

Лекция №11

Подготовка пробы к анализу. Использование химических и физико-химических методов для идентификации вещества

Для студентов 2 курса фармацевтического факультета



С.Н.Дильмагамбетов

Профессор кафедры химических дисциплин
ЗКГМУ им. Марата Оспанова

Этапы аналитического исследования

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.

Весь комплекс операций на этапах пробоотбора и пробоподготовки называется *опробованием*.



Отбор пробы

- **Проба** - отобранная для анализа часть объекта исследования (анализируемого образца).
- Небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой считаются идентичными среднему составу и свойствам анализируемого объекта, называется **средней** (представительной) **пробой**.



- Величина анализируемой пробы зависит от содержания в ней определяемого компонента и диапазона определяемых содержаний используемой методики анализа.

Отбор пробы

Отбор пробы газов.

Отбор пробы жидкостей.

Отбор пробы твердых веществ.

Величина генеральной пробы твёрдого вещества зависит от неоднородности образца и размера частиц.



Масса генеральной пробы твёрдого вещества оценивается по формуле Ричердса-Чеччота.

$$Q = Kd^2$$

максимальный диаметр частиц, мм

масса пробы, кг

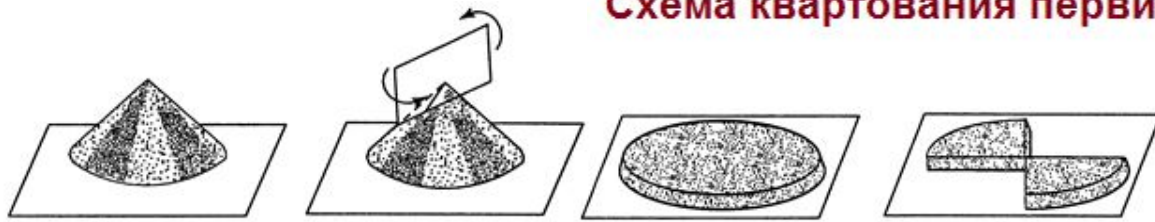
эмпирический коэффициент (0,02-1)



Получение лабораторной пробы

Отобранную генеральную пробу подвергают усреднению, которое подразумевает гомогенизацию и сокращение. Известно множество способов сокращения массы пробы, например, *квартование*.

Схема квартования первичной средней пробы



- 1 - перемешанная куча;
- 2 - расплющивание кучи;
- 3 - расплющенная куча;
- 4 - куча, разделенная на сектора

Правильное выполнение процедуры пробоотбора важно, что методика отбора пробы разрабатывается для конкретных объектов и конкретных методов анализа и регламентируется соответствующей нормативной документацией (в фармацевтическом анализе – Государственной фармакопеей и отдельными фармакопейными статьями).

Потери определяемого вещества и загрязнения пробы в процессе её отбора и хранения обусловлено:

- потерями компонентов в виде пыли;
- потерями летучих веществ;
- взаимодействием компонентов пробы с кислородом воздуха,
- материалом посуды;
- адсорбцией компонентов пробы на поверхности посуды.

Разложение пробы

Разложение пробы - процесс перевода определяемых компонентов пробы в физическую и химическую форму, которая наиболее приемлема для выбранного метода определения (сухой и мокрый способы).

Способы разложения пробы зависят от:

- химического состава образца,
- природы определяемого вещества,
- цели выполнения анализа,
- используемого метода определения.

Способы разложения проб традиционно разделяют на «мокрые» и «сухие».



Способы разложения пробы

Растворение без протекания химических реакций.

Универсальный растворитель - вода. В ней хорошо растворяются многие неорганические соединения и некоторые органические вещества. Для растворения органических веществ используют некоторые органические растворители (спирты, хлороформ, диметилформаид, диметилсульфоксид, ацетон и т.д. Иногда в качестве растворителя используют смеси органических веществ с водой (например, водные растворы этанола).

Растворение с участием химических реакций без изменения степеней окисления элементов.

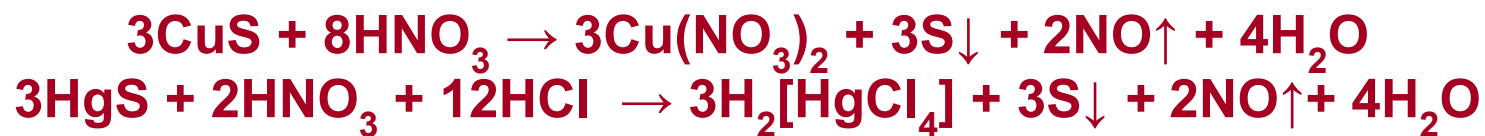
Чаще всего для такого растворения используют растворы кислот, анионы которых не обладают окислительными свойствами. При этом в пробу не вносятся посторонние катионы металлов.

Для растворения кислотных оксидов (MoO_3 , V_2O_5) или органических веществ кислотного характера, применяется растворение в растворе NaOH .

Реже в качестве щелочного растворителя используют растворы Na_2CO_3 (например, для CaSO_4 , PbSO_4) и NH_3 (для AgCl).

Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций.

Окисление образца азотной кислотой или смесью HNO_3 и HCl используется в неорганическом анализе для растворения некоторых металлов (Fe , Mg , Zn и др.) и многих сульфидов. Например



Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно восстановительных реакций, широко используется при определении ионов металлов в органических матрицах.

Термическое разложение.

Термическое разложение пробы проводят путём её нагревания до высокой температуры (иначе говоря, путём сжигания пробы) на воздухе или в атмосфере кислорода. Органические вещества начинают разрушаться до CO, CO₂, H₂O и т.д. уже при температуре 300-700°C, неорганические разрушаются, как правило, при более высоких температурах (1000-1500 °C). Термическое разложение пробы чаще всего проводят путём прокаливания её на воздухе в открытых чашках и тиглях при температуре 500-600°C или сжиганием в колбе, заполненной кислородом.

Плавление.

Сплавление чаще используется при определении неорганических веществ, чем органических. Измельчённую пробу смешивают с 5-10 кратным избытком реагента и нагревают при определённой температуре, как правило, от 300 до 1000 °C в течение некоторого времени, выбранного опытным путём. Затем получившийся плавень охлаждают и растворяют в воде или кислоте.

Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы

В некоторых случаях при разложении пробы часть определяемого вещества может теряться, либо в пробу могут попадать посторонние вещества, мешающие дальнейшему определению целевого компонента.

Причинами таких нежелательных явлений могут быть:

- материал, из которого изготовлена химическая посуда - для проведения пробоподготовки используется стеклянная, фарфоровая, кварцевая посуда. Часто используются тигли, изготовленные из металлов (платины, никеля, железа), а также графита, стеклоуглерода.
- недостаточная чистота используемых реактивов – реактивы, используемые для разложения проб, должны, как правило, иметь квалификацию «х.ч.» или «ос.ч.».
- сорбция веществ на стенках посуды – для уменьшения сорбции катионов на поверхности посуды пробоподготовку лучше проводить в кислой среде. Органические вещества хорошо сорбируются на пластмассах, что необходимо учитывать при хранении растворённых проб.
- разбрызгивание, распыление пробы – для уменьшения потерь от разбрызгивания и улетучивания определяемых веществ нагревание ведут с использованием обратного холодильника. Более перспективным является использование для специальных герметично закрывающихся сосудов- автоклавов.
- потери легколетучих веществ и т.д.

Методы анализа



Виды анализа

В зависимости от цели различают:



В зависимости от того, какие именно компоненты следует обнаружить или определить, анализ может быть:

- **изотопный** (отдельные изотопы);
- **элементный** (элементный состав соединения);
- **структурно-групповой / функциональный** (функциональные группы);
- **молекулярный** (индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определённой молекулярной массой);
- **фазовый** (отдельные фазы в неоднородном объекте).

В зависимости от массы или объёма пробы

- макроанализ ($> 0,1$ г / 10 - 10^3 мл);
- микроанализ ($< 0,01$ г / 10^{-2} - 1 мл);
- ультрамикроанализ ($< 10^{-4}$ г / $< 10^{-3}$ мл);
- полумикроанализ ($0,01$ - $0,1$ г / 10^{-1} - 10 мл);
- субмикроанализ (10^{-4} - 10^{-3} г / $< 10^{-2}$ мл);

Методы определения

- В зависимости от характера измеряемого свойства (природы процесса, лежащего в основе метода) или способа регистрации аналитического сигнала методы определения бывают:

