы носителя и его полярности. Если носителем служит гидрофильное вещество (силикагель, целлюлоза, крахмал, оксид алюминия и т. д.), то неподвижным растворителем является вода или другие полярные жидкости (серная кислота, метиловый спирт, нитрометан), а подвижным — менее полярный органический растворитель или смесь растворителей (например, смесь бутилового спирта с хлороформом). Например, уран(VI) отделяют от большинства других элементов на силикагеле, обработанном 6 М HNO_3 . Соли урана(VI) элюируют из колонки метилизобутилкетон (МИБК). Ионы металлов, которые не взаимодействуют с МИБК, остаются на колонке, с которой затем удаляются водным раствором.

Если носитель — гидрофобное вещество (фторопласт-4, или тефлон), полистирол и другие полимеры), то в качестве неподвижных сред применяют неполярные органические растворители (бензол, хлороформ, керосин и др.), а в качестве подвижных — полярные органические соединения и воду. В этом случае метод называют *распределительной хроматографией с обращенной фазой*, или *экстракционной хроматографией*. Такой вид хроматографии дает хорошие результаты при разделении веществ, хорошо растворимых в органических растворителях.

Этим методом отделяют, например, следы железа от алюминия на колонке, заполненной порошком фторопласта-4 в виде взвеси в трибутилфосфате (ТБФ). При пропускании через колонку исследуемого раствора 7 М по HCl и последующем промывании колонки раствором HCl той же концентрации железо полностью задерживается органической фазой, а алюминий в этих условиях количественно смывается с колонки. Железо затем вымывается

0,1 М НСl и определяется фотометрически с сульфосалициловой кислотой.

Для группового концентрирования примесей при анализе воды и раствора CaCl_2 на фторопластовый порошок наносят 0,1 М раствор 8-оксихинолина в смеси четыреххлористого углерода и изоамилового спирта. После пропускания анализируемого раствора примеси элюируют горячей 2 М НСl. После выпаривания элюата и минерализации остатка примеси определяют атомно-эмиссионным методом.

Методом экстракционной хроматографии успешно разделяют неорганические ионы в виде комплексов с органическими лигандами. Распределительная хроматография, сочетающая экстракционный химизм процесса с хроматографической техникой его осуществления, является одним из наиболее эффективных методов жидкостной хроматографии. Она позволяет разделять практически любые смеси близких по химическим свойствам веществ, поскольку неограниченно велико число сочетаний пар разделяющих жидкостей.

Специфическими видами распределительной хроматографии, позволяющими обходиться без колонки, являются *бумажная* и *тонкослойная* хроматография, используемые для разделения очень малых количеств веществ. В первом случае инертным носителем служит специально обработанная хроматографическая бумага. При разделении водорастворимых веществ неподвижной фазой является адсорбированная носителем вода, а подвижной — органический растворитель. Если же вещества растворимы в органическом растворителе, то вода используется уже в качестве подвижной фазы, а органический растворитель — неподвижной.

В качестве растворителей чаще всего применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, насыщенные водные растворы фенола, крезолы и др., смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и т. д.

Для разделения каплю анализируемого раствора (с содержанием 0,01–0,1 мг разделяемых компонентов) наносят на край полоски хроматографической бумаги, которую после высыхания капли погружают в сосуд (цилиндр) с подвижным растворителем. При этом уровень растворителя должен находиться ниже нанесенной

капли. Под действием капиллярных сил растворитель движется вверх по бумаге; при достижении участка, где находится нанесенная капля раствора, ее компоненты начинают перераспределяться между подвижной и неподвижной фазами в соответствии со значением коэффициентов распределения D . Чем больше D ($C_{\text{подв}} > C_{\text{неподв}}$), тем в большей степени компонент переходит в подвижную фазу и с большей скоростью продвигается вместе с растворителем. Через несколько часов, когда подвижный растворитель поднимется на достаточную высоту, первоначально взятая смесь окажется разделенной на отдельные пятна компонентов, находящиеся на разных расстояниях от места нанесения исходной капли раствора (стартовая линия) (рис. 22).

Если разделяемые вещества неокрашены, то для «проявления» хроматограммы с целью обнаружения разделенных компонентов наносят на участки их расположения реагенты, образующие с ними окрашенные соединения.

Для нахождения зон, где концентрируется каждый из компонентов анализируемого раствора, используют зависимость между высотой подъема l данного компонента и высотой подъема L фронта растворителя:

$$R_f = l/L$$

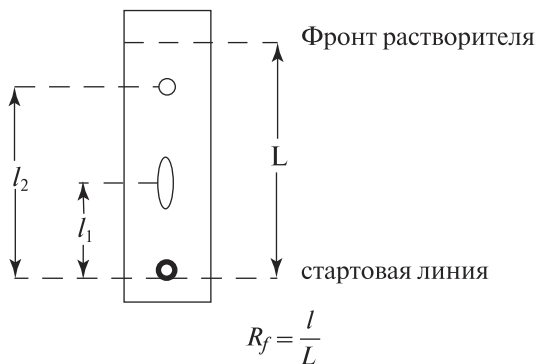


Рис. 22. Бумажная хроматография.

R_f — скорость перемещения компонента в данной системе

где R_f характеризует скорость перемещения компонента в данной системе и зависит от природы вещества, свойств растворителей, температуры, типа хроматографической бумаги, не зависит (в идеальном случае) от концентрации вещества и присутствия других компонентов. При постоянстве условий эксперимента (для данных фаз, носителя и температуры) R_f постоянна и может служить индивидуальной характеристикой компонента, используемой для его идентификации. Обычно R_f устанавливают для данных условий в предварительных опытах с чистыми компонентами. Так, например, для иона Fe^{3+} $R_f = 0,40$, если растворитель представляет собой смесь этилового и изобутилового спиртов с соляной кислотой, и $R_f = 0,10$, если растворитель — смесь диоксана, антипирина и соляной кислоты.

Используя соотношение $l = R_f \cdot L$, можно, измерив L , выявить зоны, где концентрируются соответствующие компоненты и где следует проводить их обнаружение. Разделение компонентов тем лучше, чем значительнее различаются R_f . Условие разделения двух ионов: $R_{f1} - R_{f2} \geq 0,1$.

Количественное определение разделенных компонентов проводят чаще всего фотометрическим или флуориметрическим (люминесцентным) методами или после элюирования хроматографических пятен — полярографическим методом.

Кроме описанного так называемого восходящего способа осуществления бумажной хроматографии существует ряд ее разновидностей (нисходящая, радиальная, двумерная). Простота эксперимента и разнообразие экспериментальных условий позволяют использовать бумажную хроматографию почти во всех областях химического исследования. Шире всего этот метод применяют в биохимии, например для разделения аминокислот и пептидов при исследовании структуры белков, разделения алкалоидов, стероидов и различных экстрактов из природных продуктов. В неорганическом анализе метод используют в основном в качественном анализе для разделения и обнаружения РЗЭ и радиоизотопов. Предложены способы, позволяющие в полевых условиях обнаруживать и определять металлы в почвах и геологических образцах.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) во многом сходна с бумажной. Разделение здесь проводят на пластинках (стеклянных, пластмассовых, металлических), покрытых тонким слоем сорбен-

та с высокой адсорбционной способностью (силикагель, оксид алюминия, порошок целлюлозы, полиамид и др.). Для закрепления сорбента на пластинке его смешивают со связующим материалом (крахмал, гипс). Нижний край пластинки с нанесенной на нее пробой опускают в подвижный растворитель. После завершения процесса разделения идентификацию и количественное определение компонентов анализируемой смеси проводят так же, как в случае хроматографии на бумаге.

Преимуществом ТСХ перед бумажной хроматографией является большая экспрессность процесса (не более 1 ч, а иногда 10–15 мин), четкость разделения компонентов и возможность разделения и идентификации очень малых количеств смесей веществ — от нескольких десятков микрограмм до сотых, а иногда и тысячных долей микрограмма. Метод прост для выполнения и по аппаратному оснащению и является непревзойденным при анализе сложных смесей, что обусловило его широкое применение для разделения молекулярных соединений в химических, биологических, медицинских и других исследованиях.

В аналитическом контроле ТСХ используют как метод разделения и концентрирования веществ при анализе различных природных и промышленных микрообъектов из навесок 10^{-5} – 10^{-6} г (минералов, включений, изделий полупроводниковой техники и пр.). Этим методом успешно разделяют редкие и редкоземельные элементы, платиновые металлы, а также продукты деления урана.

Распределительную хроматографию широко используют для анализа газов, низко- и высококипящих органических и неорганических смесей (с температурой кипения от -200 до 400°C). Неподвижной фазой здесь является жидкость, нанесенная тонким слоем на поверхность какого-либо твердого инертного носителя, а подвижной — газ-носитель — *газо-жидкостная хроматография* (ГЖХ). В качестве твердых носителей применяют инертные вещества с развитой поверхностью, но малой микропористостью, чтобы исключить адсорбцию газа на поверхности. Наибольшее распространение в качестве носителя получили каолин, трепел¹, тефлон, керамика (различные марки высокопористого кирпича),

¹ Каолин — высокодисперсная пластическая горная порода, состоящая из минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и различных примесей (кварца, слюды, полевого шпата и др. Трепел — одна из природных гидратных форм кремнезема.

особым образом приготовленный силикагель, очищенный крахмал, целлюлоза. Изготавливают также носители из оксида алюминия, карборунда (карбид кремния SiC) или из мельчайших стеклянных бус (шариков).

Эффективность разделения в ГЖХ зависит, главным образом, от правильности выбора жидкой фазы, в связи с чем к ней предъявляется ряд жестких требований: жидкая фаза должна прочно удерживаться на твердом носителе, быть химически инертной к компонентам смеси и к твердому носителю, термически устойчивой, не растворять газ-носитель, иметь малую вязкость, быть нелетучей и обладать достаточно высокой селективностью. В качестве жидкой фазы в ГЖХ используют полярные и неполярные углеводороды, вазелиновое, силиконовое и высококипящее авиационное масло, фталаты, высоковакуумную смазку и ряд других высокомолекулярных органических жидкостей. Колонки изготавливают из стекла, нержавеющей стали, меди или алюминия.

Анализируемая проба (жидкость или газ) с помощью специального дозатора быстро впрыскивается в камеру перед колонкой. Температура в этой камере выше, чем в колонке, благодаря чему жидкая проба почти мгновенно испаряется и, увлекаемая газом-носителем, поступает в колонку. В колонке с помощью термостата поддерживается постоянная высокая температура, выбранная исходя из данных о температурах кипения определяемых компонентов и их термической устойчивости. Обычно эта температура чуть выше точки кипения самого высококипящего компонента в анализируемой смеси. При пропускании газа-носителя через колонку в ней протекают многократные процессы растворения и выделения компонентов газовой смеси вследствие их различной растворимости в жидкой пленке. Поэтому они с разной скоростью движутся по высоте колонки и, следовательно, в разное время появляются на выходе. На выходе газовая струя проходит через детектор, с помощью которого можно установить появление примеси в газообразном носителе. Принципиальная схема газового хроматографа приведена на рис. 23.

Если показания детектора регистрировать в виде функции времени, то получается хроматограмма из серии пиков, каждый из которых соответствует одному из компонентов смеси.

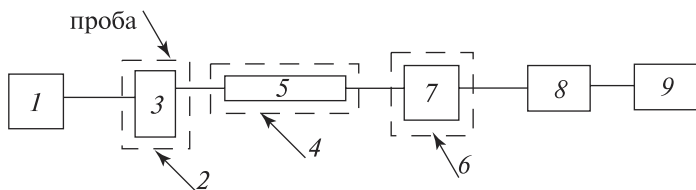


Рис. 23. Блок-схема газового хроматографа:

1 — баллон с газом-носителем; 2, 4, 6 — термостаты; 3 — дозатор; 5 — колонка; 7 — детектор; 8 — регистратор; 9 — вычислительный интегратор

Интенсивность каждого пика или, более точно, его площадь является мерой концентрации каждого из проходящих через детектор компонентов (рис. 24).

В аналитической практике метод ГЖХ используют гораздо шире, чем ГАХ. Он имеет исключительно широкое применение в нефтяной, газовой и коксохимической промышленности для разделения и анализа многокомпонентных смесей органических веществ, отходящих газов (в том числе серо-, азот- и галоген-содержащих), для анализа газов, образующихся при разработке сульфидного сырья и при восстановительном получении фер-

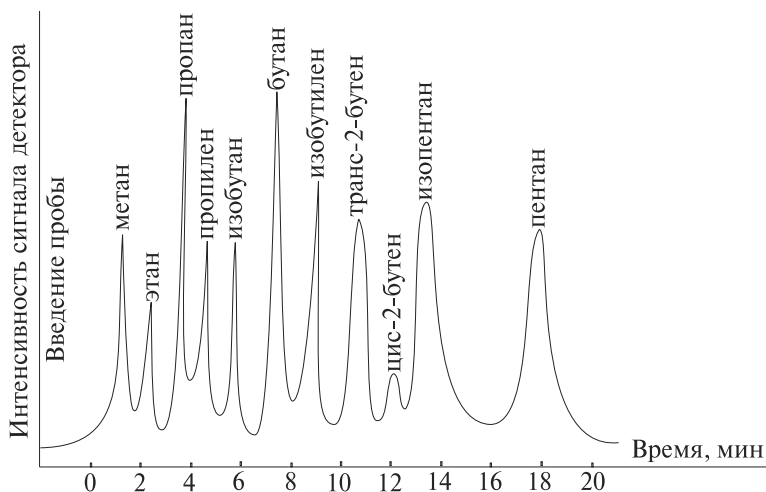


Рис. 24. Хроматограмма сложной газовой смеси

роникеля. Используют его и при анализе фармацевтических и парфюмерных продуктов, гербицидов и пестицидов, в биохимическом анализе, при исследовании различных природных продуктов растительного происхождения и т. д. Метод ГЖХ может быть использован для анализа неорганических веществ после их предварительного перевода в форму подходящих газообразных или легколетучих соединений. Таковыми являются, например, хлориды некоторых металлов (TiCl_4 , SbCl_3 и др.), тетраметилпроизводные кремния, германия, олова, свинца, ацетилацетонаты бериллия, алюминия, хрома, бораны (бороводороды), соединения фосфора и др. К достоинствам метода следует отнести очень небольшое количество вещества для анализа: в случае жидких образцов $\sim 0,001\text{--}0,010$ мл, для газов — $1\text{--}10$ мл.

Высокая чувствительность и разделительная способность, надежность, хорошая воспроизводимость результатов, быстрота проведения анализа, возможность применения ГЖХ для анализа смесей сложных веществ в потоке обусловили широкое применение *газовых хроматографов* для автоматизации контроля производственных процессов. Датчик промышленного хроматографа используется не только как регистрирующий прибор, но и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать и регулировать важнейшие параметры технологического процесса — температуру, давление, расход сырья и т. д.

Обобщая все вышесказанное о хроматографических методах, следует отметить их особенную ценность как эффективного инструмента при разделении соединений с близкими химическими свойствами, даже изотопов, поскольку незначительных отличий в составе или строении оказывается обычно достаточно для того, чтобы вызвать заметное различие в способности компонентов удерживаться на тех или иных сорбентах. Важным является также то, что при разделении вещества не претерпевают химических изменений и выделяются в том виде, в каком они присутствовали в исходной смеси.

Хроматографические методы характеризуются простотой эксперимента, селективностью и универсальностью, т. е. возможностью использования для разделения и определения жидких и газо-

образных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций. Основной недостаток этих методов — большие временные затраты, особенно при разделении веществ с близкими свойствами. Однако создание специальных приборов — жидкостных хроматографов высокого давления, в которых элюент подается в колонку со скоростью в 100 раз большей, чем в обычной колоночной хроматографии, и под давлением до 0,5–40 МПа — позволяет в благоприятных случаях полностью разделить 20 или 30 компонентов пробы в течение нескольких минут. Предел обнаружения, определяемый обычно чувствительностью детектора, составляет 10^{-3} – $10^{-6}\%$, при массе пробы 1–10 мг, погрешность равна 0,2–2%. Такой вариант получил название высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Возможность автоматизации процесса разделения компонентов в сочетании с физическими методами их определения (в частности, масс-спектральным) обусловили использование хроматографии для контроля и автоматического регулирования технологических процессов. Благодаря отмеченным особенностям хроматографические методы получили наибольшее распространение как методы разделения сложных смесей веществ и как методы концентрирования микропримесей.

3.9. Электрохимические методы

К электрохимическим методам относятся электролитическое выделение, цементация, электродиализ и др. Основным *электролитическим методом* выделения матрицы, разделения компонентов раствора, индивидуального или группового концентрирования микрокомпонентов является *электроосаждение*, т. е. осаждение вещества из жидкой фазы на электроде в результате протекания окислительно-восстановительных реакций.

Материалами для *рабочих электродов* служат Pt, сплавы Pt-Ir, Ag, Cu, W, Hg, графит, стеклоуглерод. Наиболее пригодны как материал для *вспомогательных электродов* Pt и ее сплавы с иридием, графит, Ag, Pb. При электроосаждении предпочтительны платиновые катоды и аноды. На Pt-катоде осаждаются как металлы Au, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Zn; на

Pt-аноде — оксиды Co, Mn, Ni, Pb, Tl; на Ag-аноде — галогениды и сульфиды металлов, т. е. из раствора можно выделять Cl, Br, I и S.

Выделяемые на графитовом электроде микропримеси можно подразделить на три группы:

- 1) Ag, Bi, Cd, Cu, Pb — выделяются в элементном состоянии;
- 2) Co, Cr, Fe, Mn — выделяются в виде оксидов;
- 3) Ba, Ca, Mg, Mo, Ti, V — выделяются в виде оксидов, гидроксидов и сплавов.

В ряде случаев, в первую очередь для избирательного или группового электроосаждения микрокомпонентов, используют Hg-катод из-за высокого перенапряжения на нем водорода ($\sim 1,1$ В относительно *нормального водородного электрода* (НВЭ)).

В зависимости от движущей силы процесса в методе электроосаждения выделяют четыре варианта:

- 1) электролитическое выделение под воздействием разности потенциалов, задаваемой от внешнего источника тока;
- 2) химическое осаждение продуктов окислительно-восстановительных реакций, происходящих на электродах под воздействием приложенной разности потенциалов;
- 3) электролитическое выделение на одном из электродов гальванического элемента (*внутренний электролиз*);
- 4) самопроизвольное осаждение на поверхности более электроотрицательного металла (*цементация*).

В двух последних случаях процесс выделения происходит за счет внутренней энергии системы.

Поведение элемента при электролизе определяется величиной его электрохимического потенциала, который зависит от природы элемента, его химической формы и концентрации, общего состава электролита, а также от плотности тока, материала и конструкции электрода, конструктивных особенностей электрохимической ячейки.

Равновесный потенциал окислительно-восстановительных систем рассчитывается по уравнению *Нернста*:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

где E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции $\text{Me}^{n+} + ne^- \rightleftharpoons \text{Me}$; E° — характеристическая величина для каждого металла. С помощью уравнения Нернста можно оценить потенциалы выделения металла Me для конкретных условий проведения процесса разделения.

Из-за *поляризации электродов* (смещения потенциалов на электродах от равновесного значения) протекают процессы, которые могут сопровождаться выделением одного или нескольких компонентов на поверхности или в объеме электрода. *Реальные потенциалы* выделения элемента отличаются от расчетных на величину *перенапряжения* электродной реакции. Перенапряжение существенно зависит от плотности тока и достигает больших величин при выделении газов, причем при прочих равных условиях минимальные перенапряжения наблюдаются, если электродные процессы идут на поверхности благородных металлов (Pd, Pt, Au).

Электроосаждение под воздействием разности потенциалов, создаваемой внешним источником тока, представляет собой, как правило, процесс электролитического выделения *катионных* форм элемента, т. е. это *катодный процесс*, который применяют как для отделения макрокомпонентов, так и для концентрирования микрокомпонентов. В последнем случае целью электролиза является как индивидуальное, так и групповое концентрирование. Здесь следует руководствоваться, прежде всего, величинами электродных потенциалов концентрируемых элементов.

Электролитическое выделение может быть осуществлено в различных режимах: при постоянном приложенном внешнем напряжении $E_{\text{вн}}$; при постоянной силе тока I ; при контролируемом потенциале рабочего электрода, например потенциала катода $E_{\text{к}}$. Величину приложенного внешнего напряжения для любого реального процесса электролиза можно найти по формуле:

$$E_{\text{вн}} = E_{\text{разл}} + IR = (E_{\text{а}} - E_{\text{к}}) + \eta + IR$$

где $E_{\text{разл}}$ — истинный потенциал разложения (выделения) компонента; R — общее сопротивление электрохимического элемента в омах; $E_{\text{а}}$ — потенциал анода; η — перенапряжение на катоде и аноде.

Ограничением применения метода электроосаждения как при постоянном внешнем напряжении $E_{\text{вн}}$, так и при постоянной силе тока I является потеря специфичности, поскольку с уменьшением концентрации выделяемого компонента в процессе электролиза потенциал катода $E_{\text{к}}$ смещается в область более отрицательных значений; это создает условия для выделения на катоде посторонних элементов, восстанавливающихся при более отрицательных потенциалах (в частности, водорода), что приводит к загрязнению осадка.

Применение же электролиза с *контролируемым потенциалом* рабочего электрода обеспечивает не только селективность, но и наибольший возможный в условиях данного эксперимента ток электролиза. Для предотвращения смещения потенциала катода в отрицательную область разность потенциалов на электродах электролитической ячейки снижают путем уменьшения величины IR с помощью реостата. Стабилизация катодного потенциала достигается автоматически с помощью потенциостатов — приборов, поддерживающих строго заданные потенциалы катода или анода. Метод электролиза при контролируемом потенциале эффективен для прямого анализа растворов, содержащих смесь ионов металлов с близкими потенциалами разложения; таким образом удастся провести количественное разделение при условии поддержания каждый раз значения потенциала, соответствующего количественному выделению более электроположительного катиона. Для обеспечения степени извлечения 99,9% потенциал катода $E_{\text{к}}$ должен превышать потенциал выделения компонента приблизительно на 0,2 В.

Минимальное численное значение различия потенциалов разложения (или стандартных потенциалов) разделяемых металлов (при условии равенства их исходных концентраций) должно составлять 0,4 В для однозарядных ионов и 0,2 В — для двузарядных. Например, при электролизе раствора, содержащего Ag_2SO_4 и CdSO_4 в концентрации 0,1 моль/л по каждой соли, для полного выделения серебра ($E_{\text{Ag}}^\circ = 0,80$ В) необходимо приложить напряжение 1,18 В (разделение считается количественным, когда концентрация выделяемого иона в растворе снижается до 10^{-6} г-ион/л), а для начала выделения кадмия ($E_{\text{Cd}}^\circ = -0,40$ В) —

2,06 В. Поэтому можно сначала выделить на катоде серебро (и определить его), а затем кадмий.

При электролизе металлы выделяются в порядке убывания величин их электродных потенциалов. Поскольку величина потенциала зависит не только от природы металла, но и от его концентрации в растворе, удается, изменяя концентрацию металлов путем связывания соответствующих ионов в те или иные комплексы, не только увеличить различие потенциалов выделения между элементами для данной смеси (особенно при достаточно близких их значениях), но повлиять на порядок выделения этих элементов. В качестве комплексантов чаще всего применяют аммиак, цианид калия, щавелевую и фосфорную кислоты, фторид-ионы и др. Например из раствора, содержащего CuSO_4 и CdSO_4 , в первую очередь выделяется медь, так как $E_{\text{Cu}} > E^\circ$ ($E_{\text{Cu}}^\circ = 0,35 \text{ В}$; $E_{\text{Cd}}^\circ = -0,40 \text{ В}$). В присутствии же цианида калия KCN и при напряжении $\sim 2,5 \text{ В}$ можно количественно выделить на катоде кадмий, в то время как вся медь останется в растворе. Причина этого заключается в том, что при добавлении KCN в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{уст}} = 1,29 \cdot 10^{17}$) и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ($K_{\text{уст}} = 2,00 \cdot 10^{30}$)¹. $K_{\text{уст}}$ комплекса меди больше, поэтому концентрация Cu^+ в растворе понижается гораздо сильнее, чем концентрация ионов Cd^{2+} . Отсюда и реальный редокс-потенциал меди в этом растворе меньше, чем потенциал кадмия. Таким образом, медь в этих условиях ведет себя как менее благородный металл и выделяется при большем напряжении, чем кадмий.

Иногда достаточно резкого изменения потенциала разложения определяемых ионов можно достичь изменением *температуры электролита*. Так, например, при $t = 20^\circ\text{C}$ из водного *аммиачного* раствора цинк и никель осаждаются совместно несмотря на значительную разность их стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ В}$; $E_{\text{Ni}}^\circ = -0,28 \text{ В}$. Это объясняется смещением потенциала разряда ионов никеля в отрицательную сторону вследствие перенапряжения. При повышении температуры до 90°C величина перенапряжения при выделении никеля резко

¹ В присутствии KCN ионы Cu^{2+} сначала восстанавливаются до Cu^+ , которые затем и образуют комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

снижается и раздельное выделение этих металлов становится возможным. Если же электролиз указанных металлов проводить из *кислого раствора* при напряжении ~ 2 В, то сначала будет выделяться только медь, так как для ее выделения требуется меньше всего энергии ($E_{\text{разл}} = 1,49$ В). После выделения практически всей меди начнет выделяться водород; выделение же никеля из *кислого раствора* вообще происходить не будет. Таким образом удастся путем электролиза отделить медь от никеля. Изменив затем среду из *кислой в щелочную* прибавлением избытка аммиака, можно электролизом выделить и никель.

На чистоту выделяемых на электродах осадков существенное влияние оказывают условия проведения процесса электролиза. Отсутствие механических включений обеспечивается получением плотных, хорошо сцепленных с поверхностью электрода осадков. Образованию таких осадков помимо материала электродов способствуют форма рабочего и вспомогательного электродов, перемешивание, низкая плотность тока, добавление деполяризаторов, введение в раствор комплексантов.

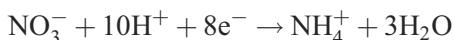
По форме рабочие и вспомогательные электроды весьма разнообразны: прямые проволока или стержень, спираль, сетка, пластина, трубка, чашка, тигель и т. д. Обычно конструкцию катода выбирают с учетом требований метода последующего определения. Так, при электроосаждении (метод электрогравиметрии) наиболее предпочтительны платиновые катоды и аноды, выполненные в виде сетки или сетчатого цилиндра, обеспечивающие максимальную площадь электрода и возможность интенсивной циркуляции раствора относительно его поверхности; для метода ААС катодом может служить тонкая нить или стержень из Pt, Ir, W, Au или графита; для метода АЭМС предпочтительнее использовать угольные электроды в виде тонкого диска; при искровом способе возбуждения спектра электрод может быть изготовлен из меди.

На эффективность концентрирования влияет и скорость перемешивания раствора в процессе электролиза. Перемешивание (наряду с нагреванием) необходимо для более эффективного подвода к поверхности электрода веществ, подлежащих выделению.

При выборе плотности тока исходят из разумного компромисса между проигрышем по времени выделения при уменьшении плотности тока и ухудшением качества осадка при ее увеличении. Чем

меньше плотность тока, тем лучше условия для формирования осадка. Уменьшение плотности тока достигается электролизом растворов комплексных соединений металлов, а также увеличением поверхности катода (желательно более глубокое погружение катода в анализируемый раствор). В то же время, чем больше плотность тока, тем быстрее протекает процесс электролиза. Однако при увеличении плотности тока может быть достигнут потенциал выделения водорода, что приводит к образованию рыхлых губчатых осадков, склонных к механическому захвату примесей. Обычно рабочие значения плотности тока находятся в интервале 0,005–0,05 А/см².

Ограничения по плотности тока могут быть снижены использованием *деполяризаторов* — веществ, предотвращающих протекание побочных электродных реакций, в первую очередь реакцию выделения газообразного водорода. Легче восстанавливаясь на катоде или окисляясь на аноде, деполяризаторы поддерживают менее отрицательный потенциал катода или более положительный потенциал анода, чем потенциал, при котором протекает нежелательная электрохимическая реакция. Наиболее типичным примером такого деполяризатора являются нитрат-ионы, восстанавливаемые на катоде до аммиака при потенциалах, меньших потенциала выделения водорода:



Использование деполяризаторов позволяет проводить процесс электроосаждения при больших плотностях тока.

Из *кислого раствора* электролизом можно выделить только те металлы, которые расположены в ряду напряжений ниже (правее) водорода. При попытке выделить в этих условиях какой-нибудь из электроотрицательных (выше, или левее, расположенных) металлов на катоде происходило бы обильное выделение водорода, а требуемый металл, возможно, и совершенно не выделился бы. Чтобы получить возможность осадить на катоде электроотрицательные металлы, необходимо искусственно изменить потенциал выделения водорода на катоде, т. е. сделать его более отрицательным по сравнению с потенциалом осаждаемого металла. Это может быть достигнуто как уменьшением концентрации водородных ионов (проведение электролиза из щелочных растворов и в

присутствии комплексантов во избежание образования осадков гидроксидов металлов), так и заменой Pt-анода на ртутный анод. Вследствие большого перенапряжения водорода на ртути ($\sim 1,1$ В) и образования *амальгамы* (растворы металлов в ртути) выделяемого при электролизе металла возможно количественное выделение многих из тех металлов, которые нельзя осадить на платине и других твердых электродах из-за происходящего выделения вместо них водорода (Zn, Cd, Bi и других электроотрицательные металлы). При низкой концентрации H^+ -ионов на Hg-аноде можно выделить даже щелочные и щелочноземельные металлы.

На практике Hg-анод используют для удаления из раствора в виде амальгамы или осадка тех элементов, которые восстанавливаются до металлического состояния при потенциале, меньшем необходимого для выделения водорода. Образующиеся амальгамы легко разлагаются водой с образованием гидроксидов соответствующих металлов. Hg-анод используют для отделения Fe, Cr, Zn, Ni, Pb, Co, Sn, Mo, Cu, Bi, Ag, Cd, осаждаемых на аноде, от Al, Ti, U, Mg, Be, V, Zr, As и P, не осаждаемых на нем.

Метод предварительного группового разделения с Hg-анодом, облегчающего ход анализа, широко применяется в практике аналитического контроля при анализе сталей и Al-сплавов для отделения железа, осаждаемого на Hg-анодом, от Al, Ti, V и других элементов, остающихся в сернокислом растворе взятой навески образца. Этот метод используют при анализе цинковых сплавов для предварительного сброса основы (матрицы), после чего в растворе определяют Al и Mg. Подобным образом можно отделить Fe и Cr от U, Be, Zr и Ti; Mo от V; Cd от Mg; Cu от Al и т. д. Возможности метода значительно возрастают при использовании регулируемого анодного потенциала.

Для электролиза с Hg-анодом предложены различные конструкции электролитических ячеек, наиболее простая из которых показана на рис. 25.

В качестве электролита чаще всего используют растворы серной и хлорной кислот и реже некоторые органические кислоты, а также буферные растворы. Недостатком Hg-анода является необходимость последующего отделения выделенных компонентов от ртути. В том случае, если Hg-аноде используют для

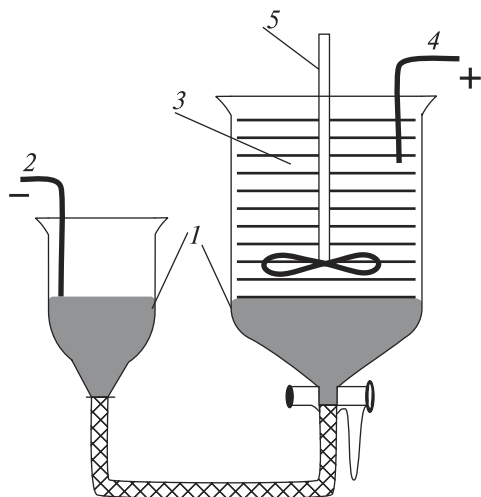


Рис. 25. Hg-катод для электролитического выделения металлов из раствора:
 1 — Hg-катод; 2 — проволока; 3 — раствор; 4 — Pt-проволочный анод;
 5 — мешалка

концентрирования следов определяемых компонентов, после проведения электролиза последние могут быть отделены от ртути двумя способами. Один из них заключается в отгонке ртути при $\sim 350^\circ\text{C}$ в токе азота в лодочке из плавленого SiO_2 , для чего Hg-катод включают в цепь как нагреватель. Остаток растворяют в небольшом количестве минеральных кислот и определяют примеси различными физико-химическими и физическими методами. Примером может служить определение микроколичеств Cd, Pb и Zn методом атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией после их выделения из морской воды и хлорида калия на электроде в виде висящей капли ртути с последующей ее отгонкой. Недостаток этого способа — опасность потерь микрокомпонентов с высоким давлением паров, например кадмия.

Второй способ отделения от ртути выделенных микрокомпонентов — анодное растворение (*инверсионная вольтамперометрия*): амальгаму используют в качестве анода при контролируемом потенциале. При анодном растворении в первую очередь растворяется наиболее электроотрицательный металл, а затем менее электроотрицательный и т. д. в соответствии с их равнове-

ными электродными потенциалами. Однако этот порядок может изменяться в зависимости от содержания каждого компонента в амальгаме, а также от ряда других факторов. Анодное растворение является высокочувствительным методом анализа. Его используют при определении примесей Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, Co и Ni в соединениях ванадия; из Ti и Zr выделяют Co; из Mg и Al высокой чистоты выделяют Cd, Co, Cu, Fe, Ni; из Al и Ti выделяют Ag. Из навески урана 1 г можно выделить 10^{-6} г Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn; этим же методом определяют Cu, Cd, Pb и Zn в кислотах и щелочах. Степень извлечения обычно составляет $> 95\%$, коэффициент концентрирования превышает 10^4 .

В последнее время в инверсионной вольтамперометрии в качестве анода используют угольный или углеситаловый электрод, на поверхность которого в ряде случаев наносят тонкую пленку ртути для повышения чувствительности и точности определений. На таком электроде выделяют Pb и Cd из морской воды с последующим их определением электротермическим атомно-абсорбционным методом.

Одним из наиболее практичных вариантов является электролитическое выделение микрокомпонентов на угольных дисках или стержнях, которые затем непосредственно используют для спектрального или не пламенного атомно-абсорбционного определения. Осаждение осуществляют на катоде, анодом служит Pt-проволока. Выделенные микрокомпоненты затем определяют атомно-эмиссионным методом, используя угольный стержень в качестве электрода дуги.

Для выделения малых количеств металла особенно удобен метод *внутреннего электролиза* (т.е. электролиза без применения внешнего источника тока), основанный на использовании электрохимических реакций, протекающих внутри гальванического элемента. Последний образуется при соединении между собой двух пластинок из различных металлов и погружении их в анализируемый раствор. Электролитическое осаждение определяемого металла на взвешенном катоде происходит за счет собственной э.д.с. гальванического элемента. Величина э.д.с. элемента обусловлена положением, в котором находятся в ряду напряжений металлы, взятые в качестве электродов: чем дальше эти металлы отстоят друг от друга в ряду напряжений, тем больше э.д.с.

Катодом обычно служит менее активный металл (Pt-сетка) или стеклоуглерод, а анодом — Zn, Al, Pb, Cd. Fe и т. д., в зависимости от того, какой металл подлежит выделению из раствора. При работе элемента анод окисляется, переходя в раствор в виде ионов, а высвобождающиеся электроны переходят по проводу к катоду, который передает их ионам определяемого металла, восстанавливая их до свободного металла, осаждающегося на поверхности катода. Выделяться на катоде могут лишь те металлы, окислительный потенциал которых больше, чем окислительный потенциал анода. Все металлы с меньшими значениями потенциалов остаются в растворе. Это дает возможность, надлежащим образом выбирая анод, а также вводя различные солевые добавки (сохраняя свободные ионы или связывая их в комплексы) и регулируя реакцию среды, использовать метод для четкого количественного разделения и определения нескольких металлов даже тогда, когда потенциалы их близки друг другу. Слабый и очень равномерный ток дает возможность выделять такие малые количества металлов, которые обычным электролизом выделить невозможно.

Недостатком метода *внутреннего электролиза* является цементация, т. е. выделение металла непосредственно на аноде. Причинами цементации могут быть слишком большая концентрация осаждаемого иона, увеличение сопротивления во внешней цепи из-за плохих контактов, препятствующих перетеканию электронов с анода на катод, а также загрязненность поверхности анода включениями электроположительного металла.

Метод внутреннего электролиза является разновидностью более общего процесса — *цементации* (бестокового осаждения), т. е. процесса вытеснения из раствора ионов одного металла другим. При этом один из них переходит из ионного состояния в металлическое, а другой — из металлического в ионное. Этот процесс протекает самопроизвольно. Выделяемый металл, находящийся в растворе в виде соли, вытесняется металлом (материалом электрода), стоящим в ряду напряжений левее выделяемого, т. е. материал электрода представляет собой менее благородный элемент. Классическим примером служит выделение металлической меди из раствора CuSO_4 на железном стержне ($E_{\text{Cu}}^\circ = 0,35 \text{ В}$; $E_{\text{Fe}}^\circ = -0,47 \text{ В}$). *Цементаторами* обычно служат такие металлы,

как Mg, Al, Zn, обеспечивающие групповое выделение многих более электроположительных металлов. Цементаторы целесообразно применять в виде возможно более тонких порошков, имея в виду, что навеска металлов значительно уменьшается, а скорость извлечения микрокомпонентов сильно увеличивается даже при небольшом уменьшении размеров зерен цементатора. Для концентрирования, например, никеля применяют порошок металлического магния ($E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0,228 \text{ В}$, $E_{\text{Mg}}^{\circ} = -2,37 \text{ В}$), для концентрирования меди — порошок железа. Бестоковое осаждение всегда проводят при перемешивании и нагревании раствора, так как это увеличивает скорость процесса.

Цементация применяется как для извлечения ценных металлов из растворов (отделение Po от Bi и Pb на серебряной пластинке), так и для очистки металлов от примесей. В последнем случае цементацией удаляют примеси более электроположительных металлов, чем основной компонент. Во избежание загрязнений анализируемого электролита ионами вытесняющего металла таковым служит металл, имеющий одинаковую природу с основным компонентом. Так поступают при определении примеси Bi ($E_{\text{Bi}}^{\circ} = 0,32 \text{ В}$), Pb ($E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0,126 \text{ В}$), Sn ($E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0,14 \text{ В}$) и Tl ($E_{\text{Tl}}^{\circ} = -0,357 \text{ В}$) в чистом цинке ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,764 \text{ В}$) и его сплавах. Электролитические осадки, получаемые на стержне из чистого цинка, подвергают затем спектральному анализу.

При анализе солей свинца концентрирование примесей Bi, Cu ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$) и Sb ($E_{\text{Sb}}^{\circ} = 0,20 \text{ В}$) осуществляют губчатым свинцом, обладающим сильно развитой поверхностью.

От металла-цементатора восстановленные металлы могут быть либо отделены, либо растворены вместе с ним в небольшом объеме растворителя. При этом происходит значительное концентрирование ионов определяемых элементов. В ряде случаев возможно избирательное растворение микроколичества осажденного металла с помощью сильных окислителей без перевода в раствор основной массы цементатора. Это достигается тогда, когда металл-цементатор легко переходит в пассивное состояние, а осажденный металл не образует защитной пленки оксида. Например, осажденную на частицах железа медь можно растворить в смеси 1 М раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 3%-ного раствора H_2O_2 , в которой железо практически не растворяется.

Иногда для разделения металлов (их очистки) вместо электролиза с Hg-катодом применяют метод *цементации водных растворов амальгамами электроотрицательных металлов*. Используют два варианта метода:

- 1) амальгаму анализируемого (очищаемого) металла взбалтывают с раствором соли металла-основы; в этом случае электроотрицательные металлы-примеси переходят из амальгамы в раствор;
- 2) раствор анализируемого (очищаемого) металла обрабатывают амальгамой металла-основы; в этом случае примеси электроотрицательных металлов из раствора переходят в амальгаму.

При использовании этих вариантов достигается разделение основного металла и всех металлов-примесей, потенциалы которых отличаются от потенциала основного металла. В случае же близких потенциалов для создания большей их разности используют комплексанты. В качестве примера можно привести отделение следов Ag от больших количеств Cu, Fe и Pb путем добавления в анализируемый раствор ртути с перемешиванием в ультразвуковом (УЗ) поле до образования водно-ртутной эмульсии ($E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$, $E_{\text{Hg}}^{\circ} = 0,792 \text{ В}$). После отделения амальгамы серебра ее промывают ацетоном, отгоняют ртуть, а остаток после его растворения анализируют атомно-абсорбционным методом. Концентрирование серебра происходит в течение 1 мин. Степень извлечения составляет $> 95\%$, коэффициент концентрирования — 10^4 – 10^6 .

Электролитическое выделение может быть основано не только на осаждении матрицы или микрокомпонентов, но и на растворении электрохимически активной матрицы. Можно провести *частичное* растворение матрицы с оставлением примесей в остатке матрицы. Такой прием удобно использовать при анализе металлов высокой чистоты для группового концентрирования *микрокомпонентов, электрохимически менее активных*, чем матрица. Оно достигается *амальгаминированием поверхности* растворяемого металлического образца. Например, при концентрировании примесей, содержащихся в цинке высокой чистоты, поверхность навески цинка (массой до 100 г) амальгируют, вводя 1–5% ртути (от массы образца); затем цинк растворяют в соляной кислоте до тех пор, пока не останется небольшой остаток, в котором

концентрируются Bi, Cd, Co, Pb, Ni, In, Tl, Sn, Ag, Au, Pd, которые можно определить различными методами. Аналогично поступают при концентрировании примесей и в других металлах (Al, Mn, Pb, Zn, Sn, Ga, In, Cd). Так, при атомно-абсорбционном определении следов Bi, Cd, Ga, In, Tl и Zn в алюминии на поверхность последнего наносят тонкий слой ртути, после чего образец растворяют в кислоте, пока не останется небольшой остаток алюминия. Примеси, оставшиеся в слое ртути, после ее отделения, подвергают анализу. При содержании микрокомпонентов в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/г степень их извлечения составляет 95%, коэффициент концентрирования — 10^2 — 10^3 .

Другой пример — определение примесей в стали. Анализируемый образец делают анодом и растворяют матрицу (железо) при контролируемом потенциале. В остатке определяют различные включения — карбиды, нитриды и т. д. Таким образом, в методе электрорастворения также используют различие в электрохимических свойствах матричного и примесных элементов.

Электрохимические методы являются одними из эффективных методов разделения и очистки металлов при анализе разнообразных природных и промышленных объектов. Их используют как для выделения микрокомпонентов, так и для выделения матрицы. Последнее менее удобно и менее распространено, чем выделение микрокомпонентов: во-первых, этот вариант непригоден для анализа многокомпонентных материалов; во-вторых, исключается определение микрокомпонентов с редокс-потенциалами, более положительными, чем для матричного материала; в-третьих, всегда существует опасность потерь микрокомпонентов, имеющих более отрицательные редокс-потенциалы по сравнению с матрицей, из-за механического захвата микрокомпонентов осадком на электроде, а также образования твердых растворов или интерметаллических соединений — процесса, связанного с изменением потенциала разряда микропримесей. Для уменьшения этих нежелательных эффектов матрицу следует выделять при непрерывном контроле электродного потенциала.

При помощи электрохимических методов можно осуществлять как групповое, так и индивидуальное концентрирование благодаря возможности контроля и регулирования самого процесса разделения и концентрирования. Достижимые при этом

коэффициенты концентрирования довольно высоки. Оборудование для проведения концентрирования несложное, поправка на холостой опыт невелика, так как электрохимические методы не требуют применения большого количества вспомогательных реактивов (основным «реактивом» здесь является электрический ток). Методы электрохимического концентрирования можно применять в комбинации с разными другими инструментальными методами анализа (полярографическим, фотометрическим, рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным), но чаще всего прибегают к инверсионной вольтамперометрии и эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

К недостаткам электрохимических методов следует отнести ограниченную сферу практического применения всех разновидностей электроосаждения, а также жесткие требования, накладываемые на содержание выделяемых примесей в металлх-цементаторах при осуществлении процесса выделения следов металлов методом цементации.

К электрохимическим методам анализа примыкает ряд методов, где для разделения концентрирования и очистки металлов в той или иной степени применяется электрический ток. К этим методам относятся *диализ и высоковольтный электродиализ, электрокинетические методы (электроосмос, электрофорез), электродиффузия, методы разделения в электростатическом и магнитном полях.*

Диализ — это метод разделения и концентрирования растворенных веществ, значительно различающихся по молекулярным массам. В основе метода лежит различие скоростей диффузии разделяемых веществ через полупроницаемую мембрану (целлюлоза, иониты) между концентрированным и разбавленным растворами. Под действием градиента концентраций вещества с различной скоростью диффундируют через мембрану в направлении разбавленного раствора. Скорость диффузии, кроме различия в молекулярной массе, зависит от заряда и свойств мембраны, а также скорости перемешивания раствора по обе стороны мембраны. Для ускорения разделения создают избыточное давление в несколько сотен килопаскаль, с помощью которого исходный раствор продавливают через мембрану, закрепленную на жесткой проницаемой основе, например на керамической фильтровальной

пластине, воспринимающей механическую нагрузку. С той же целью увеличивают поверхность мембраны и повышают температуру. Процесс осуществляют в *мембранных аппаратах*. Рационально подобрав условия, можно получить высокие коэффициенты концентрирования.

Метод используют для концентрирования микрокомпонентов перед их определением методами ААС и вольтамперометрии. Объектами анализа является ряд биохимических препаратов (очистка растворов биологически активных веществ), природные воды (очистка от Ca, Cu, Cd, Co, Ni). В промышленности диализом освобождают от солей желатин, клей, дубящие вещества, красители, искусственные волокна, лечебные препараты.

Диализ можно значительно ускорить наложением внешнего электрического поля. Этот вариант, называемый *высоковольтным электродиализом*, нашел применение в аналитической практике. Его используют как способ глубокой очистки веществ путем извлечения из них примесей электролитов при наложении внешнего электрического поля. Процесс осуществляют в *электродиализаторе* — сосуде, разделенном на три камеры мембранами (или диафрагмами), проницаемыми для электролитов, но не проницаемыми для твердого очищаемого вещества (рис. 26).

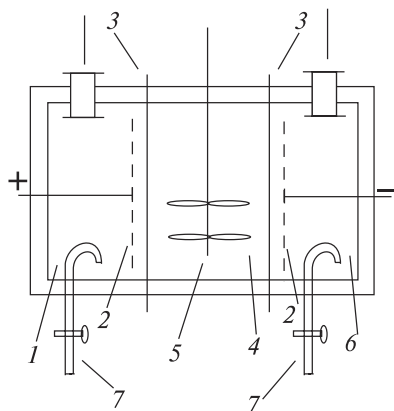


Рис. 26. Трехкамерный электродиализатор:

1 — анодная камера; 2 — Pt-электроды; 3 — диафрагма; 4 — средняя камера; 5 — мешалки; 6 — катодная камера; 7 — краны

В среднюю камеру помещают суспензию очищаемого вещества в воде, а в боковые — чистую воду и электроды. При наложении разности потенциалов к положительно заряженному электроду из средней камеры через мембрану проникают анионы, а к отрицательно заряженному — катионы. При этом в катодной камере образуются основания, а в анодной — кислоты (в боковых камерах протекает электролиз воды с образованием ионов H^+ и OH^-). По мере их накопления в боковых камерах растворы сливают, а камеры вновь заполняют чистой водой, что способствует более быстрому удалению примесей электролитов из средней камеры. Кроме того, это необходимо делать и потому, что по мере накопления примесей в боковых камерах возникает процесс обратной диффузии их в среднюю камеру вплоть до установления равновесия. Процесс электродиализа протекает достаточно быстро и эффективно при общем напряжении на клеммах электродиализатора 1500–1800 В, особенно когда в качестве материала мембран используют иониты, препятствующие обратной диффузии примесей из боковых камер в среднюю.

Методом *высоковольтного электродиализа* подвергнут глубокой очистке от примесей ряд веществ, имеющих значение для получения чистых металлов и полупроводниковых материалов, например SiO_2 , TiO_2 , NiCO_3 , MgO и т. д. При определении в оксиде неодима примесей Ca, Zn, Cu, Fe, Co использовано сочетание электродиализа с атомно-эмиссионным анализом. Метод используют для извлечения германия из тонкодисперсного материала (зола, сажа, пыль) после обработки его, например, соляной кислотой; при этом германий концентрируется в катодной камере.

Электроосмос — движение жидкой фазы (обычно раствора электролита) вдоль стенок капиллярной трубки или поверхности каналов-пор в пористом теле, например в перегородке из тонко измельченного материала, под действием внешнего электрического поля без наложения на мембранную систему гидростатического давления. В отличие от *электродиализа* здесь переносимым компонентом является растворитель. Электроосмос используют для удаления избыточной влаги из различных материалов.

Электрофорез — основан на различных подвижностях ионов, твердых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, коллоидных частиц в жидкой или твердой фазе под действием внешнего

электрического поля. Его используют главным образом в целях разделения, но не концентрирования. Основной областью его применения является органический анализ, прежде всего *биохимия* (разделение аминокислот, алкалоидов, сахаров, гормонов, витаминов, фенолов и т. д.). Обычно *электрофорез* сочетают с хроматографическим разделением на бумаге или в тонком слое. Электрофорез используют для нанесения покрытий.

Электродиффузия (электроперенос) — один из способов глубокой очистки металлов, основанный, подобно *электролизу*, на явлении перемещения различных элементов-примесей в твердых или жидких металлах к катоду или аноду (в соответствии с их природой) под влиянием электрического поля постоянного тока. В полной мере уподобить *электроперенос* *электродиализу* нельзя хотя бы уже потому, что при пропускании электрического тока через металлический образец основная доля тока обуславливается направленным движением свободных электронов и лишь незначительная доля — не полностью ионизированными атомами основного металла и присутствующими в нем примесей. В этом смысле энергетический коэффициент полезного действия *электропереноса* невысок, поэтому требуется весьма продолжительное пропускание (5–10 дней) электрического тока, чтобы путем *электропереноса* получить заметный концентрационный градиент. В этом заключается основной недостаток метода. Поэтому его нельзя применять для очистки значительных количеств металлов.

Однако метод характеризуется простотой аппаратного оформления и в принципе позволяет достигнуть очень глубокой очистки небольших количеств металлов. Так, например, металлическое железо может быть очень хорошо очищено от ряда элементов-примесей: содержание Mo, V, Ti, S, P снижается более чем в 10 раз, а содержание Sn, Nb, As, Ga, Cr, Sb — в 2–3 раза. Другие элементы — Ni, Si, Co, Na, B, Ca — сохраняют свою концентрацию до и после электропереноса.

Этим методом концентрируют примеси Bi, Cu, Pb (10^{-4} – $10^{-6}\%$) в жидком галлии (при 120°C). Коэффициент концентрирования при навеске 0,1–0,3 г составляет для Pb 7–21, Cu 5–14, Bi 20–50; продолжительность процесса ~ 200 ч.

Дополнительная очистка металлов может быть достигнута при применении электропереноса в процессе их *зонной плавки* (про-

ведение последней при наложении электрического поля). Таким путем очищают церий от примесей Fe, Cu, Si, Mg, Sb, O, H, N. Для практических аналитических целей метод малоперспективен из-за длительности.

Разделение в электростатическом и магнитном полях. Этим методом решается одна из наиболее сложных задач — разделение *изотопов*, в результате чего достигается максимально возможная степень изотопной чистоты. Наиболее обычной аппаратурой, применяемой для этой цели, является *масс-сепаратор*, работающий на принципе *масс-спектрометра*. В последнем заряженные частицы могут быть разделены посредством их отклонения в *электростатическом и магнитном полях*, причем степень этого отклонения зависит от отношения m/e , где m и e — масса и заряд иона. Применение этого метода в технике позволяет в масс-сепараторах получать изотопы.

3.10. Селективное растворение

Концентрирование элементов этим методом заключается в *селективном растворении* матрицы или микрокомпонентов, содержащихся в твердых веществах сложного состава или жидком металле, что значительно упрощает их последующее определение инструментальными методами. Иногда для уменьшения продолжительности анализа растворение проводят при воздействии СВЧ-излучения (излучение сверхвысокой частоты, микроволновая обработка).

Селективное растворение *матрицы* используют для концентрирования различных оксидов, карбидов и нитридов, присутствующих в сталях, цветных металлах и сплавах в виде включений и поверхностных пленок. Пробу обрабатывают при нагревании растворителем, в котором матрица растворима, а оксиды и другие включения нерастворимы. После растворения матрицы остаток отделяют фильтрованием. При необходимости компоненты остатка разделяют селективным растворением и проводят элементный анализ (см. выше пример концентрирования примесей в стали путем ее анодного растворения).

Условием селективного растворения *микрокомпонентов* с целью концентрирования является их взаимодействие с растворите-

лем при отсутствии взаимодействия с ним матрицы. Это условие легко реализуется при селективном растворении микрокомпонентов, содержащихся в жидких металлах или на поверхности твердых проб. Так, например, примеси Cd, Co, Fe, Tl и Zn на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/г из галлия высокой чистоты извлекают горячей смесью 0,2 М раствора иодоводородной кислоты с 0,05 М раствором иода и определяют атомно-абсорбционным методом; оксиды на поверхности металлов высокой чистоты селективно растворяют в соответствующих растворителях в атмосфере азота.

Многие *металлы* растворяют в минеральных кислотах и полученные растворы выпаривают досуха для распределения микрокомпонентов на поверхности или между кристаллами матрицы (оксидами или солями). Иногда сухой остаток прокаливают для перевода матрицы в другие менее растворимые соединения. Затем под воздействием ультразвука (ускоряющем процесс растворения) микрокомпоненты и небольшое количество матрицы растворяют в воде, минеральных кислотах, органических растворителях или их смесях. При содержании микрокомпонентов в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/г степень извлечения составляет $>95\%$, коэффициент концентрирования — 10^2 – 10^4 .

3.11. Дистилляция, сублимация и родственные методы

Дистилляция и сублимация — старейшие методы разделения в аналитической химии, но их широко используют и в современных методах определения следов элементов в самых различных объектах. Главные достоинства методов — простота, доступность, экспрессность, малая поправка на холостой опыт, большая степень *абсолютного концентрирования*. Эти методы часто объединяют под общим названием *методы испарения*, среди которых различают *простую отгонку (выпаривание)*, *ректификацию*, *молекулярную дистилляцию (дистилляцию в вакууме)*, *сублимацию (возгонку)*. Важное место занимают *сухая (озоление)* и *мокрая минерализация* органических и биологических проб, а также *отгонка неорганических веществ после химических превращений*. При этом, обычно при повышенных температурах, отгоняться может как основа (матрица), так и элементы-примеси.

В основе всех методов лежит различие в давлении паров разделяемых компонентов или основного соединения и примеси или, другими словами, различие в коэффициентах распределения макро- и микрокомпонентов в системах *жидкость—пар* или *твердое тело—пар (газ)*.

Система *жидкость—пар* реализуется при *простой отгонке, ректификации и молекулярной дистилляции*. Различие в составе жидкости—пара выражают через коэффициент распределения $D = x/y$, где x и y — *мольные доли*¹ микрокомпонента в жидкости и паре соответственно. Коэффициент распределения зависит от природы и состава разделяемой смеси, а также температуры. При заданной температуре D — величина постоянная. Чем больше D отличается от 1, тем больше эффективность разделения: если $D > 1$, то микрокомпонент концентрируется в жидкой фазе, при $D < 1$ — в паре.

Метод *отгонки* основан на образовании «летучих» соединений, под которыми понимают вещества, существующие в газообразном состоянии при температуре и давлении проведения отгонки, а в более общем случае — вещества, имеющие высокое давление паров над раствором или самим веществом в жидком или твердом состоянии. Чем выше давление паров, т. е. чем ближе температура отгонки к температуре фазового перехода в газообразное состояние, тем эффективнее процесс разделения. Наиболее распространен вариант отгонки из раствора, хотя найдены решения для случая отгонки из твердой фазы при взаимодействии с газообразным реагентом (см. ниже).

Простая отгонка (или выпаривание) — одноступенчатый процесс разделения и концентрирования микрокомпонентов, когда коэффициент распределения сравнительно велик. Наиболее часто используют отгонку *матрицы*, особенно в тех случаях, когда она обладает более высокой летучестью, чем летучесть определяемых микрокомпонентов (удаление упариванием воды, летучих кислот или органических растворителей из сравнительно разбавленных растворов). Отгонка микрокомпонентов из раствора практически не проводится, потому что они редко находятся в форме готовых летучих соединений. Обычно такие соединения нужно сначала

¹ *Мольная доля* компонента — отношение числа его молей к общему числу молей всех входящих в систему *жидкость—пар* веществ.

тем или иным способом получить, т. е. провести *химические превращения* (см. ниже).

Способ обогащения *упариванием* наиболее целесообразен при групповом отделении, так как позволяет использовать концентрат для спектрального анализа почти на весь комплекс определяемых микрокомпонентов. В процессе упаривания до небольшого объема (либо досуха) в раствор в ряде случаев вводят подходящие реагенты (*коллекторы*) для уменьшения потерь микрокомпонентов вследствие их летучести или сорбции стенками посуды. В качестве коллекторов используют серную кислоту, соли металлов, угольный порошок спектральной чистоты. Введение коллекторов облегчает последующее полное растворение остатка за счет образования растворимых солей определяемых следов элементов, либо они используются в качестве *носителя*. Так, при анализе кислот высокой чистоты соляную, азотную и уксусную кислоты упаривают с небольшим количеством серной кислоты и примеси металлов (Mg, Mn, Cr, Bi, Al, Ni, Mo, Be, In, Zn, Ti, Zr, Co, Fe, Pb, Ga) с содержанием до $10^{-7}\%$ определяют в остатке сульфатов атомно-эмиссионным методом; при определении микропримесей Co, Cr, Mn, Mo, Pb и V в иодоводородной кислоте пробу выпаривают на графитовый коллектор с последующим атомно-эмиссионным анализом полученного концентрата.

Выпаривание используют и при анализе летучих галогенидов: при атомно-эмиссионном анализе BBr_3 , AsCl_3 , PCl_3 , POCl_3 и SbCl_5 на содержание примесей (Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Mn, Pb, Sb, Tl, Zn) с пределом обнаружения от 10^{-4} до $10^{-8}\%$; матрицу отгоняют в присутствии графитового коллектора в атмосфере сухого азота.

Недостатки *метода отгонки из раствора* связаны с недостаточной селективностью и универсальностью, невозможностью использования его для разделения сложных смесей веществ на индивидуальные компоненты. Метод не пригоден для избирательных методов анализа, так как определяемый микрокомпонент в концентрате не отделяется от возможных мешающих его определению примесей. При испарении растворителя или матричных элементов (нагревание раствора пробы в чашке, стакане или тигле) возможна потеря микрокомпонентов вследствие их механического захвата жидкими или твердыми частицами матрицы, сорб-

ции стенками посуды или образования нерастворимого в кислотах остатка, содержащего микрокомпоненты. Кроме того, при высоких температурах могут наблюдаться значительные загрязнения проб из материалов посуды. Поэтому упаривание всегда следует проводить в одной и той же посуде, а не пользоваться большим набором посуды. Наиболее подходит для проведения упаривания посуда из фторопласта, так как этот материал очень устойчив к действию различных реагентов, даже «царской водки» при нагревании до 300–400 °С. Благодаря этому стенки и дно посуды не являются источниками загрязнения упариваемого раствора.

Ректификация — многоступенчатый процесс разделения и концентрирования — осуществляется многократным *испарением и конденсацией* в насадочных, тарельчатых или пленочных колонках при противотоке пара и жидкости с частичным возвратом *дистиллята (флегмой)* при установившихся массо- и теплообмене. При ректификации жидкую исходную смесь помещают в нагреваемую нижнюю часть колонки. Образующийся пар поднимается вверх и конденсируется в охлаждаемом *дефлегматоре*. Часть конденсата (*флегма*) возвращается на орошение в верхнюю часть колонки, а оставшаяся жидкость отбирается. Таким образом, флегма, возвращаясь в перегонную колбу, обогащается менее летучим компонентом, а газовая фаза, поступающая вверх, — более летучим. Температура кипения, которая во время перегонки одного компонента держится постоянной, скачкообразно повышается при появлении в дистилляте другого компонента с более высокой температурой. Многократное повторение актов *испарения—конденсации* при достаточной высоте колонки приводит к получению почти чистого легколетучего компонента. Для более полного разделения поверхность соприкосновения флегмы с паром увеличивают, заполняя колонку стеклянными бусами или «завитками».

Методом *ректификации* разделяют компоненты с весьма близкими свойствами, например изотопы одного и того же элемента. Его широко применяют для технологического либо препаративного разделения разнообразных смесей органической и неорганической природы (бензин, керосин, спецмасла), для выделения индивидуальных веществ (кислород, азот, этанол, бензол и др.). В неорганическом анализе этот метод применяют эпизодически,

ибо чаще всего анализируют объекты с заметно различающимися по летучести макро- и микрокомпонентами.

Успешное использование испарения из жидкости зависит от химической устойчивости макро- и микрокомпонентов при длительном нагревании. При разделении химически неустойчивых веществ или веществ с высокой температурой кипения используют специальные системы *вакуумирования* для проведения процесса при пониженном давлении (до 10^{-1} – 10^{-2} Па; 1 Па = $7,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Такое разделение называют *молекулярной или вакуумной дистилляцией*. Этот метод используют, например, для концентрирования нелетучих микропримесей в тетрахлориде кремния SiCl_4 (жидкость) и тетрахлориде титана TiCl_4 (жидкость) с последующим атомно-эмиссионным определением (предел обнаружения примесей $2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-8}\%$); для снижения предела обнаружения хлора в металлическом натрии матрицу отделяют *молекулярной дистилляцией*, а ионы хлора в остатке ($\sim 10^{-4}\%$) определяют кулонометрическим титрованием.

Большое распространение получило концентрирование, основанное на переведении микрокомпонентов или матричных элементов в легколетучие соединения в *результате химических реакций и последующей отгонки компонентов*. Метод отличается простотой и доступностью. Полученный концентрат микрокомпонентов может быть проанализирован различными методами, но предпочтительнее многоэлементные. Так, при анализе силикатов и горных пород весьма часто прибегают к отделению основы — SiO_2 путем обработки образцов серной и фтороводородной кислотами. При этом весь кремний улетучивается в виде газообразного тетрафторида кремния SiF_4 , а ценные металлы, не образующие летучих фторидов, остаются в остатке, где и определяются.

Концентрат примесей можно получить и путем *отгонки основы в вакууме*. Так, при определении примесей в таллии высокой чистоты его после растворения в азотной кислоте отгоняют в виде нитрата таллия, а остаток примесей после добавления угольного порошка и высушивания подвергают спектральному анализу. Такая отгонка обеспечивает концентрирование с высоким коэффициентом извлечения для элементов Bi, Cd, Fe, Ni, Co, Mg и Pb.

Распространенным методом концентрирования микрокомпонентов является *отгонка в атмосфере реактивного газа* матричных и микрокомпонентов в виде их летучих неорганических соединений с температурами кипения $<1000^{\circ}\text{C}$ (см. разд. 2.1). Здесь в одном процессе совмещаются две операции — вскрытие пробы и разделение макро- и микрокомпонентов.

Важнейшим способом концентрирования As, Sb, Bi, Se и еще ряда элементов, особенно перед их атомно-абсорбционным определении, является *испарение летучих гидридов*, получаемых восстановлением либо по реакции $\text{Zn} + \text{HCl}$ (реакция *Гутцайта*), либо с использованием тетрагидробората (боргидрида) натрия NaBH_4 . Аналитическое значение имеют следующие легколетучие гидриды (в скобках указаны температуры кипения, $^{\circ}\text{C}$): AsH_3 (−62,5), BiH_3 (−22), GeH_4 (−88,5), PbH_4 (−13), SbH_3 (−18,4), H_2Se (−41,3), SnH_4 (−51,8), H_2Te (−2,3). Метод используют для концентрирования микроколичеств As, Sb, Se, Bi, Sn, In, Tl, Ge, Pb, Te при анализе различных объектов: геологических материалов, горных пород, почв, вод, сталей, сплавов, биологических объектов и др. Метод генерации гидридов позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования, обеспечивает чистоту разделения макро- и микрокомпонентов. Пределы обнаружения гидридообразующих элементов составляют $\leq 1 \cdot 10^{-7}\%$. К достоинствам метода относится возможность прямого введения газовой фазы — концентрата в источник ионизации или атомизации, а также простота автоматизации. Иногда приходится прибегать к предварительной конденсации или поглощению образующихся гидридов и только после этого вводить пробы в источник. Недостатком метода является невысокая прочность гидридов: при температурах $>300^{\circ}\text{C}$ (а часто и при более низких температурах) эти соединения разлагаются.

Однако возможности РГЭ и круг определяемых элементов можно значительно расширить, если выделение в газовую фазу проводить в виде газообразных галогенидов, оксидов и других соединений с использованием различных транспортирующих агентов. В качестве галогенизирующих реагентов применяют газообразные, жидкие и твердые вещества: Cl_2 , F_2 , Br_2 , HCl , CCl_4 , BBr_3 , HF , AlCl_3 , фторгалогены, фториды благородных газов (XeF_2), иногда PbF_2 . При анализе олова и сурьмы на содержание

21 примеси матрицу отгоняют в виде бромидов в специальном реакторе. Бромирование проводят в безводной среде (раствор Br_2 в CCl_4). Газ-носитель — сухой инертный газ или осушенный воздух. Микропримеси при этом концентрируются на графитовом коллекторе и определяются атомно-эмиссионным методом; при определении примесей Al, Fe, Mg, Mn, Sn в мышьяке матрицу отгоняют при 150°C из смеси $\text{HCl} + \text{Br}_2$ в виде тригалогенидов мышьяка. Остаток примесей на графитовом порошке анализируют атомно-эмиссионным методом.

Предварительное концентрирование примесей (до $10^{-6}\%$) в германии и диоксиде германия проводят отгонкой GeCl_4 из раствора, содержащего HCl , HNO_3 и HClO_4 с последующим спектрофотометрическим и атомно-эмиссионным определением примесей (Ga, In, P, Cu, Ag, Mn и т. д.); полярографическое определение Cu, Cd, Tl, Pb, Te и Fe (10^{-5} – $10^{-7}\%$) в селене высокой чистоты проводят после отделения основы в виде SeBr_4 из раствора HBr .

При отгонке *микропримесей* температура нагревания должна быть ниже той, при которой может произойти химическое взаимодействие основного материала с газом или начаться испарение основного материала. Например, для определения кремния в стали, железе, никеле, меди и сплавах алюминия, а также олова в цветных сплавах образцы подвергают хлорированию при 600 – 900°C и образующиеся газообразные хлориды идентифицируют с помощью газовой хроматографии; при определении Si и As в сталях, ниобии, тантале, молибдене и шлаках синтез их хлоридов осуществляют в запаянной кварцевой ампуле при 800°C , в которую предварительно помещают анализируемую пробу и CCl_4 . Полученную газовую фазу вводят непосредственно в масс-спектрометр или ИСП. При навеске пробы 200 г пределы обнаружения Si и As составляют $(4\text{--}6) \cdot 10^{-5}$ и $(1\text{--}2) \cdot 10^{-5}\%$ соответственно; выделение германия из железных руд проводят отгонкой его в виде GeCl_4 из смеси $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$, после чего определяют фотометрически с фенилфлуороном. При атомно-абсорбционном определении сурьмы в почвах, породах и рудах пробу, перемешанную с NH_4I , помещают в пробирку, которую вводят в пламя газовой горелки. При этом иодид сурьмы концентрируется на холодной части пробирки. Возгон после растворения в 2 М

НСI распыляют в пламя *воздух—ацетилен* атомно-абсорбционного прибора.

Все методы РГЭ, особенно в их высокотемпературном варианте, являются экспрессными. Они могут быть универсальными, если учесть, что галогенируются металлы, сплавы, оксиды, соли и другие неорганические материалы. Диапазон определяемых концентраций чрезвычайно широк: от десятков процентов до рекордно низких концентраций. Методы могут быть многоэлементными, так как при одном химическом процессе, например фторировании или хлорировании, в газовую фазу переходят многие элементы.

Некоторые микрокомпоненты могут быть селективно выделены отгонкой из твердых веществ или расплавов при температуре $\gg 1000^\circ\text{C}$. Отгонку проводят в вакууме или атмосфере инертного газа. Метод широко используют при определении Н, С, N, О и S в металлах и сплавах; эти элементы отгоняют в виде газообразных соединений из пробы и определяют различными методами газового анализа; водород количественно извлекают из металлов в виде элемента обычным нагреванием пробы в вакууме или в токе газа-носителя; при плавлении металла в вакууме в графитовом тигле, нагреваемом током высокой частоты, одновременно выделяют в элементном виде азот и водород, а также кислород в виде монооксида СО (метод *высокотемпературной газовой экстракции*); углерод и серу выделяют из металлов методом *сжигания пробы в токе кислорода*: при этом выделяются CO_2 или SO_2 , определяемые методом *инфракрасной спектроскопии* (ИКС).

Микроколичества селена из металлов, сплавов, горных пород и других материалов отгоняют в потоке кислорода в виде диоксида селена SeO_2 , который собирают в охлаждаемой жидким азотом ловушке и определяют методом атомно-абсорбционного анализа. Таким же методом количественно выделяют Bi, Cd, Pb и Tl.

К отгонке после химических превращений относятся также *сухая (озоление)* и *мокрая минерализация*. Используется для определения микрокомпонентов, входящих в состав органических соединений, неорганических объектов, содержащих органические вещества, биологических объектов (почвы, растения, животные ткани), нефтепродуктов, полимеров и т. п. В абсолютном боль-

шинстве случаев органическое вещество пробы окисляют каким-либо подходящим способом.

При *сухой* минерализации окислителем служит *воздух*, реже *чистый кислород* и *хлор*. Основными продуктами реакции при окислении на воздухе являются CO_2 , H_2O и N_2 . При наличии в образце серы выделяется SO_2 . Сухое озоление проводят при температурах 400–500°C в муфельной печи. Достоинства сухого озоления — простота и отсутствие реактивов, недостатки — возможные потери летучих форм микрокомпонентов вследствие их уноса в виде образующихся аэрозолей, разбрызгивания, а также трудности последующего растворения остатка. Частично или полностью могут теряться соединения ртути, галогениды As, Ge, Sb, Si, Sn и т. п., оксиды As, S, Se, Te и др., а в элементном состоянии As, I, S, Sb, Te, Zn. Нелетучие компоненты могут уноситься с газовой фазой в виде аэрозолей. Некоторые органические материалы очень медленно озольются, спекаются с материалом тигля или чашки, а порой и взаимодействуют с ними. Преодолеть этот недостаток сухого озоления можно добавлением инертного коллектора либо вещества, переводящего легколетучие соединения в труднолетучие, проведением озоления под давлением, либо, наоборот, в небольшом вакууме (иногда в присутствии кислорода — минерализация в автоклавах).

Примером сухой минерализации может служить атомно-эмиссионное определение Ca, Co, Fe и Mn в натуральном каучуке после его озоления. Коэффициент концентрирования составляет 40–60; при анализе сырой нефти и нефтепродуктов на содержание Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V и Zn пробу после высушивания прокаливают при 500°C в течение 30 мин. Пределы обнаружения примесей атомно-эмиссионным методом составляют 10^{-4} – $10^{-5}\%$; при атомно-абсорбционном определении Cr, Fe, Pb и Sn в биологических материалах и пищевых продуктах навеску разлагают в вакууме низкотемпературной кислородной плазмой высокочастотного разряда в течение 3–10 мин; примеси 20 элементов в графите определяют атомно-эмиссионным методом после сжигания образца до золы.

При *мокрой озолении* в качестве окислителей используют концентрированные кислоты и их смеси (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), H_2O_2 , KClO_3 в среде HCl , KMnO_4 в кислой и щелочной средах.

При мокром озолении потери легколетучих микрокомпонентов обычно меньше, но все же возможны (испарение As, B, Cr, Ge, Hg, Os, Re, Ru, Sb, Se, Sn). Меньшая потеря объясняется проведением процесса при более низкой температуре ($<200^{\circ}\text{C}$) и использованием большого избытка кислот. Операцию проводят в открытой колбе, колбе, снабженной обратным холодильником, либо в закрытом сосуде из политетрафторэтилена или стеклоуглерода в автоклаве. Недостаток мокрого озоления — внесение загрязнений из реагентов, ограниченная масса пробы и большая длительность.

Примером мокрой минерализации может служить определение Cu, Fe, Ni, Pb и V в сырой нефти после обработки пробы концентрированной серной кислотой, сжиганием остающегося углерода в электропечи при 470°C и растворении золы в 5 М HCl; при атомно-абсорбционном определении Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V и Zn в каменном угле пробу разлагают смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ в замкнутом сосуде из фторопласта при $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$. Для полного и быстрого перевода труднорастворимых веществ в раствор прибегают к растворению при повышенных температурах и давлении в автоклавах. Мокрое озоление под давлением обеспечивает более высокую температуру разложения, чем в открытых сосудах; устраняются потери летучих компонентов и возможность загрязнения из воздуха лабораторного помещения. Сухая и мокрая минерализация довольно часто предшествуют последующему концентрированию методами экстракции, осаждения, соосаждения, сорбции и др.

Сублимация (возгонка) представляет собой процесс испарения вещества путем непосредственного перехода его из твердого состояния в парообразное. Поэтому сублимация возможна в том случае, когда вещество, будучи нагрето до температуры ниже точки его плавления, характеризуется достаточно высоким давлением паров. При сублимации примеси более летучие, чем вещество основы, могут быть отогнаны при низкой температуре, а менее летучие примеси сосредоточены в остатке.

Положительным при сублимации является то, что этот процесс *разделения и очистки* может проводиться при относительно низких температурах и применим, в частности, к тугоплавким металлам. Недостаток сублимации заключается в том, что в отли-

чие от методов *испарения* (система *жидкость—пар*, где тепловое движение молекул приводит к установлению равновесия между фазами и выравниванию концентрации внутри всей фазы) при сублимации достижение равновесия зависит от однородности распределения микрокомпонентов в объеме частицы (кристалла); диффузионные процессы происходят в нем крайне медленно. Поэтому по мере испарения нелетучие примеси накапливаются в наружном слое очищаемого металла, что замедляет возгонку основного металла. По мере увеличения концентрации примесей в поверхностном слое давление паров менее летучих компонентов возрастает и может достигнуть в пределе равновесного давления паров соответствующих чистых металлов в составе основы. Это способствует испарению менее летучих компонентов и может приводить к загрязнению ими возгона. Поэтому сублимацией целесообразно отделять основной летучий компонент от небольшой доли содержащихся в нем менее летучих примесей. В противном случае пробу перед анализом следует как можно тщательнее измельчать.

Примером использования возгонки может служить атомно-эмиссионное определение 16 микрокомпонентов (Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn) в йоде после сублимирования матрицы при 60–65 °С. Предел обнаружения составляет 10^{-5} – $10^{-8}\%$ при навеске пробы 2–12 г; для удержания микрокомпонентов в остатке к пробе добавляют предварительно небольшое количество (~1%) ортофосфорной кислоты. Аналогично определяют примеси Cu, Fe, Ni и Pb в хлориде аммония NH_4Cl после отделения последнего возгонкой.

К описанным методам близко примыкает метод *термической отгонки основы*. Термическую отгонку в токе инертного газа макрокомпонента, обладающего значительной по сравнению с примесями летучестью при высоких температурах (600–900 °С), применяют для концентрирования последних при химико-атомно-эмиссионном анализе Cd, Te, Hg и их двойных и тройных соединений. Элементные Cd, Te и Hg отгоняют в токе аргона, а примеси концентрируются на графитовом коллекторе. Поскольку метод исключает применение каких-либо реактивов, он обеспечивает получение наиболее низких пределов обнаружения.

При анализе карбонатов и нитратов щелочных металлов матрицу отгоняют в потоке аргона и в остатке определяют Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Ni методом атомно-абсорбционного анализа.

При сублимации примесей для ускорения процесс следует осуществлять в вакууме. Это удобно еще и тем, что удаляется воздух, который из-за окислительных процессов на поверхности пробы может повлиять на выход микрокомпонентов из твердого образца. Так поступают при удалении примесей Zn и Cd из свинца и кремния, As и Sb из германия при простом нагревании пробы в вакууме. При этом основной металл практически не затрагивается.

При определении примесей металлов и неметаллов в огнеупорных порошковых материалах (оксиды алюминия, бериллия, циркония, тория, урана) пробу помещают в тигель, нагреваемый электрическим током, отгоняют микрокомпоненты при 1500–2000 °С в вакууме или на воздухе и конденсируют их на охлаждаемом водой металлическом или графитовом стержне, который используют в качестве электрода в атомно-эмиссионном анализе. Этот метод объединяет стадии *концентрирования и определения*.

Для *очистки* цветных и тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo, W) от газов используют вакуумную плавку с помощью *электронного пучка (луча)*. Последнюю ведут при температуре до 5000 °С и остаточном давлении 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. При постепенном оплавлении (в вакуумной камере) электронным пучком стержня металла, капли которого падают в кристаллизатор, охлаждаемый водой, на конце стержня в глубоком вакууме происходит удаление также примесей металлов с большой упругостью паров (Mg, Zn, Pb, Cu, Sn и др.). При таком способе очистки тугоплавких металлов содержание газов снижается в сотни раз, вследствие чего резко возрастает пластичность металлов.

Перегонка при помощи химических транспортных реакций. Эти реакции используют не для концентрирования примесей, а для получения высокочистых соединений (металлов и твердых веществ).

Хотя летучие металлы можно получить в очень чистом состоянии при помощи дистилляции, тем не менее давления паров большинства металлов и ряда полупроводников недостаточно для осуществления их дистилляции с целью *глубокого разделения или*

очистки при относительно невысоких температурах. Перегонка веществ при помощи *химических транспортных реакций* как способ их *разделения и очистки* основывается на превращении основного металла в промежуточное газообразное соединение, более летучее, чем примеси или другие компоненты. Образующееся газообразное соединение основного металла способно при изменении условий процесса (температура, давление) вновь переходить в твердое состояние.

Химическими транспортными реакциями называют гетерогенные обратимые реакции с участием газовой фазы, при помощи которых можно осуществить перенос вещества из одной части системы в другую, если между этими частями имеется разность температур или давлений. Это дает возможность при последующем отделении летучего соединения получить дистиллированный металл, причем обычно значительно более чистый, чем при непосредственной дистилляции, если она и осуществима.

На рис. 27 представлена схема устройства для проведения транспортной реакции очистки никеля переносом его в виде тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

В один (холодный) конец стеклянной трубки помещают исходный никель. После откачивания воздуха ее заполняют оксидом углерода CO . При этом в холодном конце трубки ($T_1 = 45\text{--}50^\circ\text{C}$) образуется тетракарбонил никеля:

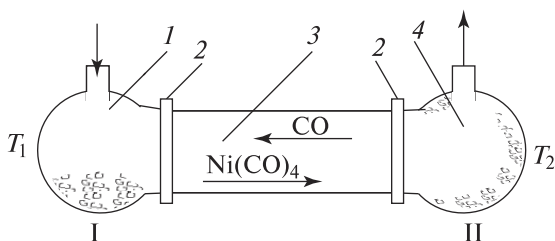
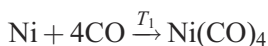
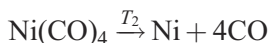


Рис. 27. Схема реактора для проведения реакции с участием тетракарбонила никеля:

I — исходный никель; II — очищенный никель;

1 — холодная зона; 2 — фланцевое соединение; 3 — труба; 4 — горячая зона

Газообразный $\text{Ni}(\text{CO})_4$ диффундирует в горячий конец трубки ($T_2 = 180\text{--}200^\circ\text{C}$), где разлагается:



Выделяющийся никель оседает на стенках горячего конца трубки, а освобождающийся оксид углерода диффундирует к холодному концу трубки и транспортирует следующие порции никеля. В конце концов весь никель постепенно может быть перенесен из холодного конца трубки в горячий, поэтому такие реакции и называются реакциями переноса. Описанный процесс используют как для очистки никеля, так и для концентрирования содержащихся в нем микропримесей. В частности, в остатке после завершения реакции переноса никеля методом атомно-эмиссионного анализа определяют Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, Zn.

Таким образом, химические транспортные реакции внешне похожи на *сублимацию*, но принципиальное различие заключается в том, что переносчиком вещества здесь служат не его собственные пары, а пары летучего промежуточного соединения; поэтому при помощи транспортных реакций могут перегоняться вещества, практически нелетучие при температуре перегонки. Кроме того, если при обычной *дистилляции* вещество всегда переносится из горячей зоны в более холодную, то в данном случае может иметь место перегонка и из низко- в высокотемпературную область.

Достоинством *транспортных реакций*, кроме *легкости управления процессом* и возможности его *автоматизации*, является *безотходность* — осуществление технологических процессов в замкнутом цикле, постоянное возвращение газа-реагента (или газа-носителя) в цикл.

Химические транспортные реакции используют при очистке кремния от неорганических микропримесей посредством переноса тетрахлорида кремния; при этом содержание алюминия уменьшается почти на два порядка, содержание железа больше чем на порядок, свинца — почти на порядок. Сурьма удаляется практически полностью из кремния при транспортировке *тетра*-иодида кремния. При транспортной реакции германия с йодом (промежуточное соединение газообразный GeI_4) матрица прак-

тически полностью очищается от индия и галлия, содержание которых не превышает 10^{-6} – $10^{-7}\%$.

3.12. Пирометаллургические методы

1. *Пирометаллургическое шлакование.* Это специфический метод концентрирования примесей в металлах, основанный на частичном окислении матрицы кислородом. При этом микрокомпоненты, имеющие большие по абсолютной величине изобарно-изотермические потенциалы реакций образования оксидов, переходят в последние и, образуя шлак, концентрируются на поверхности затвердевающего слитка. Например, для концентрирования примесей Bi, Cu, Fe, Pb, Tl в металлическом серебре образец нагревают до плавления на воздухе; и при этом примеси окисляются, при охлаждении переходят в поверхностный слой королька металла, который после отделения анализируется атомно-эмиссионным методом. Метод эффективен для анализа легкоплавких металлов (Sn, Bi и др.).

2. Для снижения предела обнаружения по отдельным микропримесям до 10^{-6} – $10^{-8}\%$ используют метод концентрирования, основанный на *распределении вещества между двумя несмешивающимися расплавами*. Взаимодействие элементов в расплавленном состоянии может происходить как по механизму физического растворения, так и путем образования химических соединений. Например, при сплавлении свинца или висмута с металлическим натрием при 360–400 °C содержащиеся в свинце и висмуте примеси Se, Te и Cl взаимодействуют с натрием, образуя соединения Na_2Se , Na_2Te и NaCl . После охлаждения плава его выщелачивают водой и в полученном щелочном растворе определяют Se, Te и Cl с помощью различных физико-химических методов анализа.

3. Особый вид предварительного концентрирования — *пробирная плавка*, которая является основным методом концентрирования благородных металлов, содержащихся в рудах, горных породах и продуктах их переработки, а в виде *пробирного анализа* — и способ установления концентрации драгметаллов в сплавах и изделиях. В пробирной плавке объединяются *разложение пробы и концентрирование микроколичеств благородных металлов*. Содержание последних в вышеназванных объектах очень незначи-

тельное и поэтому определение их обычными химическими методами затруднительно. Основная особенность пробирного анализа, отличающая его от обычных методов количественного анализа, состоит в том, что металл, как правило, выделяется в свободном состоянии и количество металла определяется непосредственно взвешиванием.

Пробирный анализ, под чем подразумевается определение Au и Ag, включает следующие основные операции:

- 1) *шихтование* — смешение полученной измельченной представительной средней пробы (до 100 г) с шихтой, в состав которой входят *коллектор* (PbO), *флюсы* (кварц, бура, сода и др.), а также в зависимости от способа плавки *восстановители* либо *окислители*;
- 2) *плавка (тигельная или шерберная)* анализируемого объекта с различными флюсами с целью получения сплава драгметалла со свинцом;
- 3) *купелирование* — окислительное плавление сплава благородных металлов со свинцом;
- 4) *разваривание* полученного сплава благородных металлов (Ag и Au);
- 5) *определение* Ag и Au.

Обычно применяют *тигельную плавку* — для анализа руд и продуктов их переработки с содержанием благородных металлов выше 1 г на 1 т исходного вещества.

Тигельная плавка — это *восстановительно-растворительное* плавление навески материала с шихтой при 1000–1050 °C в огнеупорных (*шамотных*) тиглях вместимостью от 300 до 800 см³. Плавление ведется в специальных печах, называемых *горнами*. В шихту вводится *глёт* PbO и *восстановители* — углеродсодержащие вещества (порошок древесного угля, крахмал, мука, бумага, железные опилки и др.). При плавлении глёт восстанавливается до металлического свинца, в расплавленных каплях которого при температуре 500–550 °C растворяются благородные и другие металлы (если только последние находятся в свободном состоянии), образуя легкоплавкий сплав (*черновой свинец*, или *веркблей*). Одновременно происходит образование легкоплавких шлаков при взаимодействии компонентов породы с флюсами. Жидкий расплав выливают в чугунную изложницу и после охла-

ждения отделяют от шлака механическим путем (шлак отбивают молотком).

Шерберная плавка — это *окислительно-растворительное* плавление при 900–1050 °С в *шербере* — неглубокой чашке из огнеупорной глины диаметром 50–75 мм. Эта операция выполняется как для очистки веркблея, полученного при тигельной плавке, так и как самостоятельный метод для плавления небольших (1–5 г) навесок материала, богатого золотом и серебром (Ag-руды, Au- и Pt-концентраты, электролитные и цианистые шламы с содержанием благородных металлов порядка сотен граммов и выше на тонну). В состав шихты при этом входят металлический (зерненный) свинец, бура и кварц. Окислительная атмосфера создается поступающим в печь воздухом и глётот, образующимся из свинца. Глёт в расплавленном состоянии выступает как энергичный окислитель. При действии глётот и кислорода воздуха происходит окисление различных компонентов, переходящих в шлак при взаимодействии с кремнеземом и бурой, в то время как благородные металлы концентрируются в металлическом свинце, образуя сплав (как и в вышеприведенном случае он называется *веркблеем*). Последний отделяется от шлака также механическим путем.

Для выделения серебра и золота из веркблея используют способность свинца быстро окисляться кислородом воздуха. Для этого проводят операцию *купелирования* — окислительное плавление веркблея в специальных пористых сосудах (*капелях*) диаметром 40–60 мм, изготовленных из костной муки, магнезита MgCO_3 или цемента. Плавление ведут в муфельных печах при 900 °С. Процесс купелирования основан на избирательном окислении неблагородных металлов, которые вследствие большого сродства к кислороду окисляются раньше, чем благородные металлы. При плавлении свинец окисляется и переходит в глёт PbO . Расплавленный глёт, в свою очередь, окисляет примеси неблагородных металлов, растворяет их оксиды и на 98,5% адсорбируется под действием капиллярных сил поверхностью купели, играющей роль полупроницаемой перегородки. Остальная часть глётот (до 1,5%) улетучивается в виде паров. На поверхности капли остается *королек* — сплав Ag с Au. Последний после взвешивания «*разваривают*», т. е. обрабатывают разбавленной азотной кислотой

в фарфоровых тиглях, платиновой чашке или в длинногорлых колбах при 80–90 °С. Серебро при этом растворяется и в полученном растворе подвергается *регенерации* (осаждение в виде AgCl и плавление полученного осадка с бурой или под слоем соды в графитовом тигле). Оставшуюся после обработки королька азотной кислотой «*корточку*» золота промывают, прокаливают и взвешивают. Содержание серебра определяют по разности масс королька и корточки.

К преимуществам пробирного анализа можно отнести непосредственное определение содержания металла без необходимости производить отделение от других компонентов. Метод характеризуется селективностью, он обеспечивает представительность пробы и достаточно высокие коэффициенты концентрирования (до 10^3 – 10^4), низкие пределы определения: по золоту 0,1–0,2 г/т ($10^{-5}\%$), по серебру — 5–10 г/т ($10^{-3}\%$). Однако при таком содержании благородных металлов возникают трудности в ходе разделения элементов, вследствие чего при пробирно-химическом анализе резко ухудшаются *воспроизводимость и правильность*. Комбинирование пробирной плавки с высокочувствительными инструментальными методами анализа сняло эти ограничения и позволило значительно расширить границы применимости этого метода. Поэтому сейчас сочетание пробирной плавки со спектрофотометрией, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрией и нейтронно-активационным анализом стало уже традиционным.

Пробирный анализ используется и для количественного определения Pt и Pd. Он основан на способности этих металлов образовывать сплавы с серебром. Металлы-спутники платины и палладия (Rh, Ir, Ru и Os) в меньшей степени удовлетворяют условиям пробирного анализа, поэтому их анализ более сложен и труден. Тигельная плавка на Pt-металлы осуществляется при более высокой температуре, чем на золото и серебро; по окончании плавки достигают 1200 °С. Если требуется раздельное определение Pt-металлов, то его проводят по очень сложной и многостадийной схеме.

Использование пробирной плавки для концентрирования *халькогенов* позволяет значительно упростить процедуру разложения проб и свести определение Se и Te после активации нейтронами

к измерению радиоактивности свинцовых веркблеев, полученных из проб и образцов сравнения. Предел обнаружения селена составляет $10^{-6}\%$, теллура — $3 \cdot 10^{-6}\%$.

Пробирное концентрирование пригодно также для определения урана (по продуктам деления), висмута, олова и индия. В настоящее время для пробирной плавки кроме свинца используют олово и сульфид никеля.

Недостатки пробирного анализа — многостадийность, длительность, большие трудо- и энергозатраты, загрязнение окружающей среды свинцом.

3.13. Кристаллизационные методы

Они включают в себя *направленную кристаллизацию* и *зонную плавку* и относятся к числу безреактивных методов концентрирования и очистки металлов и полупроводниковых материалов. Суть методов заключается в полном (при *направленной кристаллизации*) или частичном (с одного конца при *зонной плавке*) расплавлении слитка металла. В последнем случае зону высокой температуры постепенно продвигают вдоль слитка. При этом небольшое количество расплавленного металла проходит постепенно через весь слиток, растворяя по пути многие примеси и унося их с собой, т. е. с зоной расплава. Таким образом примеси, растворимые в жидкой фазе металла, могут быть удалены от слитка и перемещены на один из концов (рис. 28).

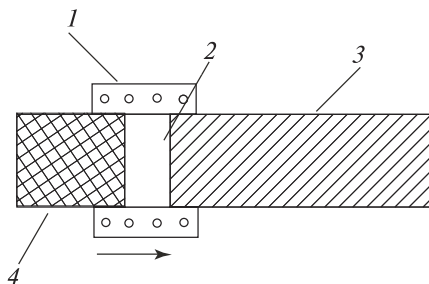


Рис. 28. Схема устройства для проведения зонной плавки:
1 — нагреватель; 2 — расплав; 3 — твердое вещество;
4 — вновь закристаллизовавшееся вещество

В случае *направленной кристаллизации* кристаллизацию расплава проводят с одного конца; по мере протекания процесса примеси концентрируются в той части слитка, которая затвердевает в последнюю очередь.

Кристаллизационные методы используют на конечной стадии *очистки* металлов и полупроводниковых материалов для удаления очень малых количеств примесей. Ценность методов заключается не только в том, что таким образом можно очистить широкий ассортимент материалов (в том числе и органических веществ, если только они не разлагаются при плавлении), но и в простоте выполнения самой операции. *Зонная плавка* может быть эффективно выполнена в любых масштабах — и для очистки нескольких граммов органического вещества, и для рафинирования слитков металла массой в десятки килограммов. В настоящее время успешной зонной очистке подвергнуто несколько десятков металлов и полупроводниковых материалов.

В сочетании с искровой масс-спектрометрией и РФС зонная плавка использована для анализа полупроводникового кремния. Коэффициенты распределения фосфора и бора составляют, 0,4 и 0,8 соответственно. После 40 проходов концентрация фосфора в пробе резко уменьшается.

При зонном рафинировании алюминия после трех проходов зонной плавки содержание Cu может быть снижено до $(4-5) \cdot 10^{-5}\%$, Na — до $2 \cdot 10^{-4}\%$, Fe — до $6 \cdot 10^{-4}\%$ и Si — до $3 \cdot 10^{-4}\%$, а после 30-кратной плавки Fe — до $3 \cdot 10^{-4}$, Si и Na — до $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Зонную плавку применяют для концентрирования примесей ряда металлов (Ag, Cd, Cu, Ni, Al, Ca и др.) перед атомно-эмиссионным или вольтамперометрическим анализом высокочистых свинца и висмута. Пределы обнаружения различных примесей составляют 10^{-4} – $10^{-7}\%$, а их коэффициенты концентрирования достигают 20–30.

Однако методом зонной плавки трудно добиться коэффициентов концентрирования порядка 100 и выше, кроме того, метод малоэффективен при работе с изоморфными примесями и в области малых концентраций, не применим к анализу проб сложного состава; мешают зонной плавке испарение примесей или изменение их химической формы и состояния.

3.14. Флотация

Флотация — метод концентрирования и разделения смесей твердых частиц веществ, основанный на различии в смачиваемости. Флотацию широко применяют в гидрометаллургии как высокоэффективный способ обогащения полезных ископаемых — руд, минералов после их предварительного измельчения. Флотируемые вещества должны быть гидрофобными. Для этого водную суспензию измельченного сырья обрабатывают реагентами-собирателями (*флотационными реагентами*), которые бывают двух типов: *катионные и анионные*. В зависимости от того, какой ион флотационно активен, он адсорбируется на поверхности частиц извлекаемого компонента с одновременной ее *гидрофобизацией*. В свою очередь, образовавшиеся *мицеллы* (крупные частицы в коллоидных растворах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра, окруженного оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя) сорбируются на пузырьках газа (воздуха или азота), пропускаемого в суспензию через мелкопористый диск, и выносятся на поверхность раствора. Для удержания флотируемых осадков на поверхности раствора в систему добавляют *поверхностно-активные вещества (ПАВ)*, образующие стабильный слой пены. В ряде случаев для предотвращения выноса в концентрат балластных веществ (пустой породы) в суспензию вводят реагенты-подавители (*депрессоры*), гидрофилизующие поверхность частиц, не подлежащих флотации, и оседающих вследствие этого на дне обогатительной установки.

В результате флотации над поверхностью суспензии образуется устойчивый слой пены, обогащенной извлекаемыми микрокомпонентами (хотя флотация может применяться и для выделения матрицы). Продукты флотации после их отделения специальными пробоотборниками подвергают анализу.

Флотации могут быть подвергнуты также неорганические и органические осадки, используемые в качестве *коллекторов (носителей)* для выделения из разбавленных растворов микрокомпонентов методом *соосаждения*. Предпочтение отдают объемным хлопьевидным осадкам, размер частиц которых превышает диаметр пузырьков газа. В этом случае многочисленные мелкие

пузырьки газа легко захватываются осадком и обеспечивают его хорошую *плавучесть*.

Концентрирование флотацией широко используют при анализе вод (пресных, морских, сточных), содержащих микропримеси на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/л. Коэффициент концентрирования достигает при этом значений от нескольких десятков до нескольких сотен. Примером может служить определение мышьяка в природных водах. Метод основан на соосаждении мышьяка на гидроксид железа(III) при pH 8–9 и флотации полученного осадка в присутствии олеата натрия (ПАВ). Концентрат растворяют в HCl и восстанавливают мышьяк до арсина AsH_3 боргидридом натрия $NaBH_4$. Арсин затем транспортируют аргоном в пламенный источник атомизации (аргон–водород).

При анализе морской воды удастся отделить микрокомпоненты от щелочных и щелочно-земельных элементов.

Флотацию с использованием в качестве коллектора осадка гидроксида индия применяют для группового концентрирования тяжелых металлов, которые адсорбированы или окклюдированы суспендированными в воде частицами, связаны в комплексные соединения гуминовыми кислотами или присутствуют в пресных водах в виде неорганических коллоидных частиц и ионов.

Микропримеси, содержащиеся в чистых металлах на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/г, также концентрируют флотацией. Таким образом с использованием методов фотометрии и ААС определяют микропримеси Sn, Fe и Pb в цинке после предварительного их выделения соосаждением с осадками $Fe(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$; примеси Ag и Cu в свинце и цинке определяют после их выделения на коллекторе — *дитизоне*; примесь Co в цинке определяют с использованием коллектора — *1-нитрозо-2-нафтола*; метод выделения и определения Th в продуктах ядерного распада основан на образовании ионного ассоциата *зефирамин* и анионного комплекса микрокомпонента с *арсеназо III*, образующегося в 0,3 M HCl. Через раствор пропускают азот и после соответствующей подготовки анализируют пену по γ -активности.

Метод концентрирования микрокомпонентов флотацией является более быстрым и удобным, чем метод соосаждения, который требует применения трудоемких и продолжительных операций — отделение осадка от маточного раствора фильтрованием или

центрифугированием. Наиболее широко флотация применяется в цветной металлургии. Помимо простого обогащения флотация дает возможность разработки ряда более бедных месторождений, которые без этого вообще не могли бы быть освоены. Вместе с тем методика проведения флотационных процессов уже настолько разработана, что при помощи так называемой *селективной флотации* удастся не только отделять руду от пустой породы, но и во многих случаях и успешно разделять отдельные минералы полиметаллических руд.

Кроме обогащения руд, флотацию используют и для обогащения углей, в химической промышленности для разделения солей, а также и в ряде других отраслей промышленности (в частности, пищевой).

3.15. Фильтрация

Фильтрация — это процесс движения жидкости или газа через пористую среду, сопровождающийся отделением взвешенных частиц. Метод используют для концентрирования твердых частиц, содержащихся в атмосферном воздухе и воздушной среде промышленных помещений. В качестве материала фильтрующих элементов применяют бумагу, графит, пористое стекло, стекловолокно, синтетические материалы.

Методика определения микрокомпонентов в воздухе включает отбор пробы, совмещенный со стадией концентрирования, путем пропускания определенного объема воздуха через фильтрующий элемент, отбор частиц с него и собственно определение. Например, примеси As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn и Zr в атмосферной пыли определяют методом АЭМС с пределом обнаружения 10^{-6} – $10^{-7}\%$ путем пропускания пробы через фильтр, который анализируют после его озоления. Иногда на фильтре проходит химическая реакция: так, например, при определении ртути в воздухе помещений ее концентрируют благодаря образованию иодида ртути на фильтре из стекловолокна, предварительно пропитанного иодом.

Разделение высоко- и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе проводят *ультрафильтрацией*, основанной на исполь-

зовании селективных мембран с размером пор 10^{-2} – 10^{-1} мкм, пропускающих только низкомолекулярные соединения. Движущей силой процесса является разность давлений по обе стороны мембраны. Метод применяют преимущественно при проведении медико-биологических аналитических исследований.

В ряде случаев для концентрирования микрокомпонентов используют *инертную полимерную мембрану*. Метод основан на избирательном связывании элементов в комплексы с водорастворимыми полимерами, содержащими комплексообразующие группы. Ионы металлов, не образующих комплексов с водорастворимыми полимерами, проходят через мембрану, а те из них, которые связаны в комплексные соединения, концентрируются в растворе над матрицей. Фильтрацию осуществляют под давлением.

3.16. Диффузия и термодиффузия

Для разделения и очистки газообразных веществ может быть использовано *различие в скоростях диффузии* через пористые перегородки. В силу этого по одну сторону перегородки концентрируются газы, обладающие большей скоростью диффузии, а по другую — меньшей. Многократное повторение этого процесса в камере, снабженной большим числом пористых перегородок, позволяет достигнуть высокой степени разделения газов. Чем тяжелее газ и соответственно больше его молекулярная масса, тем он медленнее диффундирует через пористую перегородку и тем меньше его концентрация за перегородкой.

Той же цели — разделению газообразных веществ — может служить и другая форма диффузионных процессов — так называемая *термическая диффузия*, основанная на явлении возникновения градиента концентрации в двухкомпонентной газовой или жидкой смеси при создании в ней температурного градиента. Если сосуд с газовой смесью подогревать с одного конца и охлаждать с другого, то через некоторое время состав смеси в горячей и холодной частях будет различаться. Различие тем значительнее, чем больше разница температур. В горячей части смеси содержится больше того из компонентов, который обладает меньшей молекулярной массой.

Диффузия через пористые перегородки и термодиффузия применяются для разделения изотопов в форме их газообразных соединений.

3.17. Разделение и очистка в гравитационном поле

К способам очистки, основанным на использовании *гравитационных сил*, можно отнести два: *фильтрацию и центрифугирование (кристаллизация в центробежном поле)*. Оба эти способа позволяют осуществлять очистку *жидких металлов* от неметаллических включений (пленок, оксидов, нитридов, карбидов) и интерметаллических соединений, образуемых в результате взаимодействия основного металла и примеси или взаимодействия примесей.

Фильтрацию жидких металлов и элементов применяют на предварительной (первой) стадии очистки. Например, фильтрации иногда подвергают жидкий металл при приготовлении из него слитков для зонной плавки. Для этого металл расплавляют в тигле, имеющем форму воронки: в доньшке тигля имеется очень небольшое отверстие (0,25 мм). *Дроссы* собираются на поверхности расплава, и при достаточном нагревании расплав просачивается через отверстие в тигле. Размер отверстия должен быть таким, чтобы даже небольшое количество дроссов, находящихся на поверхности расплава или в его массе, оставалось в воронке. Фильтрацию проводят обычно в атмосфере водорода или инертного газа (или даже в вакууме) и, если необходимо, повторяют несколько раз. Отфильтрованный металл собирают в тигель-приемник, который, как и фильтрационная воронка, должен быть изготовлен из материала, не взаимодействующего с очищаемым металлом. Для этих целей могут служить тугоплавкое стекло, кварц, чистый графит.

Центрифугирование (перекристаллизация в центробежном поле) является достаточно эффективным и производительным процессом и позволяет снизить содержание металлических примесей в расплавленном металле в результате отбрасывания к доньшку сосуда (патрона) более тяжелых интерметаллидов. Цен-

трифуга снабжена нагревателем (снизу) для поддержания металла во время центрифугирования в жидком состоянии и змеевиком (по периферии), по которому пропускается охлажденная вода для быстрого замораживания металла в конце операции.

При многообразии методов разделения и концентрирования трудно решить, какому из них следует отдать предпочтение. Универсального метода разделения или концентрирования не существует. Каждый метод имеет свою сферу применения в зависимости от поставленных перед химиком-аналитиком задач, свои достоинства и ограничения. Успех применения каждого метода зависит от того, насколько правильно выбраны условия, обеспечивающие количественный переход нужного (или мешающего) компонента в одну из фаз, либо, если это гомогенная система, накопление компонента в определенной части системы.

Выбор метода концентрирования определяется нормативным документом, который основан на учете специальных условий:

- 1) конкретная практическая задача, т. е. учет природы объекта анализа, перечень микрокомпонентов, которые следует определять, требуемые метрологические параметры рабочей методики (достигаемые коэффициенты концентрирования, а следовательно, пределы обнаружения, степень извлечения, воспроизводимость получаемых результатов (рис. 29);
- 2) происхождение и предыстория объекта анализа (прежде всего это относится к веществам и материалам промышленного изготовления, когда простой доступный способ разделения

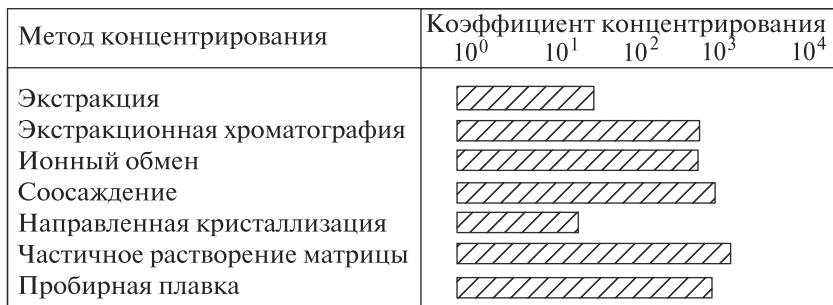


Рис. 29. Сопоставление методов по коэффициентам концентрирования

уже был использован технологом или синтетиком, а поэтому химик-аналитик не должен повторять его). Это можно пояснить примером: *отгонка* — классический метод концентрирования при анализе высокочистых соединений As, Sb, Ti, Zr, V. Однако дистилляционные методы применяются для очистки галогенидов этих элементов (из галогенидов, в свою очередь, могут быть получены и другие соединения). Если такое вещество прошло n ступеней очистки в технологическом цикле, метод концентрирования будет всего лишь $n + 1$ ступенью «очистки». Едва ли концентрирование окажется в этом случае эффективным, тем более, что обычно нужно определять содержание как раз тех примесей, от которых проводится очистка. Видимо, метод *концентрирования* должен по возможности отличаться от метода *очистки* вещества;

- 3) сочетаемость выбранного метода *концентрирования* и метода последующего *определения* микрокомпонентов в концентрате;
- 4) универсальность, простота, доступность, время на выполнение операции;
- 5) оснащенность головной лаборатории (предприятия-разработчика) и тех лабораторий, которые используют метод для рутинного анализа (возможность автоматизации);
- 6) специализация и квалификация исследователя, разрабатывающего методику, его приверженность к тому или иному методу, а также специализация и квалификация аналитиков производственных лабораторий, которые будут методику использовать;
- 7) необходимость обеспечения безопасных условий работы;
- 8) возможность четкого разделения макро- и микрокомпонентов;
- 9) форма существования микрокомпонентов, присутствующих в пробе, их состояние окисления, равномерность распределения по объему, состояние их в растворах (ионное или коллоидное). Все это важно, хотя концентрирование и переводит компоненты в однородное состояние независимо от первоначальной формы существования их в анализируемой пробе.

При сопоставлении способов концентрирования нужно принимать во внимание взаимное влияние основы и микрокомпонентов в процессе переработки пробы. В дистилляционных методах учитывают, например, возможности образования *азеотроп-*

ных смесей, при осаждении — *соосаждение*, при экстракции — *соэкстракцию*. Конечно, и агрегатное состояние исследуемого объекта определяет выбор метода концентрирования: так, для газообразных и парообразных проб весьма удобны *фильтрация, сорбция*; жидких проб — *дистилляционные методы, экстракция, соосаждение, сорбция*. Твердые вещества приходится вначале вскрывать, переводить в форму, удобную для анализа, затем уже проводить концентрирование; используемые здесь методы весьма разнообразны. Арсенал методов аналитического концентрирования постоянно пополняется.

Техническое оформление концентрирования разнообразно. Применение находят *периодические и непрерывные процессы, одноступенчатые и многоступенчатые*. Выбор зависит от того, какая цель поставлена перед аналитиком и насколько различаются свойства макро- и микрокомпонентов. Для *индивидуального концентрирования*, как уже говорилось, удобны *многоступенчатые методы*, например *хроматографические*. Если коэффициент концентрирования равен 30–50 и более, то можно остановиться на *одноступенчатом* варианте процесса.

Методы концентрирования весьма различают по степени использования. В определенной мере это свидетельствует о значении отдельных методов. Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования: *экстракция и экстракционная хроматография, соосаждение, дистилляционные методы (отгонка, фракционное испарение, сублимация), адсорбционная, распределительная, осадочная хроматография и ионный обмен, электрохимические методы (электроосаждение, электродиализ, цементация, ионофорез), зонная плавка, озоление*. Известны и другие методы — *ультрацентрифугирование, диализ, диффузия и термодиффузия, электродиффузия, флотация*.

Для каждой сферы приложения аналитической химии характерен свой набор методов: в нефтехимической промышленности отдают предпочтение *хроматографическим* методам, в токсикологической химии — *экстракции и хроматографии*, в электронной промышленности — *дистилляции и экстракции* и т. д.

Концентрирование микрокомпонентов занимает важное место среди приемов современного аналитического контроля. Послед-

ние десятилетия характеризуются постоянным ужесточением требований к нижним границам определяемых содержаний элементов в различных объектах, что связано с ролью микроэлементов в науке и технике. В частности, микроэлементы приобрели большое значение в физических исследованиях и в промышленности. Загрязнения микрокомпонентами металлов высокой чистоты, полупроводниковых материалов и стекол оказывает существенное влияние на электрические, магнитные, механические, ядерные, оптические свойства материалов и их химическую стойкость. Появление новых сталей и сплавов, в том числе жаропрочных и тугоплавких, расширение ассортимента полупроводниковых веществ и материалов, увеличение требований к их чистоте усложняют аналитический контроль микрокомпонентного состава. Так, промышленность предъявляет высокие требования к анализу высококачественных сталей на содержание цветных металлов, нередко нужно определять эти элементы при их содержании 10^{-4} – $10^{-6}\%$. В настоящее время достигнуты пороги обнаружения 10^{-5} – $10^{-7}\%$ и иногда даже 10^{-8} – $10^{-10}\%$. Микрокомпоненты, содержащиеся в сырьевых материалах (руды, нефть), могут отрицательно влиять на технологические процессы, например отравлять катализаторы, снижать эффективность производства. Промышленные газовые выбросы и сточные воды, содержащие некоторые микрокомпоненты, являются источниками загрязнения окружающей среды.

Для обнаружения и определения микрокомпонентов обычно применяют высокочувствительные и селективные методы анализа. Однако несмотря на развитие и массовое внедрение в практику таких новых инструментальных методов, пригодных для прямого анализа, как нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный анализ, различные варианты масс-спектрометрии и др., характеризующихся низкими пределами обнаружения, не только не уменьшило значимости предварительного концентрирования, а наоборот, выявив его новые возможности, повысило его роль. В частности, в тесном сочетании разделения, концентрирования и последующего определения возникла новая группа перспективных методов, которые весьма интенсивно разрабатываются и реализуются нередко в виде устройств, пригодных к автоматизации.

Ранее основным достоинством концентрирования считали то, что оно позволяет снизить *относительные* пределы обнаружения микрокомпонентов¹. Такое снижение (в 100–1000 раз, а иногда и больше) достигается во многих случаях. В качестве примера можно привести *инверсионную вольтамперометрию, химико-спектральный и экстракционно-фотометрический анализ*; удачное использование концентрирования поставило эти методы в один ряд с самыми чувствительными инструментальными методами, такими как *нейтронно-активационный анализ*.

Однако концентрирование нередко снижает и *абсолютный* предел обнаружения² микрокомпонентов. Например, в *экстракционно-атомно-абсорбционном анализе* введение в пламя горючего экстракта, являющегося концентратом микрокомпонентов, часто благотворно влияет на условия распыления и процесс атомизации, что, в свою очередь, приводит к снижению абсолютного предела обнаружения.

Концентрирование расширяет возможности многих методов определения, обеспечивая устранение матричного эффекта, который часто значительно повышает пределы обнаружения и другие метрологические параметры аналитической методики и может вообще исключить возможность определения тех или иных микрокомпонентов выбранным методом. Например, *непламенный атомно-абсорбционный* метод сначала развивался как метод, в котором нет надобности в сбросе матрицы. Затем выяснилось, что неселективные помехи, возникающие в присутствии матрицы, увеличивают абсолютный предел обнаружения микрокомпонентов. Концентрирование снимает это ограничение. Другим примером может служить *искровая масс-спектрометрия* — метод, обеспечивающий в принципе низкий абсолютный предел обнаружения по крайней мере для 70 элементов, но из-за малой анализируемой пробы позволяющий получать относительный

¹ *Относительный предел обнаружения* — минимальная обнаруживаемая концентрация элемента, выраженная в процентах, — характеризует чувствительность метода по отношению к реальному объекту, так как учитывает влияние природы вещества основы и других особенностей вполне конкретной системы.

² *Абсолютный предел обнаружения* — это то минимальное содержание элемента, выраженное в граммах или его долях, аналитический сигнал которого надежно фиксируется над уровнем фона.

предел обнаружения не лучше 10^{-5} – $10^{-7}\%$. Концентрирование значительно расширило возможности этого метода.

Предварительное концентрирование микрокомпонентов расширяет и круг объектов, которые можно анализировать выбранным методом. Так, применение *эмиссионного спектрального анализа* для определения микрокомпонентов в матрице, дающей многолинейчатый спектр (лантаниды, актиниды, железо, молибден), осложняется наложением линий макрокомпонента на линии определяемых микрокомпонентов. *Искровая масс-спектрометрия* позволяет анализировать электропроводящие вещества, но не *диэлектрики и изоляторы*. *Нейтронно-активационный анализ* материалов, содержащих сильноактивирующуюся основу, затрудняется из-за ее высокой радиоактивности. Предварительное концентрирование микрокомпонентов, удаление основы снимают подобные затруднения. Концентрирование с полным отделением матрицы особенно полезно при анализе токсичных, радиоактивных и дорогостоящих веществ.

При использовании концентрирования можно существенно уменьшить погрешность, связанную с отбором пробы. Погрешность отбора средних проб твердых веществ возрастает с уменьшением размера аналитической пробы. Многие современные физические методы определения, обладая весьма низким пределом обнаружения, дают информацию о составе анализируемой пробы очень небольшой массы (масс-спектрометрия с искровым источником ионов оперирует с пробами в 10–20 мг). С одной стороны, в этом их достоинство, а с другой — и существенный недостаток таких методов. Концентрирование, обеспечивая выделение микрокомпонентов из большой навески, позволяет иметь дело с более представительными пробами и тем самым уменьшает погрешность пробоотбора, а также в значительной мере устраняет влияние неоднородности образцов.

Концентрирование эффективно, когда необходимо применять стандартные образцы с известным содержанием компонентов, а анализировать приходится разнообразные по природе объекты. Если состав анализируемых материалов сильно различается, обеспечение стандартными образцами становится сложной проблемой. Предварительное концентрирование с удалением матрицы позволяет эту проблему почти полностью снять и проводить

анализ с привлечением унифицированных стандартных образцов на единой основе. Растворение образцов и перевод определяемых микрокомпонентов в единую универсальную основу (например, на угольный порошок) значительно облегчает калибровку. Так, в *атомно-эмиссионном, атомно-абсорбционном, рентгенофлуоресцентном, активационном, спектрофотометрическом и люминесцентном методах* в качестве стандартных образцов (независимо от природы анализируемого объекта после сброса матрицы) используют растворы соединений элементов.

На стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты, если они нужны, или дозированные количества микрокомпонентов, если количественный анализ осуществляется с использованием метода добавок.

Концентрированию свойственны и недостатки: в большинстве случаев оно удлинняет анализ, а также часто усложняет его; для осуществления концентрирования нужны реактивы высокой чистоты (когда определяются распространенные элементы, например железо, фосфор), причем иногда в немалых количествах. В отдельных случаях требуется специальная аппаратура и освоение специфических приемов работы. Процесс концентрирования может сопровождаться потерями определяемых элементов или внесением загрязнений извне, иногда уменьшением числа определяемых микрокомпонентов и ухудшением метрологических параметров методики. Однако достоинства концентрирования перекрывают его недостатки.

Выше уже было отмечено, что все более расширяющееся использование в практике аналитического контроля высокочувствительных инструментальных методов способствовало выявлению новой роли и повышению значения предварительного концентрирования при анализе сложных объектов. Речь идет о возникновении методов новой категории, в которых разделение смесей, концентрирование микрокомпонентов, идентификация компонентов и определение их содержания стало просто частями целого, а не разобщенными, изолированными стадиями процесса анализа, как было раньше. В таких методах (их называют *комбинированными*) появляются специфические особенности комбинации, поскольку свойства концентрата оказывают существенное влияние на последующее определение. Например: если

при *пламенном атомно-абсорбционном анализе водных растворов* не очень существенно, каким методом проводилось выделение определяемых элементов, то при том же методе анализа *органических экстрактов* появляются важные особенности, связанные с иной вязкостью органических растворителей по сравнению с водой и с их горючестью. Преимущество этого метода по сравнению с атомно-абсорбционным определением элементов в водном растворе заключается в снижении предела обнаружения (вследствие роста температуры пламени из-за горючести растворителя), ускорении и упрощении анализа. Исключаются операции упаривания экстрактов, реэкстракции и др., которые приводят к увеличению поправки на холостой опыт при определении распространенных элементов. Иногда, если используют хорошо сгорающий органический растворитель, можно обойтись даже без горючего газа.

Примерно такая же картина наблюдается при сочетании экстракции с фотометрическим определением, если последнее проводится непосредственно в органической фазе.

Большое значение концентрирование имеет для *спектрального анализа*. Если матрица мешает определению микрокомпонентов, то ее целесообразно отделять полностью, переводя концентрат в форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра микрокомпонентов. Последние должны быть сконцентрированы в коллекторе малой массы или на небольшой поверхности электрода. Хорошим коллектором является угольный (графитовый) порошок, часто с добавкой хлорида натрия.

В *рентгеноспектральном анализе* используют *групповое*, реже *индивидуальное концентрирование*. Концентрат в этом случае должен получаться по возможности в виде твердого образца, который можно непосредственно анализировать. Если же используется *экстракция* то после нее органическую фазу разрушают и микрокомпоненты сорбируют на порошке целлюлозы или на силикагеле. Удобно проводить экстракцию легкоплавкими экстрагентами при повышенной температуре: в этом случае концентрат сразу можно запрессовать в таблетку и подвергнуть анализу.

В *искровой масс-спектрометрии* после отделения путем экстракции от матрицы микрокомпоненты наносят на коллектор, в качестве которого выбран оксид алюминия высокой чистоты.

В *электрохимических методах анализа* предварительное концентрирование используется в двух основных направлениях: первое из них — *инверсионная вольтамперометрия*, когда микрокомпоненты предварительно электрохимически концентрируют на твердом или ртутном электроде, а затем определяют при анодном растворении; другое направление — *полярография экстрактов*, содержащих микрокомпоненты. В экстракт перед полярографированием вводят фоновый электролит и растворитель-гомогенизатор, например метанол. Такая комбинация ускоряет анализ, так как устраняет необходимость разлагать экстракт или проводить реэкстракцию.

Концентрирование имеет применение и в *активационном анализе*. Оно может проводиться как до, так и после облучения.

Приведенные выше методы, сочетающие концентрирование микрокомпонентов с последующим их определением, нередко могут быть реализованы в виде автоматизированного приборного устройства. Оптимальный вариант снижения либо устранения систематических погрешностей, вызываемых концентрированием, включает проведение *разложения пробы, концентрирование*, а еще лучше и *детектирование* в одной замкнутой системе, т. е. совмещение этих операций во времени и пространстве.

Разработка автоматизированных комплексов, охватывающих весь процесс анализа — от пробоотбора и пробоподготовки (включая концентрирование микрокомпонентов) до выдачи результатов, является тенденцией сегодняшнего дня и ближайшего будущего. Задача эта чрезвычайно сложная вследствие многооперационности и большого разнообразия сочетания таких операций.

Тем не менее созданы и применяются в контроле производства автоанализаторы, модули которых выполняют разнообразные функции: отбор проб, транспортировка растворов в системе, разделение и концентрирование макро- и микрокомпонентов методами *экстракции, сорбции, фильтрации, диализа*, нагревание, измерение и запись результатов с одновременным их выводом в удобной для дальнейшей обработки форме.

В качестве детекторов используются ионоселективные электроды, фотометры, флуориметры, рефрактометры, полярографы и др., т. е. анализаторы, рассчитанные на непрерывное определение концентраций.

Хорошо зарекомендовали себя автоматизированные системы: *экстракция или ионообменная хроматография + атомно-абсорбционный либо флуоресцентный спектрометр*.

Для определения золота в цианидных растворах после его извлечения метилизобутилкетонем используется автоматизированный *экстракционно-атомно-абсорбционный* метод.

Для управления технологическим процессом ионообменного извлечения золота на обогатительных фабриках создана автоматизированная система аналитического контроля «Золото-2», которая включает комплекс аппаратуры, обеспечивающей отбор и фильтрацию пробы пульпы, средства доставки фильтрата от пробоотборника к измерительному комплексу, устройство для автоматической экстракции золота (при условии, что концентрация последнего в растворе $< 0,2$ мг/л), устройство для подачи проб в пламя атомно-абсорбционного спектрометра, аналоговую систему регистрации аналитического сигнала и цифровую систему его обработки. Такой комплекс позволяет определять содержание золота в шести точках технологической линии. Экстрактор за 1 ч обеспечивает концентрирование (примерно в 10 раз) золота из шести проб и одного образца сравнения. Экстрагентом служит изопентанол или смесь триалкиламина, *n*-децилового спирта и керосина.

Распространены сочетания концентрирования и разделения с использованием *жидкостной* и особенно *газовой хроматографии с атомно-абсорбционным и масс-спектрометрическим определением*. Эффективно сочетание *сорбционных обменных фильтров с рентгенофлуоресцентным методом*; в данном случае фильтр-концентрат без дополнительной обработки пригоден для проведения анализа.

В *инверсионной вольтамперометрической* операции получения концентрированных аналитических форм и формирования аналитического сигнала выполняются в одной ячейке. Метод используется для оперативного контроля состава объектов окружающей среды.

Удобны для автоматизации *испарение* и родственные методы концентрирования благодаря сравнительной простоте совмещения стадии концентрирования и последующего определения, а иногда и разложения пробы. Например, атомно-абсорбционное

определение Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb и V в воде, циркулирующей в горячих контурах реакторов АЭС, основано на испарении пробы непосредственно в графитовой кювете и атомизации сухого остатка. Работой системы управляет микропроцессор.

Совмещение разложения, отделения и определения приносит большую пользу при разделении макро- и микрокомпонентов с различной летучестью. Это, например, отделение кремния от тяжелых металлов в форме SiF_4 , мышьяка как As_2O_3 , осмия как OsO_4 , бора как BF_3 , олова как SnBr_4 .

В дальнейшем следует ожидать еще более интенсивного развития комбинированных методов, создания новых комбинаций, включающих сочетание эффективного разделения и концентрирования как с селективными, так и с неселективными методами конечного определения. Роль таких методов окажется особенно важной в анализе многокомпонентных веществ и материалов, в анализе новой нестандартной продукции, в аналитическом контроле высокочистых веществ и других важных областях современной науки и техники.

ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Все этапы аналитического исследования включают целый ряд весьма трудоемких операций, каждая из которых несет объективные и субъективные источники ненадежности. Общая погрешность результатов аналитического контроля складывается из суммы систематических и случайных погрешностей, возникающих при выполнении всех его этапов (пробоотбор, пробоподготовка, измерение аналитического сигнала).

К *систематическим* погрешностям опробования (пробоотбора и пробоподготовки) относятся:

- 1) изменение объекта при отборе проб: разрушение гранул, испарение, сегрегация, возникновение реакций (катализ при контакте с устройствами, окисление, разложение);
- 2) неправильная схема разделки проб (в том числе сегрегация): отбрасывание недоистертых частиц, пережог при сушке и др.;
- 3) образование пыли при разделке проб и, как следствие, ее потери особенно в тех случаях, когда химический и минеральный состав пыли отличается от таковых для основной пробы; в заметной степени пыль может захватывать и более твердые компоненты;
- 4) потери особолетучих компонентов при истирании пробы: воды, ртути, серы, таллия, кадмия, рения. Такие потери обусловлены не только диспергированием, но и местным разогреванием порошкового материала при тонком истирании. При истирании площадь поверхности твердого вещества увеличивается, что приводит к повышению чувствительности к реакциям с атмосферой: может происходить окисление (сера, рений) или восстановление (ртуть). В подобных случаях используют *мокрое* истирание. С потерями летучих соединений необходи-

мо считаться при хранении проб и особенно контрольных и стандартных образцов;

- 5) загрязнение проб материалами дробящих и истирающих устройств (загрязнение железом в результате истирания металлических частей, загрязнение от истирания в ступках, даже если они изготовлены из закаленной стали, агата или карбида бора). Если же материалом дробилок служит чугун или слаболегированная сталь, то загрязнение пробы железным скрапом достигает 1–2%, максимально до 5–6%;
- 6) загрязнение проб материалом предыдущих партий и объектов другой природы, если разделка последних проводилась на том же оборудовании без предварительной его очистки. Особенно остро эта проблема встает при определении следовых количеств определяемых компонентов;
- 7) на состав пробы влияет вода независимо от ее происхождения (из атмосферы или химически связанная в анализируемом веществе). Содержание воды, особенно в случае твердых веществ, изменяется в зависимости от влажности, температуры и степени измельчения;
- 8) изменение состава пробы в промежутке времени между отбором пробы и ее анализом; это особенно важно при анализе на углерод и кислород, а также при определении газов в металлах;
- 9) хранение твердых проб (порошков металлов) в пластмассовой таре приводит к загрязнению их хлором и сурьмой, а при хранении растворов в пластмассовых или стеклянных сосудах часть компонентов последних вымывается и загрязняет растворы. Изменение состава растворов происходит также в результате нарушения исходного состояния равновесия (выпадение осадка или гидролиз способствуют сорбции на стенках сосуда). В образцах растений, завернутых в оберточную бумагу, увеличивается содержание бора;
- 10) ликвация, а также взаимодействие компонентов расплавов металлов с материалом контейнера, со шлаком и атмосферой;
- 11) недостаточная квалификация пробоотборщика;
- 12) несовершенство методик разложения проб, разделения и концентрирования определяемых компонентов (неправильный вы-

бор растворителя, плавня, загрязненность применяемых реактивов).

Причинами *случайных* погрешностей опробования являются:

- 1) недостаточное число точечных проб (*инкрементов*), отбираемых для составления генеральной пробы;
- 2) недостаточная степень измельчения проб;
- 3) плохое перемешивание при сокращении проб;
- 4) учет не всех качественных параметров объекта. Например, непрерывный отбор проб воздуха или воды может давать смещенные оценки количеств разных частиц, так как их подвижность в массе объекта может быть неодинаковой. При отборе гранулированных проб в момент переключения конвейера можно пропустить мелкие частицы, улетающие в виде пыли.

Систематические погрешности опробования практически нельзя обнаружить (здесь нет стандартных образцов или образцов сравнения). Их устраняют прямыми опытами (в частности, используя радиоактивные индикаторы или естественную радиоактивность изучаемого объекта) или косвенно. В последнем случае, например, исследуют состав пыли, теряющейся в процессе опробования, состава остатков на ситах при просеивании или грохочении; подводят материальный баланс контролируемого компонента по всем этапам технологического процесса с участием данного вещества; изучают возможные причины появления систематических расхождений между результатами анализа аналитической пробы, полученных от данного вещества при использовании разрабатываемой и контрольной методики.

Для устранения систематических погрешностей необходимо точное соблюдение схем и правил разделки проб, чистоты оборудования и рабочих мест, использование качественных методик разложения проб, деления и концентрирования компонентов.

Случайные погрешности можно устранить проведением анализа *дубликатных проб*.

При разработке процедуры опробования крайне важно оценить погрешность этого этапа по сравнению с погрешностью измерения аналитического сигнала. При получении оценок случайных составляющих погрешности опробования для деления погрешностей пробоотбора, пробоподготовки и измерения сигнала

аналитической пробы применяют *дисперсионный анализ* — один из методов математической статистики. Строго по разработанной методике проводят отбор k серий точечных проб, получая k объединенных проб. Из каждой объединенной пробы получают l аналитических проб. Все аналитические пробы анализируют, получая для каждой из них несколько результатов измерений $S_{\text{изм}}$. Затем статистически обрабатывают полученные данные и находят значения выборочных стандартных отклонений, характеризующие рассеяние результатов на различных рабочих этапах (пробоотбор, пробоподготовка и измерение аналитического сигнала). При этом учитывают, что при малых выборках (малые k и l) полученные выборочные оценки соответствующих стандартных отклонений недостаточно точны.

Разработанную методику опробования, предназначенную для неоднократного применения, излагают в специальном документе — стандарте, технологическом регламенте, технических условиях или др., а в случае АСУ — в соответствующей программе для управляющей ЭВМ.

Суммарная погрешность опробования и химического анализа выражается общей (или полной) дисперсией S_{Σ}^2 , складывающейся из дисперсий каждого этапа аналитического исследования:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{\text{п.о}}^2 + S_{\text{п.п}}^2 + S_{\text{ан}}^2$$

где S — стандартное отклонение; $S_{\text{п.о}}^2$ — дисперсия пробоотбора; $S_{\text{п.п}}^2$ — дисперсия пробоподготовки; $S_{\text{ан}}^2$ — дисперсия химического анализа.

В свою очередь, $S_{\text{п.о}}^2$ складывается из дисперсии *состава* и дисперсии *распределения*. Дисперсия *состава* обуславливается гранулометрическим составом, физическими параметрами и химическим составом материала. Она может быть уменьшена путем увеличения размера пробы. Дисперсия *распределения* определяется числом точечных проб, использованных для формирования исходной пробы. С увеличением числа точечных проб она уменьшается.

Для материалов с однородными физическими свойствами составляющие дисперсии, связанные с процедурами пробоподготовки и измерения, обычно невелики, и полная дисперсия определяется главным образом пробоотбором. Однако при работе с

неоднородными материалами часто возникает необходимость в сложной многоступенчатой процедуре подготовки пробы, и в такой ситуации основной вклад в полную дисперсию может вносить именно пробоподготовка. Чтобы снизить полную дисперсию, в первую очередь следует обратить внимание на тот этап, где дисперсия имеет наибольшую величину.

Для анализа наиболее важной величиной является дисперсия опробования $S_{\text{опр}}^2$, представляющая собой сумму дисперсий пробоотбора и пробоподготовки

$$S_{\text{опр}}^2 = S_{\text{п.о}}^2 + S_{\text{п.п}}^2$$

так как она характеризует реальную дисперсию анализируемого объекта. Погрешность опробования не должна превышать погрешность измерения. Погрешность опробования можно оценить, исходя из известной погрешности измерения и установленной в процессе эксперимента суммарной погрешности, по формуле

$$S_{\text{опр}}^2 = S_{\Sigma}^2 - S_{\text{ан}}^2$$

$$S_{\text{опр}} = \sqrt{S_{\Sigma}^2 - S_{\text{ан}}^2}$$

Дисперсия измерения $S_{\text{ан}}^2$ может быть определена с помощью образца, который известен как гомогенный, т. е. по результатам, полученным при выполнении аттестационных анализов стандартных образцов состава. По так называемому *критерию ничтожных погрешностей* можно пренебречь составляющей погрешности, которая втрое меньше суммы остальных составляющих. Поэтому в том случае, когда

$$S_{\text{ан}}^2 \leq \frac{S_{\text{опр}}^2}{3}$$

погрешность опробования $S_{\text{опр}}^2$ будет определяться полной дисперсией S_{Σ}^2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ металлов. Пробоотбор/Под ред. Энслина Ф., Андре В., Бенша Х. и др. — М.: Metallurgia, 1981.
2. Пробоотбирание и анализ благородных металлов/Барышников И. Ф., Попова Н. Н., Орбинская В. А. и др. — М.: Metallurgia, 1978.
3. Методы разложения горных пород и минералов/Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. — М.: Мир, 1968.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984.
5. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. — М.: Химия, 1982.
6. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. — М.: Наука, 1988.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1986.
8. Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. — Л.: Химия, 1991.
9. Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа. ГОСТ 17260-87.
10. Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава. ГОСТ 7565-81.
11. Титан губчатый. Метод отбора и подготовка проб. ГОСТ 23780-79.
12. Хром металлический. Метод отбора и подготовки проб химического и физико-химического анализа. ГОСТ 23916-79.
13. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. ГОСТ 14180-80.
14. Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа. ГОСТ 24231-80.
15. Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний. ГОСТ 28192-89.
16. Стружка цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытания. ГОСТ 28053-89.
17. Редкие металлы и сплавы на их основе. Методы определения кислорода, водорода, азота и углерода. ГОСТ 22720./0-4/.-77.
18. Комплексная система управления качеством продукции в обогачительно-металлургических подразделениях. Концентраты

платиновых металлов. Методы отбора и подготовки проб.
СТП 0401.14.120-6-27-91.

19. Катализаторы платиновые отработанные.
ТУ 1751-006-23092878-99.
20. Реактивы и особо чистые вещества. Отбор проб. ГОСТ 3885-73.
21. Вода питьевая. Отбор проб. ГОСТ 24481-80.
22. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.
ГОСТ 17.4.3.01-83.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Пробоотбор	5
Введение	5
1.1. Виды проб	10
1.2. Сыпучие материалы	15
1.2.1. Генеральная проба и ее разделка	23
1.3. Металлы, шлаки и технологические растворы	30
1.4. Металлсодержащее вторичное сырье	39
1.5. Ювелирные сплавы и изделия	42
1.6. Твердое топливо	42
1.7. Газы	43
1.8. Жидкости	50
1.9. Полужидкие материалы	53
1.10. Реактивы и особо чистые вещества	54
1.11. Определение «следов»	57
1.12. Объекты окружающей среды	58
1.12.1. Воздух	58
1.12.2. Природные и сточные воды	68
1.12.3. Почвы	77
1.12.4. Растения	79
1.12.5. Пыли	80
1.12.6. Бытовые и промышленные отходы	81
Глава 2. Пробоподготовка	82
2.1. Методы вскрытия проб. Общие сведения	82
2.2. Разложение анализируемой пробы	85
2.3. «Мокрые» способы разложения	87
2.3.1. Обработка минеральными кислотами	88
2.3.2. Обработка органическими кислотами	92
2.3.3. Обработка водными растворами солей и оснований	93
2.4. «Сухие» способы разложения	96
2.4.1. Сплавление со щелочными плавнями	100
2.4.2. Сплавление с кислотными плавнями	105
2.4.3. Разложение спеканием	109
2.4.4. Разложение при нагревании с солями аммония	114
2.5. Специальные методы	117
2.5.1. Термическое разложение	117

2.5.2.	Пирогидроллиз и пиролиз	121
2.5.3.	Разложение с использованием ионитов	121
2.6.	Другие специальные методы разложения	122
2.7.	Автоклавная и микроволновая пробоподготовка	123
2.8.	Разрушение органических веществ (минерализация пробы)	126
2.8.1.	«Сухие» способы	127
2.8.2.	«Мокрые» способы	128
Глава 3.	Методы разделения и концентрирования элементов	130
3.1.	Индивидуальное и групповое концентрирование	135
3.2.	Абсолютное и относительное концентрирование	137
3.3.	Удаление матрицы и выделение микрокомпонентов	138
3.4.	Количественные характеристики концентрирования	138
3.5.	Метод осаждения	141
3.6.	Метод соосаждения	145
3.7.	Метод экстракции	149
3.8.	Сорбционные методы	158
3.9.	Электрохимические методы	180
3.10.	Селективное растворение	198
3.11.	Дистилляция, сублимация и родственные методы	199
3.12.	Пирометаллургические методы	213
3.13.	Кристаллизационные методы	217
3.14.	Флотация	219
3.15.	Фильтрация	221
3.16.	Диффузия и термодиффузия	222
3.17.	Разделение и очистка в гравитационном поле	223
Глава 4.	Погрешности опробования и химического анализа	235
Список литературы	240

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Методы в химии»

Карпов Юрий Александрович
Савостин Анатолий Павлович

МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*
Художник *С. Инфантэ*

Оригинал-макет подготовлен *О. Г. Лапко, В. Н. Цлаф* в пакете \LaTeX 2 ϵ

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>



**Карпов
Юрий
Александрович,**

заведующий кафедрой сертификации и аналитического контроля Московского государственного института стали и сплавов, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН. Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, редких и благородных металлов, сертификация и стандартизация методов контроля качества металлургической продукции.



**Савостин
Анатолий
Павлович,**

профессор кафедры сертификации и аналитического контроля Московского государственного института стали и сплавов. Область научных интересов: пробоотбор и пробоподготовка в аналитическом контроле металлургической продукции, физико-химические методы анализа, методы определения газообразующих примесей.