**Лабораторна робота № 3**

**Мікрохвильове розкладання як метод пробопідготовки зразків в аналітичній хімії**

**Пробопідготовка є однією з найважливіших стадій проведення хімічного аналізу. Вибір операції на стадії підготовки проби залежить головним чином вирішуваного завдання, природи об'єкта та методу подальшого визначення. Правильний вибір методів пробопідготовки забезпечує отримання надійних результатів дослідження. Похибка, закладена на стадії пробопідготовки, не піддається усуненню на наступних стадіях аналізу. Роль підготовки проби у правильному проведенні хімічного аналізу настільки велика, що хімік-аналітик повинен щоразу оцінити необхідність включення різних стадій пробопідготовки (висушування, розкладання, розчинення, усунення впливу компонентів, що заважають, і т.д.) у схему аналізу, встановити умови проведення цих стадій та оцінити можливі похибки на кожній з них.**

**Терміном "МХ-випромінювання" в даний час позначають електромагнітні коливання з частотою приблизно від 300 МГц до 300 ГГц (довжина хвилі від декількох метрів до сантиметра). У спектрі електромагнітного випромінювання мікрохвилі розташовані між ІЧ-випромінюванням та радіохвилями.**

У мікрохвильових печах джерелом випромінювання служить магнетрон, що є циліндричний діод. У діоді є циліндричний катод, вздовж якого спрямоване зовнішнє магнітне поле. У навколишньому катод циліндричному аноді знаходиться кільце із взаємопов'язаних об'ємних резонаторів. Різниця потенціалів між катодом та анодом досягає кількох кіловольт. Переміщення електронів, що генеруються нагрітим катодом, в магнітному полі призводить до появи в магнетроні високочастотних коливань і разом з ними коливань і самих електронів.

Електрони, що коливаються, через антену передають мікрохвильову енергію у вигляді електромагнітного випромінювання в навколишній простір. Енергія по порожньому металевому хвилеводу потрапляє у спеціальний пристрій - резонатор. Далі випромінювання з резонатора потрапляє в робочу зону печі, де відбувається мікрохвильовий нагрівання зразків.

Для того, щоб мікрохвильове випромінювання не залишало внутрішнього простору печі і не чинило шкідливого впливу на організм людини, використовують металеві стінки, що відбивають, а передні скляні дверцята печі екранують металевою сіткою, що не дає випромінюванню вийти з внутрішнього об'єму назовні. При роботі печі в мікрохвильову енергію перетворюється приблизно 50% витрачається піччю електроенергії (решта енергії розсіюється як теплова в навколишній простір).

При проведенні мікрохвильової печі хімічних реакцій виникають проблеми, пов'язані з необхідністю здійснення контролю за такими параметрами як температура реакційної суміші, тиск, потужність. Сучасні мікрохвильові печі, спеціально сконструйовані для проведення хімічних реакцій, вирішують ці проблеми. Всі вони мають датчики контролю температури, тиску в реакторі, можливість регулювати потужність випромінювання за допомогою комп'ютера та швидко, струменем повітря, охолоджувати реакційну посудину після експерименту. Саме з використанням такого обладнання ефективно досягаються всі переваги мікрохвильового нагрівання реакційних сумішей у порівнянні зі звичайною масляною (водяною, піщаною і т. д.) лазнею: суттєве скорочення часу реакції та у багатьох випадках збільшення виходу та чистоти продукту,

МХ-випромінювання може взаємодіяти з речовинами, що знаходяться в газоподібному, рідкому або твердому стані. На аналізі взаємодії МХ-випромінювання з молекулами заснована радіочастотна спектроскопія, що широко використовується в науково-дослідній практиці, що дозволяє отримувати інформацію про властивості молекул. Можна відзначити, що з різних причин препаративне проведення хімічних процесів у газовій фазі з використанням енергії МХ-поля поки що не розпочато. Для хімічної практики найцікавіша взаємодія МХ-випромінювання з рідкими та твердими речовинами.

Помітне поглинання МХ-випромінювання спостерігається при опроміненні багатьох рідин та рідких розчинів. Особливо сильне поглинання спостерігається у разі води та водних розчинів. Взаємодія МХ-випромінювання з твердими зразками може супроводжуватися його відображенням, поглинанням та проходженням через об'єм зразка без послаблення.

Тверді матеріали характером взаємодії з МХ-випромінюванням можна розділити втричі групи.

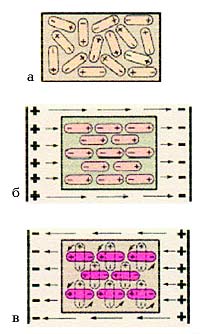
**До першої групи**відносяться метали, гладка поверхня яких повністю відбиває МХ-промені. При цьому метал не нагрівається, тому що втрат енергії МХ-випромінювання його обсяг практично немає. Якщо ж поверхня металу шорстка, то МХ-випромінювання здатне викликати на таких поверхнях дуговий розряд.

**До другої групи**належать діелектрики, що пропускають МХ-випромінювання через свій обсяг практично незміненим: плавлений кварц, різні стекла, фарфор і фаянс, поліетилен, полістирол та фторопласти (тефлон та ін.).

**До третьої групи**належать діелектрики, при проходженні через обсяг яких відбувається поглинання МХ-випромінювання, що супроводжується, зокрема, розігрівом зразків. На практиці для МХ-нагріву часто використовують суміші, що містять речовини, що слабко і сильно поглинають МХ-випромінювання. Змінюючи склад таких сумішей, вдається регулювати максимальну температуру нагрівання суміші і склад продуктів реакцій, що утворюються.

Поглинання МХ-випромінювання обумовлено дією двох факторів:

**По перше**, при накладенні МХ-поля рух диполів (полярних молекул або інших відокремлених груп атомів) набуває певної орієнтації, пов'язаної з характером поля, що накладається. Коли інтенсивність МХ-поля зменшується, орієнтація, що виникла, зникає і хаотичність обертального (і коливального) руху молекул відновлюється, при цьому виділяється теплова енергія. При частоті 2,45 ГГц орієнтація диполів молекул та їх розпорядження може відбуватися кілька мільярдів разів на 1 с, що призводить до швидкого розігріву зразка. Для поглинання МХ-випромінювання за цим механізмом необхідно, щоб зв'язок диполя з оточуючими його в речовині атомами забезпечував певну свободу його обертального (коливального) руху. Якщо диполь пов'язаний з матрицею жорстко і такі коливання слабкі, то й помітного поглинання енергії МХ-поля цим шляхом відбуватися не буде.

**Рис. 1. Дипольні молекули:**

**а - відсутність електричного поля;**

**б - у постійному електричному полі;**

**в - у змінному електричному полі**

**Другий фактор,** особливо важливий для тепловиділення при МХ-дії у водних розчинах, обумовлений спрямованою міграцією присутніх у розчині іонів під дією зовнішнього поля. Така міграція іонів - це фактично протікає через розчин електричний струм силою I. Проходження струму I через провідник з опором R призводить до виділення теплоти, пропорційної IR 2. Оскільки опір R зростає зі зростанням температури, а сила переноситься іонами струму I - зі зростанням їх концентрації, обидва ці фактори помітно впливають на тангенс втрат МХ-випромінювання в розчинах.

**Пробопідготовка.**

В даний час МХ-випромінювання найбільше широко використовують у лабораторній практиці при виконанні аналізів різних об'єктів живої та неживої природи (мінерали, ягоди, фрукти, гриби), продуктів харчування, технічних матеріалів (сплави, шлаки, інші відходи виробництва). Інтенсивність проведення таких аналізів істотно зросла, що багато в чому пов'язано, по-перше, з безперервно зростаючим числом аналізів об'єктів навколишнього середовища при вирішенні екологічних завдань і, по-друге, з посиленням уваги до вмісту в харчових продуктах різних неорганічних та органічних домішок.

При виконанні аналізів основні витрати часу зазвичай пов'язані з пробопідготовкою, тобто з переведенням всієї або частини проби, що аналізується, у форму, зручну для заключного аналітичного визначення аналізованого компонента.

***Переваги мікрохвильового кислотного розкладання (мінералізації):***

- При МХ-кислотному розкладанні (мінералізації) відбувається швидке, повне, відтворюване та безпечне кислотне розкладання органічних та неорганічних зразків у 100 разів швидше, ніж при використанні традиційного методу.

- При МХ-кислотної мінералізації відсутні втрати летких елементів та перехресне забруднення проб.

- при використанні систем для МХ-кислотного розкладання відбувається значна економія обсягів дорогих кислот, спрощення складу реакційної суміші.

- Безпека роботи оператора (немає витоку пари кислот, що загрожують здоров'ю оператора).

**Використання МХ-випромінювання призводить до істотного скорочення часу перекладу проби в розчин, так і часу концентрування первинного розчину проби. Скорочення часу розчинення зразка обумовлено дією трьох факторів: забезпеченням високої температури, створенням у контейнері-автоклаві (де розміщена проба) високого тиску та специфічного впливу МХ-випромінювання на розчин. Крім того, зменшення часу підготовки проби при використанні МХ-випромінювання може бути пов'язане з деякими специфічними особливостями аналізованої системи**. Так, під впливом МХ-випромінювання помітно прискорюються утворення в розчині люмінесцентних комплексів (що важливо при люмінесцентному визначенні елементів, що аналізуються), час вилучення аналізованого іону на сорбенті або хроматографічного поділу іонів та інші процеси.

Мікрохвильове випромінювання в автоклавах забезпечує нагрівання проби зсередини по всьому об'єму, і розкладання проб відбувається при підвищеному тиску і може бути проведено при більш високих температурах, ніж при автоклавному розкладанні резистивного нагріву. Розчинення проводять у сумішах кислот HNO3, HCl, HF, HClO4. Процедура мікрохвильового розкладання зазвичай займає від 0,5 до кількох годин.

Перспективне використання МХ-випромінювання для експресного розкладання органічних проб з використанням кислот (HNO3, HF), окислювачів (пероксид водню, персульфат калію). При цьому пробу, що розкладається, поміщають в автоклав, виготовлений, наприклад, з фторованих вуглеводнів, прозорих до МХ-випромінювання. Важливе достоїнство такого полімеру, як тефлон, полягає в тому, що виготовлений з нього автоклав витримує нагрівання до 200-250 оС і вище та тиск до 10-50 атм.

**ЛАБОРАТОРНА РОБОТА**

**Мета роботи**:

Ознайомлення з принципом роботи устаткування для мікрохвильового розкладання зразків. Мікрохвильове розкладання лікарського препарату рослинного походження Бронхофіт.

**Прилади та матеріали:**

Лабораторна мікрохвильова система MARS-6 (CEM, США);

Ваги лабораторні рівноплечі 2 класи;

Мірна колба місткістю 100 см3;

Промивалка з бидистильованою водою;

Кислота азотна осч.



Основні складові мікрохвильової системи MARS 6:

- генератор мікрохвильового випромінювання (магнетрон), що працює на частоті 2450 МГц з потужністю, що вибирається, до 1800 Вт;

– камера (НВЧ-резонатор) із захисним покриттям;

- витяжна система для вентиляції камери;

- програмований мікропроцесорний контролер;

– система блокування дверей, що запобігає мікрохвильовій емісії при відкритих дверцятах.

На дні реакційної камери розміщується турель розміщення реакційних судин. Рівномірне нагрівання встановлених судин у мікрохвильовому полі забезпечує привід для обертання турелі. У ході нагрівання здійснюється періодичне обертання на 355оу прямому та зворотному напрямках поперемінно, щоб уникнути перекручування передавальної лінії датчиків тиску та температури.

Для мікрохвильового розкладання проб за допомогою системи MARS 6 використовються реакційні судини (автоклави) EasyPrep Plus. Судини EasyPrep Plus призначені для одночасного розкладання до 12 проб з можливістю контролю температури та тиску у лабораторній мікрохвильовій системі MARS 6.

Посудини EasyPrep Plus включають в себе внутрішній стакан, в який міститься проба і реагенти, кришку і захисний кожух, що облягає склянку для надання йому міцності. Деталі виготовлені з фторопласту через їхній безпосередній контакт з реагентами. Об'єм реакційної камери становить 100 см3. Всі конструкційні матеріали прозорі для мікрохвильового випромінювання, тому вміст склянки поглинає максимальну кількість мікрохвильової енергії. Максимально допустима робоча температура для судин EasyPrep Plus становить 310оС, а максимальний тиск – 1500 psi (103 бар). Для запобігання аварійному руйнуванню судини є клапан із запобіжною мембраною для скидання надлишкового тиску. Для контролю параметрів процесу використовується контрольний посуд, конструкція якого передбачає підключення датчиків температури та тиску.

**Виконання роботи:**

***За інструкцією фірми-виробника максимальний об'єм розчинника – 10 мл, максимальна наважка зразка – 0,5 г.***

Наважку проби масою 0,50 г, зважену з похибкою не більше 0,0002 г, поміщають у тефлоновий сосуд, додають 10 см3 концентрованої азотної кислоти і ретельно перемішують. Судини закривають і поміщають у мікрохвильову піч. Мікрохвильове розкладання проводять за програмою «Plant». Отримані розчини охолоджують і переводять у мірну колбу місткістю 100 см3 ретельно перемішують. Виконують не менше двох паралельних розкладень.

**Програма мікрохвильового розкладання «Plant»:**

**Power 0-600 300 1100**

**ТEMP. 0-100 100-200**

**TIME 5 10 15**

**Висновки**

1. Обґрунтувати вибір реактивів та умов розкладання.
2. Описати результати розкладання. Спосіб оцінки повноти розкладання.

***Контрольні питання***

**Варіант I**

1. Які методи розчинення проб застосовують при хімічному аналізі?

2. Від чого залежить вибір методу розчинення проб?

**Варіант ІІ**

1. Яка мета розкладання проби матеріалу?

2. Що таке мікрохвильове випромінювання?

**Варіант ІІІ**

1.Перечислить важливі елементи конструкції пристрою для мікрохвильового нагрівання (Пристрій МХ-печі).

2. Якими факторами обумовлено поглинання МХ-випромінювання

**Варіант IV**

1.Чим визначається ефективність взаємодії речовини з мікрохвильовим полем?

2.Назвать основні особливості мікрохвильового нагрівання проти звичайним термічним нагріванням. Навести приклади.

**Варіант V**

1. Які мінеральні кислоти підходять для переведення аналізованої проби в розчин при МХ-розкладанні.

2. Чому при розкладанні об'єктів з органічною складовою використовують багатостадійну програму розкладання?

**Варіант VI**

1. Хімізм процесу розкладання об'єктів природного походження за МХ-розкладання.

2. Переваги МХ-розкладання перед розкладанням у відкритих судинах.