

В. О. Мінаєва

МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН



Черкаси – 2013

УДК 543.05 (075.8)

ББК 24.4 я 73 – 1

М54

Рецензенти:

Кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології Черкаського державного технологічного університету *О. М. Хоменко*;

старший викладач кафедри хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *Р. Л. Галаган*.

Мінаєва В. О. Методи концентрування неорганічних речовин: Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. – 313 с.

Розглянуті основні методи концентрування мікрокомпонентів – важливого хіміко-аналітичного способу, який використовується при аналізі багатьох природних та промислових об'єктів. Розглянуті важливі джерела втрат і забруднень проби, способи зниження рівня забруднень, описано обладнання спеціальних лабораторій, які призначені для визначення мікроелементів. Детально описані методики концентрування мікроелементів при аналізі природних вод. Посібник включає запитання для самоконтролю, значну кількість задач та приклади їх розв'язування.

Посібник буде корисним для студентів, аспірантів і викладачів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 543.05 (075.8)

ББК 24.4 я 73 – 1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 4 від 24 грудня 2013 р.)

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2013

© В.О. Мінаєва

ЗМІСТ

Передмова	6
Лекція 1. Вступ до аналітичної хімії малих концентрацій.	7
Лекція 2. Можливі джерела забруднення і втрати під час аналізу слідів, способи зменшення їх кількості.	26
Лекція 3. Екстракційне концентрування мікрокомпонентів. Термінологія екстракції. Класифікації процесів екстракції.	40
Лекція 4. Екстракція неіонізованих сполук.	57
Лекція 5. Екстракція координаційно-сольватованих нейтральних комплексних сполук. Екстракція йонних асоціатів.	80
Лекція 6. Концентрування, засноване на співосажденні.	98
Лекція 7. Сорбційні методи концентрування.	122
Лекція 8. Електрохімічні методи концентрування мікрокомпонентів.	149
Лекція 9. Методи концентрування випаровуванням і кристалізацією.	178
Лабораторний практикум	203
Загальні методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни „Методи концентрування неорганічних речовин”.	203
Робота 1. Розділення суміші мікрокількостей катіонів методом екстракції.	205
Робота 2. Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей купрум(II)-іонів у природних водах з натрій диетилдитіокарбаматом.	213

Робота 3. Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей Цинку у природних водах дитизоновим методом.	219
Приклади розв'язування задач з теми: „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”.	233
Задачі для самостійного розв'язування з теми „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”.	238
Робота 4. Концентрування мікрокількостей Купруму із природних вод співосадженням з кальцій карбонатом з наступним фотоколориметричним визначенням Купруму з натрій диетилдитіокарбаматом.	242
Приклад розв'язування задачі з теми: „Концентрування, засноване на співосадженні”.	247
Задачі для самостійного розв'язування з теми: „Концентрування, засноване на співосадженні”.	
Робота 5. Концентрування Купруму з розведених розчинів сорбцією на синтетичному іоніті КУ-2-8.	250
Робота 6. Концентрування мікрокількостей йонів Ni^{2+} з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилгліоксимом.	259
Задачі для самостійного розв'язування з теми: „Сорбційні методи концентрування”	268
Робота 7. Концентрування Феруму, що знаходиться в розчині у вигляді комплексу $K_3[Fe(CN)_6]$, цементацією на цинку з наступним колориметричним визначенням йонів Fe^{3+} з амоній тіоціанатом.	271

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	281
СЛОВНИК ТЕРМІНІВ	283
ДОДАТКИ	293
ДОДАТОК 1. Характеристики деяких синтетичних іонообмінних смол.	293
ДОДАТОК 2. Підготовка до роботи і правила роботи з фотоелектроколориметром КФК-2.	303
ДОДАТОК 3. Оптимізація лінійної залежності методом найменших квадратів з використанням комп'ютерної програми „APROXIM”.	304
ДОДАТОК 4. Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами.	305
ДОДАТОК 5. Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії аналітичної хімії.	309

Передмова

Цей навчально-методичний посібник складено у відповідності з програмою лекцій і лабораторних занять загальної навчальної дисципліни „Методи концентрування неорганічних речовин” для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. На основі багаторічного досвіду викладання даної дисципліни розглянуті основні методи концентрування мікрокомпонентів – важливого хіміко-аналітичного прийому, який використовується при аналізі багатьох природних та промислових об’єктів. Розглянуті також важливі джерела втрат і забруднень проби, способи зниження рівня забруднень. Детально описані методики концентрування мікрокомпонентів при аналізі природних вод.

Посібник включає лекційний матеріал з даної дисципліни, лабораторний практикум, запитання для самоконтролю, значну кількість задач та приклади їх розв’язування. Навчальний посібник має значно полегшити самостійну роботу студентів, на що в останній час відводиться значна кількість навчальних годин.

Посібник буде корисним для студентів, аспірантів і викладачів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Автор висловлює глибоку подяку старшому викладачу кафедри хімії Р. Л. Галагану, який прочитав весь рукопис і висловив критичні зауваження. Автор вдячний також аспіранту Г. В. Баришникову, студентам Озірній І., Колесниченко Ю. та Тимофіївій С. за допомогу в оформленні роботи. Усі зауваження і побажання будуть прийняті автором з глибокою вдячністю.

ЛЕКЦІЯ 1

Тема навчального заняття: „ВСТУП ДО АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про основні методи аналізу малих концентрацій речовин.

б) виховна: розкрити значення інструментальних методів аналізу і методів концентрування домішок при аналізі малих концентрацій речовин.

в) розвивальна: розвивати уявлення про значення малих концентрацій елементів у сучасних галузях природознавства і нових технологіях.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – С. 7–22.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – С. 3–25.
3. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии / Ю. А. Золотов. М. : – Химия. – 1977. – С. 106–107.
4. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Химия. – 1988. – 256 с.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986. – С. 13–20.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Необхідність аналізу на домішки різних об'єктів ставлять перед аналітичною хімією нові завдання та проблеми по визначенню малих концентрацій.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„ВСТУП ДО АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ”

План:

1. Значення малих концентрацій елементів в сучасних галузях природознавства і нових технологіях. Важливі об'єкти аналізу на мікрокомпоненти.
2. Поняття „сліди речовини (елемента)”. Способи вираження чистоти речовини.

3. Методи аналізу слідів речовин. Шляхи підвищення чутливості визначення домішок:

1) вдосконалення інструментальних методів аналізу;

2) концентрування домішок.

4. Методи концентрування домішок.

5. Абсолютне і відносне концентрування. Групове та вибіркоче концентрування.

6. Фактори, що визначають ефективність концентрування: фактор вилучення $R(A)$, ступінь відокремлення небажаного компоненту B від потрібних нам домішок A ($S_{B/A}$).

7. Вибір методу концентрування домішок.

1. Значення малих концентрацій елементів в сучасних галузях природознавства і нових технологіях. Важливі об'єкти аналізу на мікрокомпоненти

В хімічних, фізичних і біологічних системах важливу роль відіграють незначні кількості елементів, зазвичай їх називають „домішки”. Домішки можуть бути шкідливими чи спеціально введеними, тобто, корисними.

Згадаємо найбільш знайомі нам і найбільш важливі ефекти впливу малих кількостей елементів в біологічних, хімічних та фізичних системах.

В біологічних системах. Роль мікроелементів у біологічних системах складна. Недостача мікроелементів викликає різноманітні захворювання, а

їх надлишкова кількість – токсична. Тому при проведенні біологічних, агрохімічних і медичних досліджень, які пов’язані з проблемами навколишнього середовища, часто необхідно визначати мікроелементи в атмосфері, питній воді, твердих речовинах, рослинах, їжі, крові людини і тварин, сечі і біологічних тканинах.

В хімічних системах. Твердофазні хімічні реакції та реакції в рідкій та газовій фазі можуть в значній мірі залежати від наявності слідів домішок. Так, сліди домішок можуть загальмувати ланцюгові реакції і прискорити фотохімічні реакції. Наявність слідів домішок має виняткове значення в каталізі, в колоїдних явищах. Встановлено, що сліди домішок можуть викликати як пептизацію колоїдів, так і коагуляцію, що важливо для технологічних цілей.

І, нарешті, коротко розглянемо вплив домішок на *широке коло фізичних процесів.*

У виробництві напівпровідникових приладів необхідно враховувати найважливішу залежність їх електричних, оптичних і інших властивостей від присутності слідів елементів. Домішки мають також значний вплив на механічні властивості металів, магнітні явища у феромагнітних матеріалах і явища надпровідності. В металах для виготовлення термостійких сплавів допускається не більше 10^{-5} % деяких домішок.

В атомній промисловості спеціальною проблемою є чистота конструкційних матеріалів для ядерних

реакторів, оскільки елементи-домішки, що мають великий переріз захоплення нейтронів, впливають на потік нейтронів, необхідних для підтримки ланцюгової реакції в реакторі. В атомній і напівпровідниковій промисловості необхідні речовини з вмістом домішок не більше 10^{-6} – 10^{-10} %. В урані, який завантажують в атомний реактор, домішки Бору не повинні перевищувати 10^{-6} %, тобто 0,01 г Бору на 1 т урану. Тому всі матеріали, що використовуються в реакторобудуванні (Уран, Торій, Берилій, Цирконій, Ніобій, Графіт і ін.) вимагають спеціальної очистки, що в свою чергу визначає високу вартість реакторів.

Мікроелементи також відіграють велику роль у криміналістиці та археології.

Геохімічні пошуки рудних родовищ базуються на вивченні змін хімічного складу природних вод під впливом рудних тіл (гідрогеохімічні методи), а також на фактах значної концентрації рудних елементів у рослинах та ґрунті (біогеохімічні методи). Велика кількість елементів, які являють собою пошукові критерії для місцезнаходження корисних копалин, містяться в досліджуваних об'єктах у досить малих кількостях (у природних водах, наприклад, від одиниць до десятків мікрограм на 1 дм^3 води). До таких елементів належать Цинк, Купрум, Плюмбум, Нікель, Кобальт, Молібден, Арсен, Меркурій, Ніобій та інші.

Таким чином, хіміку-аналітику доводиться мати справу з аналізом на домішки різних об'єктів біохімії,

атомної, напівпровідникової, металургійної промисловості, при аналізі стічних, питних та промислових вод. Крім того, необхідність аналізу порід Землі, Місяця, атмосфери нашої планети і планет Сонячної системи ставлять перед аналітичною хімією нові завдання та проблеми по визначенню малих концентрацій.

За останні 50 років аналітична хімія малих концентрацій (аналітична хімія „слідів” елементів) розвивається прискореними темпами.

2. Поняття „сліди речовини (елемента)”.

Способи вираження чистоти речовини

Які ж концентрації ми маємо на увазі, використовуючи термін „сліди”?

Сьогодні під терміном „сліди” речовини розуміють вміст вторинного компонента кількістю від 10^{-1} до 10^{-10} %. Цей діапазон концентрацій можна розбити на інтервали:

1. $10^{-1} - 10^{-3}$ % сліди
2. $10^{-3} - 10^{-6}$ % мікросліди
3. $10^{-6} - 10^{-9}$ % ультрамікросліди
4. $< 10^{-9}$ % субмікросліди

Варто зазначити, що історично верхня та нижня межі концентрацій змінювались, тому у літературі можна зустріти інші межі.

Єдиної міжнародної класифікації хімічних препаратів за ступенем їх чистоти поки що не існує. У

Радянському Союзу хімічні реактиви ділилися на чисті (ч), чисті для аналізу (ч.д.а.), хімічно чисті (х.ч.) і особливо чисті (о.ч.). Перелік домішок і граничний їх вміст лімітується технічними умовами (ТУ). Особливо чистими вважаються речовини, якщо сумарний вміст домішок в них не перевищує 10^{-3} – 10^{-4} %, а вміст домішок, що лімітуються, 10^{-6} – 10^{-7} % і нижче.

Поруч з класифікацією матеріалів і реактивів за марками: ч, ч.д.а, х.ч, о.ч, в зв'язку з виробництвом речовин особливої чистоти з 1959 року стала застосовуватись класифікація за класами, яка поділяє речовини на 3 класи – А, В, С. Вони, в свою чергу, поділяються на підкласи (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація матеріалів і реактивів за класами

Маркування		Склад речовини, %	
Клас, підклас	Колір етикетки на тарі	Вміст основного компонента	Вміст домішок
A1	коричневий	99,9	10^{-1}
A2	сірий	99,99	10^{-2}
B3	синій	99,999	10^{-3}
B4	голубий	99,9999	10^{-4}
B5	темно-зелений	99,99999	10^{-5}
B6	світло-зелений	99,999999	10^{-6}
C7	червоний	99,9999999	10^{-7}
C8	рожевий	99,99999999	10^{-8}
C9	оранжевий	99,999999999	10^{-9}
C10	світло-жовтий	99,9999999999	10^{-10}

Недоліком цих наведених класифікацій є відсутність відомостей про кількість домішок, які контролюються.

У 1965 році в СРСР була введена нова система класифікації особливо чистих речовин. За цією системою, кожній особливо чистій речовині присвоюється певна марка, в залежності від кількості домішок, які контролюються, і сумарного складу.

Для речовин, в яких лімітуються тільки домішки неорганічних речовин, марка позначається буквами „осч” і наступними двома числами. Наприклад, марка „осч 10 – 6” характеризує таку особливо чисту речовину, в якій визначені 10 домішок, що лімітуються, з сумарним вмістом 10^{-6} %. Для чистих речовин, в яких контролюються тільки домішки органічних речовин, марка позначається буквами „од” (органічні домішки) з числом, що відповідає негативному десятковому логарифму сумарного процентного вмісту органічних домішок і індексом „осч”. Так марка „од – 3 осч” позначає сумарний вміст домішок органічних речовин 10^{-3} %.

Якщо в речовині контролюються домішки неорганічних і органічних речовин, то марка враховує і ті і інші домішки. Так марка „од – 3 осч – 8 – 7” позначає сумарний вміст домішок органічних речовин, рівний 10^{-3} %, а восьми лімітованих домішек неорганічних речовин – 10^{-7} %.

Кожна із класифікацій підкреслює ті чи інші особливості речовин, тому в залежності від завдання потрібно застосовувати речовини необхідного класу чистоти.

3. Методи аналізу слідів речовин

При аналізі слідів елементів в деяких випадках використовуються класичні хімічні методи аналізу: гравіметричний і титриметричний аналіз. Наприклад, гравіметричним методом був визначений Галій у зразку Алюмінію масою 50 г з вмістом Ga < 0,001 %.

Але класичні методи аналізу зазвичай використовуються тоді, коли вміст домішок відповідає верхній межі слідів, оскільки чутливість гравіметричних і титриметричних методів аналізу 0,01 %. Однак, частіше необхідно аналізувати меншу кількість речовини, тому застосовують інструментальні методи аналізу, що мають вищу чутливість ніж класичні хімічні методи аналізу.

Оскільки з розвитком атомної і електронної промисловості потрібний був аналіз ультрачистих речовин, що містять домішки 10^{-6} – 10^{-9} %, в багатьох лабораторіях світу швидкими темпами почали вести дослідження з підвищення чутливості існуючих методів визначення, особливо фізичних і фізико-хімічних (наприклад, спектрального, полярографічного, спектрофотометричного), а також з розробки нових методів, що забезпечують визначення дуже малих

концентрацій речовин. Таким чином, перший напрямок, за яким почала розвиватися прискореними темпами аналітична хімія малих концентрацій – подальший розвиток інструментальних методів аналізу „слідів”.

На цьому шляху аналітична хімія малих концентрацій має багато досягнень. Наприклад, класична полярографія дозволяє визначати речовину при її вмісті до 10^{-3} – 10^{-4} %. В результаті вимог підвищення рівня чутливості полярографічного методу виникли нові гілки полярографії: осцилографічна, зміннострумова, імпульсна, радіочастотна і ін.; чутливість визначення була підвищена до 10^{-5} – 10^{-8} %.

У аналітичних лабораторіях дослідного та прикладного профілю були впроваджені такі високочутливі методи, як радіоактиваційний аналіз*, різноманітні варіанти мас-спектрометрії*, атомно-абсорбційної, атомно-флуоресцентної і рентгено-флуоресцентної спектрометрії.

Однак, найбільш чутливі сучасні методи визначення домішок, зокрема радіоактиваційний і мас-

* Радіоактиваційний метод, заснований на активації речовини шляхом бомбардування її різними ядерними частинками, наприклад, нейтронами, і кількісним вимірюванням виникаючого радіоактивного опромінення спеціальними лічильниками, дозволяє визначати до 10^{-7} – 10^{-9} % деяких елементів-домішок в напівпровідникових матеріалах.

* Мас-спектральний метод аналізу заснований на розподілі йонів в залежності від відношення маси до заряду (m/e) під впливом електричного чи магнітного полів чи їх комбінованої дії.

спектральний, пов'язані з використанням дорогої і часто недоступної апаратури. А можливість підвищення чутливості інструментальних методів аналізу, наприклад, спектрального, фотометричного, виявилась відносно повільною, що обмежує застосування інструментальних методів аналізу для визначення ультрамалих кількостей домішок. Тому широкого розвитку отримав інший напрямок аналітичної хімії малих концентрацій – попереднє концентрування домішок з наступним аналізом концентрату інструментальними методами. Попереднє концентрування визначуваних елементів дозволяє підвищити межу визначення домішок на 1–2, а в деяких випадках і на 3 порядки.

На даний час проблемам аналізу слідів присвячено декілька тисяч робіт і опубліковано ряд монографій та збірників.

4. Методи концентрування домішок

Велика кількість експериментальних результатів останніх років з методів концентрування і розділення узагальнена і представлена в монографіях Ю. А. Золотова, Н. М. Кузьміна, Л. Н. Москвіна, Л. Г. Царициної, А. Міцуїке [1, 2, 4, 5], інших авторів. Як впливає з цих робіт, для концентрування застосовують різні методи: екстракцію; рідинну і газову хроматографію; сорбцію; вибіркоче розчинення; осадження і співосадження; методи, засновані на різній

електрохімічній поведінці мікро- і макрокомпонента (електровиділення, електродіаліз, електрофорез, електроосмос); відгонку, ректифікацію і молекулярну дистиляцію; сублимацію; кристалізацію (напрямлєну кристалізацію і зонну плавку); пробірну плавку; флотацію; фільтрування; діаліз та інші.

Методи концентрування найчастіше класифікують за природою процесу, який використовується для розділення. За такого підходу виділяють дві групи методів:

- 1) хімічні і фізико-хімічні методи;
- 2) фізичні методи.

До першої групи відносять екстракцію, сорбцію, осадження і співосадження, часткове розчинення матриці, флотацію, відгонку після хімічних перетворень, хімічні транспортні реакції, пробірну плавку, електрохімічні методи, діаліз.

До другої групи відносять випарювання, кристалізацію, вимороження, ультрацентрифугування, фільтрацію і гель-фільтрацію.

У даній класифікації хімічні і фізико-хімічні методи об'єднані в одну групу.

Поруч з цією класифікацією, є класифікації методів концентрування на основі кількості і характеру фаз, які беруть участь у процесі концентрування. Варіант такої класифікації, запропонований Ю. А. Золотовим, наводиться в табл.1.2.

Таблиця 1.2

Класифікація методів концентрування за фазовим станом системи в процесі концентрування і кінцевим станом концентрату

Фазовий стан системи в процесі концентрування	Кінцевий фазовий стан концентрату	Метод концентрування
Рідина – рідина	Тверде тіло	Пробірна плавка
		Екстракція розплавами
	Рідина	Рідинна екстракція
Рідина – тверде тіло	Тверде тіло	Осадження і співосадження
		Сорбція
		Часткове розчинення матриці
		Електроосадження, електро-розчинення
		Цементация
		Мокра мінералізація
		Відгонка з попереднім хімічним перетворенням
		Фільтрація
		Флотація
		Напряmlена кристалізація
		Зонна плавка
Рідина – газ	Рідина або газ	Випарювання
		Мокра мінералізація
	Рідина	Сорбція
	Рідина або тверде	Відгонка з

	тіло, газ	попереднім хімічним перетворенням
Тверде тіло – газ	Тверде тіло	Суша мінералізація
		Фільтрація газів
		Хімічні транспортні реакції
	Тверде тіло або газ	Відгонка з попереднім хімічним перетворенням
Сублімація		
	Тверде тіло або рідина	Сорбція
Рідина	Рідина	Діаліз
		Гель-фільтрація
		Електродіаліз
		Електродифузія
		Електроосмос
		Електрофорез
Газ	Газ	Термодифузія

5. Абсолютне і відносне концентрування. Групове та вибіркове концентрування

Необхідно розрізняти абсолютне і відносне концентрування. *Абсолютне концентрування* – це переведення домішок із великого об'єму в малий, при цьому їх концентрація підвищується. Таке концентрування здійснюється, наприклад, упарюванням, екстракцією. Під *відносним концентруванням* розуміють зменшення співвідношення між макро- і мікрокомпонентами (тобто відділення „слідів” від основи).

Відносне концентрування може бути здійснене двома способами: видаленням матриці (основи) або виділенням мікрокомпонентів. Обидва способи використовують на практиці. Вибір способу сильно залежить від характеру об'єкта, який аналізують. Якщо матриця проста (один-два елементи), легше видалити матрицю. Якщо ж основа багатоелементна (складні мінерали, сплави, ґрунти), виділяють мікрокомпоненти.

Відносне концентрування можна назвати окремим випадком розділення речовин, але при різко відмінних концентраціях компонентів, що розділяються.

Виділення слідів домішок часто буває *груповим*, при цьому виділяють одночасно кілька мікрокомпонентів. При *вибірковому* концентруванні із зразку виділяється один чи послідовно кілька мікрокомпонентів.

Іноді, застосовуючи методи відносного концентрування, відділяють не тільки основу від досліджуваних домішок, але і сліди інших заважаючих елементів (*вибіркове відносне концентрування*).

6. Фактори, що визначають ефективність концентрування

Ефективність концентрування при аналізі елементів контролюється двома важливими факторами. Одним із них є *фактор вилучення домішок $R(A)$* (або *ступінь вилучення* або *вихід визначуваного компоненту A* (A – речовина домішки)).

Фактор вилучення домішок показує частку виділених в концентрат домішок від загальної маси домішок у зразку. Якщо позначити $m^0(\mathbf{A})$ – масу домішок у зразку, $m(\mathbf{A})$ – масу виділених домішок, то

$$R(\mathbf{A}) = m(\mathbf{A}) / m^0(\mathbf{A}).$$

Фактор вилучення можна виразити і в %

$$R(\mathbf{A})(\%) = \frac{m(\mathbf{A})}{m^0(\mathbf{A})} \cdot 100.$$

Наприклад: $R(\mathbf{A})(\%) = (0,09 / 0,10) \cdot 100 = 90\%$.

При аналізі малих концентрацій вилучення домішок вважається задовільним, коли виділено 90–95% домішок, хоча завжди бажаним є вищий ступінь вилучення.

Другий фактор, що визначає ефективність відносного концентрування (розділення) – **фактор розділення** або **ступінь відділення небажаного (заважаючого) компонента (В) (наприклад, основи) від домішок (А)**, що нас цікавлять. Фактор розділення позначається $S(\mathbf{B}/\mathbf{A})$. **Фактор розділення (ступінь відділення) – це величина, на яку потрібно помножити початкове відношення кількості (або маси) двох досліджуваних компонентів, щоб отримати їх відношення після розділення.**

Якщо додатково позначити $m^0(\mathbf{B})$ – маса макрокомпоненту до розділення; $m(\mathbf{B})$ – маса макрокомпоненту, що залишився з домішкою \mathbf{A} , то можна записати:

$$\frac{m^0(\mathbf{B})}{m^0(\mathbf{A})} \cdot S(\mathbf{B}/\mathbf{A}) = \frac{m(\mathbf{B})}{m(\mathbf{A})}$$

Звідси:

$$S(\mathbf{B}/\mathbf{A}) = \frac{\frac{m(\mathbf{B})}{m(\mathbf{A})}}{\frac{m^0(\mathbf{B})}{m^0(\mathbf{A})}}$$

Необхідний ступінь відділення *небажаного (заважаючого) компонента* залежить від відношення \mathbf{A}/\mathbf{B} у вихідному зразку та від допустимого значення $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{B})$ після розділення. Якщо компоненти \mathbf{A} і \mathbf{B} мають однакову чутливість до реагенту, що використовують для наступного визначення компоненту \mathbf{A} , то для $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{B})$ допустиме значення 10^2 . Оскільки відношення $m^0(\mathbf{B})/m^0(\mathbf{A})$ (у вихідному зразку) може мати значення $1 \cdot 10^5$ і більше, то при аналізі слідів може знадобитися вимагатися ступінь відділення 10^{-7} .

$$S(\mathbf{B}/\mathbf{A}) = \frac{10^{-2}}{10^5} = 10^{-7}.$$

Якщо небажаний компонент \mathbf{B} повністю відділений від домішки \mathbf{A} , то $S(\mathbf{B}/\mathbf{A}) = 0$. Це, звичайно, ідеальний випадок, оскільки проблема повного розділення елементів один від одного (проблема Максвелівського диявола) – практично задача без розв'язку.

Величина, обернена до фактору розділення, називається фактором збагачення (коефіцієнтом концентрування):

$$1/S(B/A) = S(A/B).$$

Коефіцієнт концентрування показує, у скільки разів змінюється відношення абсолютних кількостей або маси мікро- і макрокомпонентів у концентраті порівняно з цим же відношенням їх у вихідній пробі.

$$S(A/B) = \frac{\frac{m(A)}{m^0(A)}}{\frac{m(B)}{m^0(B)}}$$

7. Вибір методу концентрування

При виборі методу концентрування домішок враховують наступні обставини:

- 1) метод наступного визначення;
- 2) число визначуваних елементів;
- 3) необхідний фактор вилучення та ступінь відділення;
- 4) можливі концентрації досліджуваних домішок;
- 5) можливості втрат та забруднень об'єкту, що аналізують;
- 6) розміри зразка;
- 7) складність методу концентрування;
- 8) вартість методу концентрування .

Враховуючи всі дані фактори, при визначенні елементів найчастіше використовують наступні методи концентрування: екстракцію, співосадження, електроосадження, йонний обмін.

ВИСНОВКИ

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з поняттям „сліди” речовини (елемента) та методами аналізу „слідів” речовин з застосуванням чутливих інструментальних методів аналізу та попереднім концентруванням домішок з наступним аналізом концентрату фізико-хімічними методами.

ЛЕКЦІЯ 2

Тема навчального заняття:

„МОЖЛИВІ ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ І ВТРАТИ ПІД ЧАС АНАЛІЗУ СЛІДІВ, СПОСОБИ ЗМЕНШЕННЯ ЇХ КІЛЬКОСТІ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про можливі джерела забруднення і втрати під час аналізу слідів.

б) виховна: розкрити проблеми, які виникають при визначенні слідів елементів.

в) розвивальна: розвивати уявлення про можливості зменшення кількості забруднень, що потрапляють в аналізовану пробу.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Коренман И. М. Аналітична хімія малих концентрацій / И. М. Коренман. – М. : Химия. – 1967.– С. 7–13.
2. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Химия. – 1988. – 256 с.
3. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– С. 20–32.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Працюючи з досить невеликими концентраціями і досить невеликими абсолютними кількостями речовин, які аналізують, хімік-аналітик поставлений в досить складні умови, так як існує багато джерел забруднень та втрат.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„МОЖЛИВІ ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ І ВТРАТИ ПІД ЧАС АНАЛІЗУ СЛІДІВ, СПОСОБИ ЗМЕНШЕННЯ ЇХ КІЛЬКОСТІ”

План:

1. Можливі джерела забруднення при аналізі слідів та способи їх зменшення.

1.1. Забруднення, що обумовлені реактивами. Очищення та приготування реактивів високої чистоти, їх зберігання.

1.2. Забруднення, обумовлені посудом та апаратурою.

1.3. Очищення посуду.

1.4. Забруднення із повітря.

2. Можливі джерела втрати при аналізі слідів та способи їх контролю.

1. Можливі джерела забруднення при аналізі слідів та способи їх зменшення

Забруднення, тобто внесення небажаних домішок у зразок (можна внести навіть сам досліджуваний елемент) – одна з найважливіших проблем при визначенні слідів елементів. Джерелом забруднення можуть бути реактиви, посуд та прилади, що використовуються при концентруванні, а також атмосфера лабораторії та сам експериментатор*. В зв'язку з цим при концентруванні необхідна висока стерильність приміщення відносно елементів, які визначають, та застосування реактивів, води та посуду особливої чистоти. Особливо це відноситься до аналізу слідів широко поширених елементів, таких як Са, Рb і інші.

Зазвичай, щоб визначити забруднення, через всі операції концентрування, проводять „холостий” дослід. Однак в ряді методів (наприклад, осадженні) результати холостого дослідження неможна вважати

* Повітря містить різні види твердих і рідких частинок як природного (пил, морська сіль, вулканічний попіл, пилок рослин, бактерії та ін.), так і штучного походження (кіптява, дим, цемент, сульфатна кислота та ін.), які проникають у приміщення аналітичних лабораторій.

достовірними. Крім того, деякого роду забруднення, наприклад, забруднення із навколишнього середовища, не відтворюються. Тому в даному випадку рекомендується звіряти кожний одиничний результат аналізу з холостим дослідом, який безпосередньо до нього стосується.

Розглянемо детальніше найголовніші джерела забруднення та способи зменшення їх кількості.

1.1. Забруднення, що обумовлені реактивами. Очищення та приготування реактивів високої чистоти, їх зберігання

Оскільки реактиви використовують у великих кількостях, порівняно із досліджуваним зразком, різні домішки у воді і реактивах, що використовуються при визначенні слідів, є істотними джерелами забруднення.

Способи зменшення забруднення за рахунок реактивів наступні:

- 1) вибір найбільш чистих реактивів;
- 2) очищення реактивів або приготування реактивів високої чистоти в лабораторії;
- 3) зберігання реактивів в чистому та відповідному посуді, в чистих лабораторіях;
- 4) недовготривале зберігання реактивів;
- 5) використання мінімальних кількостей реактивів.

Очищення води та реактивів. Класичним методом очищення води є багаторазова перегонка.

Якщо прилад для перегонки виготовити із кварцу, можна досягти високого ступеня очищення. Більш високого ступеня очищення можна досягнути йонним обміном, поступово очищаючи воду на катіоніті та аніоніті. Так як неіонні речовини не затримуються іонообмінними смолами і так як сліди сполук, що містять Нітроген, вилужнюються із смол водою, то найкращим методом для отримання дуже чистої води є йонний обмін з наступною перегонкою в кварцовому апараті.

Лабораторні методи очищення та приготування деяких реактивів, що широко застосовуються при визначенні слідів, подано у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Лабораторні методи очищення та приготування деяких реактивів

Реактив	Метод
Вода	1. Багаторазова дистиляція 2. Йонний обмін 3. Йонний обмін з наступною дистиляцією
HCl	1. Розчинення газоподібного HCl у чистій воді 2. Ізотермічна дистиляція (перегонка при постійній точці кипіння)
HNO ₃	Повторна дистиляція 65% HNO ₃ (найскладніша задача, оскільки навіть при використанні кварцового

	апарату залишається значна кількість домішок Na, Ca, Fe, Cu, Si, Pb)
H ₂ SO ₄	Повторна дистиляція в кварцовому перегонному апараті (отримується дуже чистий продукт)
HClO ₄	Повторна дистиляція в кварцовому перегонному апараті (отримується дуже чистий продукт)
HF	1. Дистиляція 2. Розчинення газоподібного HF у чистій воді
NaOH	Пропускання розчину NaCl, очищеного екстракцією з оксигіноліном та дитизоном, через колонку з аніонітом в OH ⁻ -формі
KOH	Так само, тільки пропускають розчин KCl
Органічні розчинники	1. Дистиляція 2. Реекстракція

Крім вказаних у таблиці методів очистки реактивів можлива також очистка тими ж методами, які застосовуються при концентруванні – перекристалізація (для очищення солей та органічних сполук), зонна плавка, яка дозволяє отримати метали та неорганічні сполуки ультрависокої чистоти.

Очищення ряду органічних реактивів можливе шляхом возгонки у вакуумі.

1.2. Забруднення, обумовлені посудом та апаратурою

Посуд та прилади часто є серйозними джерелами як втрат так і забруднень. Мідні газові пальники нерідко виявляються причиною забруднення зразка міддю. Продукт горіння світильного газу, що часто застосовується в аналітичних лабораторіях, містять SO_2 , SO_3 , CO_2 та інші гази. Тому при роботі з малими концентраціями недопустиме застосування газових пальників, а використовують електричні нагрівальні прилади. Однак будь який нагрівальний прилад викликає утворення конвекційних потоків, які забирають з поверхні плити або столу частинки пилу або окалини, потрапляння яких в досліджуваній об'єкт викликає помітне забруднення. Щоб цього уникнути, посуд, що нагрівають, ставлять не безпосередньо на електричну плитку, а на елемент, що нагріває, ставлять чашку Петрі із кварцу, якщо температура не вище $150\text{ }^\circ\text{C}$. При більш високих температурах чашку Петрі замінюють пластинкою із нержавіючої сталі.

Щоб по можливості зменшити кількість забруднень, що потрапляють в аналізовану пробу з повітря, рекомендують проводити всі операції в замкнутій системі, в яку досить неважко перекрити доступ забрудненого повітря. Такі системи називають боксами. Бокс для випарювання в ізольованій посудині показаний на рис. 2.1. Досліджувані розчини в боксі

нагрівають електричною плиткою і зверху інфрачервоною лампою.

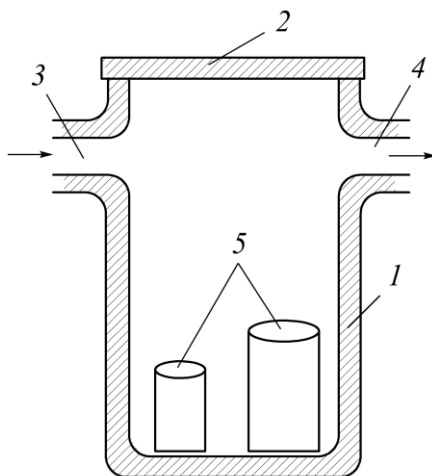


Рис. 2.1. Кварцева посудина для випарювання:

1 – кварцева посудина; 2 – пришліфована кварцева кришка; 3 – отвір для введення азоту чи повітря; 4 – отвір для виходу пари; 5 – стакани з випарюваними розчинами.

В найпростіших випадках бокс конструюють з пластин органічного скла, які склеюють за допомогою дихлоретану. В передній стінці є два круглих отвори для рукавів (із поліетилену чи поліхлорвінілу) з резиновими рукавичками, за допомогою яких виконуються всі маніпуляції всередині боксу.

Одна із бокових стінок може відкриватися для введення в бокс об'єктів, що аналізують, реактивів, приладів, посуду.

Для нагрівання застосовують також інфрачервону лампу. Щоб при цих операціях в посуд не потрапляли забруднення із лабораторного повітря, посуд закривають ковпаком зі скла „пірекс”. Для видалення пари через бокс просувають чисте повітря (рис. 2.2. Камера Тірсона).

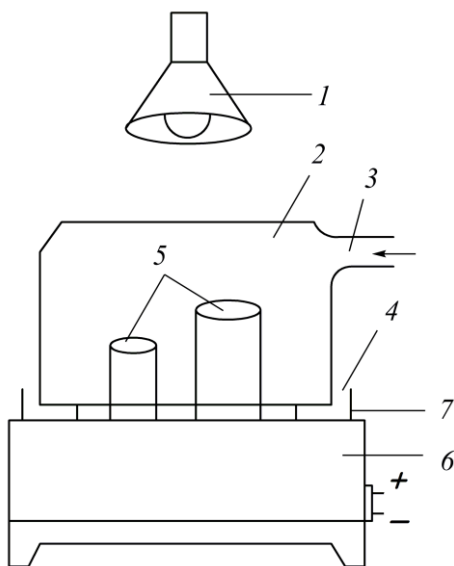


Рис. 2.2. Прилад для нагрівання:

- 1 – інфрачервона лампа; 2 – ковпак (бокс) із скла „пірекс”;
- 3 – трубка для подачі чистого повітря; 4 – щілина для виходу повітря та пари; 5 – стакани з розчином;
- 6 – електрична плита; 7 – чашка Петрі.

Основними вимогами, що висуваються до вибору матеріалів посуду та апаратури при роботі з малими концентраціями, є наступні: хімічний склад матеріалу, хімічна стійкість, термостійкість та ціна. Найбільш

придатні матеріали – поліетилен, тефлон, платина, плавлений кварц, боросилікатне скло, фарфор та нержавіюча сталь. Полімерні матеріали найбільш доцільні при роботі зі слідами у зв'язку з низьким вмістом у них металічних елементів ($10^{-4}\%$) і високою хімічною стійкістю. Однак необхідно використовувати поліетилен високого тиску, так як поліетилен низького тиску менш чистий внаслідок використання каталізаторів при його виробництві. Максимальна температура, при якій можна використовувати поліетилен – близько 70–100 °С, тефлон можна використовувати при температурі до 300 °С, але він порівняно дорогий.

Для матеріалів, що використовуються при виготовленні ступок та товкачів, додатковою вимогою є твердість. Для ступок бажано використовувати дуже тверді матеріали – карбід вольфраму і карбід бору. Пробу до того ж бажано поміщати в поліетиленовий або фторопластовий мішок. При просіюванні проби користуються шовковими ситами, а не металічними.

Деякі емалі, що використовуються для градуювальних міток на піпетках, можуть бути серйозними джерелами забруднення Плюмбумом. Із інших джерел забруднення необхідно вказати на забруднення Нікелем при використанні пінцетів та тигельних щипців; забруднення Ферумом, що потрапляє зі штативів та інших залізних предметів; забруднення Цинком, що потрапляє із гумових трубок

та пробок; забруднення Цинком, Магнієм та іншими елементами, що містяться в пудрі, мазях.

1.3. Очищення посуду

В хімічних лабораторіях для очищення скляного або кварцового посуду зазвичай широко використовують розчин калій дихромату в концентрованій сульфатній кислоті. Однак, при визначенні слідів елементів використання його не бажане, оскільки значні кількості хромат-іонів залишаються на поверхні апаратів навіть після ретельного промивання водою. Рекомендується використовувати суміш концентрованої сульфатної та нітратної кислот (1:1). Зберігати скляний посуд чистим на відкритому повітрі досить важко у зв'язку з забрудненням, що потрапляє з повітря. Тому при зберіганні посуду рекомендується його закривати. При визначенні йонів важких металів доцільно мити скляний посуд безпосередньо перед використанням хлороформним розчином дитизону.

Подібно до скляного посуду, вироби із полімерного матеріалу можна очищати сумішню кислот, але тривалого контакту з миючим розчином потрібно уникати внаслідок роз'їдання полімеру. Для очищення полімерних плівок можна використовувати етиловий спирт. Платиновий посуд добре очищається при плавленні в ньому натрій дисульфату

(піросульфату) з наступною обробкою 6M розчином HCl.

1.4. Забруднення із повітря

Атмосфера лабораторії містить різні шкідливі випари, гази та частинки пилу. Найбільш часто із повітря потрапляють такі елементи як Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Al, Si, Zn, Hg. Щоб зменшити потрапляння забруднення із повітря необхідно виконувати наступні вимоги:

1. Створити відповідну лабораторію для визначення слідів елементів; найбільш важливий вибір облицювальних матеріалів та систем вентиляції.
2. Використовувати сучасне обладнання.
3. Видалити із лабораторії всі реактиви та речовини, які можуть бути джерелом забруднення.
4. Покривати посуд годинниковим склом.
8. Використовувати спеціальну апаратуру для випарювання та висушування зразків.

2. Можливі джерела втрати при аналізі слідів та способи їх контролю

Сліди досліджуваних елементів втрачаються при операціях підготовки речовини до концентрування, в процесі концентрування, при підготовці концентрату до аналізу та в процесі аналізу. Можна сказати, що чим нижча концентрація слідів елементів, тим більша можливість втрат. Втрати слідів елементів, а також фактори концентрування найбільш легко контролювати

за допомогою мічених атомів. В даному методі радіоактивний ізотоп, в тій же хімічній формі, що і сліди досліджуваного елемента, додають до зразку перед концентруванням, а поведінку слідів елемента контролюють чутливими та швидкими методами вимірювання радіоактивності.

На рис. 2.3 зображена схема найважливіших джерел забруднень та втрат при аналізі слідових кількостей елементів.

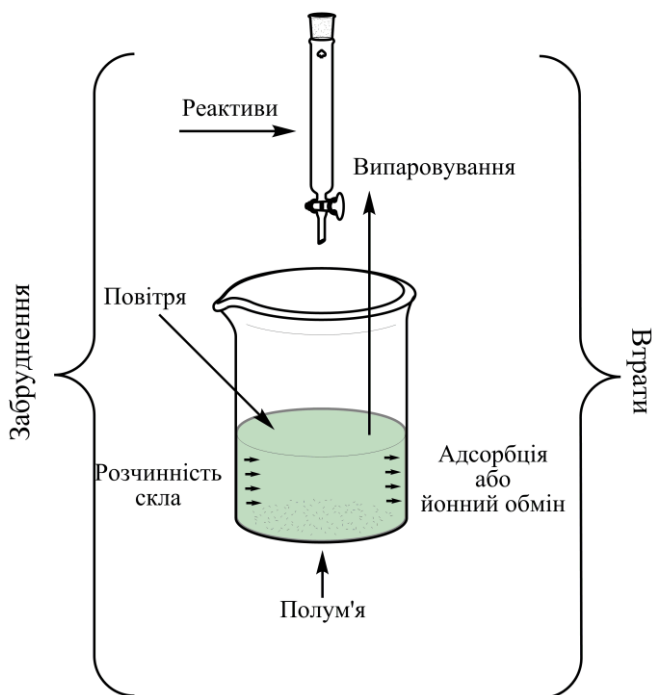


Рис. 2.3. Схема найголовніших джерел забруднень і втрат при обробці аналізованого розчину.

ВИСНОВКИ

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з можливими джерелами забруднення і втратами під час аналізу слідів. Питання стерильності всіх видів робіт з високочистими сполуками на сьогоднішній час недостатньо розроблені, в результаті чого з'являються неконтрольовані забруднення, які в значній мірі ускладнюють роботу технологів та аналітиків. Існуючі методи аналізу маловідтворювані та досить дорогі. Але всебічний розгляд проблеми визначення мікродомішок дозволяє побачити існуючі наукові, технічні і організаційні перешкоди і знайти шляхи поетапного усунення їх.

ЛЕКЦІЯ 3

ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ МІКРОКОМПОНЕНТІВ

Тема навчального заняття: „ЕКСТРАКЦІЯ. ТЕРМІНОЛОГІЯ ЕКСТРАКЦІЇ. КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРАКЦІЇ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про метод екстракції.

б) виховна: розкрити значення кожного терміну з екстракції та застосування методу екстракції в аналітичній хімії.

в) розвивальна: розвивати уявлення про основні хімічні методи концентрування мікродомішок.

Обладнання: комп'ютер, мультимедійний проектор, матеріали демонстрації (презентація).

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

Базова:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – С. 22–43.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – С. 42–69.

Допоміжна:

3. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.
4. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, 1979. – 480 с.
5. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
6. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986. – С. 41–60.
7. Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 82 с.
8. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1968. – 313 с.
9. Золотов Ю. А. Экстракционное концентрирование / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин – Л. : Химия, 1971. – 272 с.
10. Золотов Ю. А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин. – М. : Наука, 1973. – 380 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Метод екстракції широко застосовується в аналітичній хімії. Він може бути використаний для

зниження межі визначення, для підвищення вибірковості реакцій, для розділення елементів і концентрування «слідів» елементів, для визначення елементів.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ. ТЕРМІНОЛОГІЯ ЕКСТРАКЦІЇ. КЛАСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРАКЦІЇ”

План:

1. Сутність і переваги методу екстракції.
2. Термінологія екстракції. Кількісні характеристики процесу екстракції.
3. Вимоги до екстрагенту та до речовини, що екстрагують.
4. Класифікації процесів екстракції.

1. Сутність і переваги методу екстракції

Одним із перспективних методів розділення і концентрування є екстракція. *Екстракція – процес розподілу речовини між двома фазами, що не змішуються.* Термін «екстракція» застосовується до різних фазових станів: рідина–рідина, рідина–тверда фаза, рідина–газ. Найчастіше йде мова про екстракцію на межі фаз рідина–рідина. Зазвичай один розчин – вода, а інший – органічний розчинник, що не змішується з водою. Екстракцією також називають

відповідний метод виділення, розділення та концентрування, в основі якого лежить процес екстракції.

Переваги методу екстракції:

1. Метод універсальний і дозволяє виділити багато елементів у великих і малих кількостях. Важко знайти типи сполук, які не можна було б екстрагувати.

2. Екстракційні методи придатні для абсолютного і відносного концентрування, вилучення в екстракт мікроелементів або матриці, індивідуального і групового виділення елементів.

3. Не потребує обладнання, що дорого коштує. В лабораторії це найчастіше ділильна лійка.

4. Процес екстракції можна легко автоматизувати.

5. Дозволяє розділяти складні суміші.

6. Використовується для виділення як органічних так і неорганічних речовин.

7. Екстракцію можна поєднувати з методами визначення, наприклад фотометричним, полярографічним.

Ці особливості роблять екстракційний метод перспективним для застосування в різних галузях промисловості.

Області застосування екстракції швидко розширюються. В теперішній час можна назвати аналітичну хімію, радіохімію, ядерну технологію, технологію кольорових і рідкісних металів. Крім того, необхідно відмітити велике значення екстракції для препаративних і аналітичних цілей в наукових

дослідженнях, наприклад при вивченні процесів комплексоутворення і стану речовин у розчинах.

2.3. Термінологія екстракції.*

Кількісні характеристики процесу екстракції

Термінологія екстракції була розроблена І. П. Алімарінім та Ю. А. Золотовим за пропозицією Комісії з аналітичної секції Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії (ІЮПАК) (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC).

1. **Екстракція** – процес розподілу речовини між двома фазами, що не змішуються. Це метод виділення, розділення, концентрування.

2. **Екстрагент** – органічний розчинник, що містить або не містить інші компоненти, який виділяє речовину з водної фази

За кислотно-основними властивостями екстрагенти поділяють на:

1. Нейтральні екстрагенти: ефіри, (диетиловий, дихлордиетиловий,); кетони (метилізобутилкетон, циклогексанон); спирти; диантипириметан і його аналоги; трибутилфосфат; сульфіді (RR'S); сульфоксиди (RR'SO); фосфати ((RO)₃PO); фосфонати

* *Термін* – це слово або сполучення слів, які використовуються для точного позначення певного поняття в науці, техніці, мистецтві.

Термінологія – це сукупність термінів, які використовують у будь-якій області науки, техніки, мистецтва.

$((RO)_2RPO)$; фосфіати $((RO)R_2PO)$; фосфіноксиди (R_3PO) ; фосфіни $((C_6H_5)_3P)$ та ін.

2. Кислотні екстрагенти (карбонові кислоти, сульфокислоти, хелатоутворюючі екстрагенти (8-оксихінолін, дитизон, диметилглюксим, дифенілтіокарбазон, диетилдитіокарбамати).

3. Основні екстрагенти (солі третинних амінів і четвертинних амонійних основ $R_4N^+X^-$; солі тетрафенілфосфонію $(C_6H_5)_4P^+X^-$ і тетрафеніларсонію $(C_6H_5)_4As^+X^-$).

3. **Реагент** – складова частина екстрагенту, яка хімічно взаємодіє з речовиною, що екстрагується.

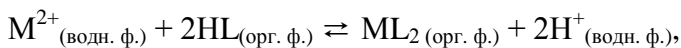
4. **Екстракт** – окрема органічна фаза, яка містить виділену з іншої фази речовину.

5. **Розріджувач** – „інертний” органічний розчинник, який застосовується для покращення фізичних властивостей екстрагенту (густини, в’язкості тощо), або екстракційних властивостей.

6. **Висолювання** – покращення екстракції речовин додаванням електроліту в водну фазу.

7. **Реекстракція** – процес зворотного виділення речовини із екстракту в нову фазу (зазвичай водну).

8. **Константа екстракції (K_{ex})** – константа рівноваги оборотного процесу екстракції (константа рівноваги реакції розподілу речовини, що екстрагують, між двома фазами, які не змішуються). Наприклад для реакції:

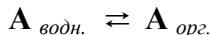


в якій реагент HL, розчинений в органічній фазі, взаємодіє з іоном металу, який знаходиться у водній фазі, з утворенням продукту ML₂, більш розчинного в органічній фазі, ніж у водній, константа рівноваги може бути записана так:

$$K_{ex} = \frac{[ML_2][H^+]^2}{[M^{2+}][HL]^2}$$

Щоб розрахувати константу екстракції, потрібно знати рівноважні концентрації вихідних речовин та продуктів реакції.

9. **Константа розподілу (K_D).** Крім закону дії мас до оборотного процесу екстракції



застосовується закон розподілу: *при постійній температурі і тиску відношення рівноважних концентрацій речовини, яку екстрагують, у фазах, що не змішуються, є величина постійна і не залежить від вихідних концентрацій цієї речовини.*

Ця постійна величина називається **константою розподілу (K_D)**.

$$K_D = \frac{[A_{\text{орг.}}]}{[A_{\text{водн.}}]}$$

Значення константи розподілу залежить від природи речовини, що розподіляється, і екстрагенту, а також від температури, при якій проводиться

екстракція, і не залежить від концентрації речовини, що екстрагується, і від об'ємів фаз.

Закон розподілу був експериментально доведений Бертло і термодинамічним шляхом виведений Нернстом. Цей закон справедливий тільки тоді, коли розчинена речовина в обох фазах знаходиться в одній і тій же хімічній формі. Константою розподілу можна описати екстракцію неіонних сполук, наприклад простих сполук з ковалентним зв'язком.

Насправді речовина, яку екстрагують, може дисоціювати або асоціюватися з утворенням димерів, тримерів тощо, сольватуватись, утворювати комплекси. У таких випадках необхідно використовувати закон розподілу для кожної з окремих форм.

10. **Коефіцієнт розподілу (D)**. Коефіцієнтом розподілу називають відношення сумарної концентрації (аналітичної концентрації) всіх форм речовини **A** в органічній фазі до сумарної концентрації всіх форм речовини **A**, що залишилась у водній фазі.

$$D = \frac{c(\mathbf{A})_{орг.}}{c(\mathbf{A})_{водн.}}$$

Коефіцієнт розподілу (D) використовують частіше ніж константу розподілу.

Значення коефіцієнту розподілу залежить від умов екстракції, наприклад від рН і концентрації екстрагенту, тоді як константа розподілу постійна (при постійній іонній силі).

Якщо при екстракції досягнута рівновага, то коефіцієнт розподілу можна записати через рівноважну концентрацію.

$$D = \frac{\sum [A_{орг.}]}{\sum [A_{водн.}]}$$

Величина D зазвичай непостійна, але якщо відсутні процеси дисоціації, асоціації, полімеризації, гідролізу та інші, то величина D може бути приблизно постійною.

Бажано мати великі коефіцієнти розподілу речовини, що екстрагують.

11. **Коефіцієнт розділення (α)** – відношення коефіцієнтів розподілу двох речовин (**A** і **B**), одну з яких (**A**) екстрагують:

$$\alpha = \frac{D(A)}{D(B)}$$

Для практичного розділення двох речовин **A** і **B** необхідно, щоб 99% речовини **A** перейшло в органічну фазу, а 99% речовини **B** залишилось у водній фазі. Інакше кажучи, щоб коефіцієнт розділення складав 100 і більше ($\alpha(A/B) \geq 10^2$), а добуток коефіцієнтів розподілу речовин був близьким до одиниці ($D_A \cdot D_B \approx 1$).

12. **Ступінь вилучення речовини (R) (фактор вилучення або ступінь екстракції)**. Ступінь вилучення дорівнює відношенню кількості речовини, що екстрагувалась в органічну фазу, до початкової

кількості речовини у водній фазі. Ступінь вилучення виражається у частках від одиниці або у відсотках.

$$R = \frac{n(\mathbf{A}_{орг.})}{n^{\circ}(\mathbf{A}_{водн.})} = \frac{[\mathbf{A}_{орг.}] \cdot V_{орг.}}{[\mathbf{A}_{орг.}] \cdot V_{орг.} + [\mathbf{A}_{водн.}] \cdot V_{водн.}}$$

Навідміну від коефіцієнту розподілу D , ступінь вилучення R , який виражає долю проекстрагованої речовини від загальної її кількості, залежить від співвідношення об'ємів фаз і при одному й тому ж коефіцієнті розподілу при сталому об'ємі водної фази $V_{водн}$ речовина вилучається тим повніше, чим більший об'єм органічної фази $V_{орг}$.

Визаємо ступінь вилучення через коефіцієнт розподілу D для одноразової екстракції:

$$\frac{1}{R} = \frac{[\mathbf{A}_{орг.}] \cdot V_{орг.} + [\mathbf{A}_{водн.}] \cdot V_{водн.}}{[\mathbf{A}_{орг.}] \cdot V_{орг.}} = 1 + \frac{[\mathbf{A}_{водн.}] \cdot V_{водн.}}{[\mathbf{A}_{орг.}] \cdot V_{орг.}}$$

$$= 1 + \frac{1}{D} \cdot \frac{V_{водн.}}{V_{орг.}} = 1 + \frac{\frac{V_{водн.}}{V_{орг.}}}{D}$$

$$\text{Звідси: } R = \frac{D}{D + \frac{V_{водн.}}{V_{орг.}}}$$

$$R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{водн.}}{V_{орг.}}} \cdot 100$$

Звідси можна виразити коефіцієнт розподілу D через ступінь вилучення (%):

$$RD + R \cdot \frac{V_{водн.}}{V_{орг.}} = D \cdot 100$$

$$R \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_{\text{орг.}}} = D \cdot 100 - RD$$

$$R \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_{\text{орг.}}} = D(100 - R)$$

$$D = \frac{R \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_{\text{орг.}}}}{100 - R}$$

$$\text{Або } D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_{\text{орг.}}}$$

При багаторазовій екстракції ступінь вилучення в частках від одиниці (позначимо його як R_m) розраховують за формулою:

$$R_m = 1 - \frac{1}{\left(D \cdot \frac{V_{\text{орг.}}}{V_{\text{водн.}}} + 1\right)^m},$$

де m – кількість послідовних екстракцій.

Якщо $m = 1$, а $V_{\text{орг.}} = V_{\text{водн.}}$, то маємо:

$$R_1 = 1 - \frac{1}{D+1} = \frac{D+1-1}{D+1} = \frac{D}{D+1}$$

Число екстракцій (m), необхідне для досягнення заданого ступеня вилучення, можна знайти за формулою:

$$m = \frac{\lg \frac{c^{\circ}(\mathbf{A})}{[\mathbf{A}]_{\text{водн.}}}}{\lg \left(D \cdot \frac{V_{\text{орг.}}}{V_{\text{водн.}}} + 1\right)},$$

де $c^{\circ}(\mathbf{A})$ – концентрація речовини \mathbf{A} у початковому водному розчині;

$[\mathbf{A}]_m$ – рівноважна концентрація речовини \mathbf{A} у водній фазі після m екстракцій.

Терміни 8–12 є кількісними характеристиками процесу екстракції.

3. Вимоги до екстрагенту та до речовини, що екстрагують

Вимоги до екстрагенту:

1. Екстрагент підбирають таким чином, щоб після струшування з водним розчином краплини органічної фази швидко сполучалися між собою і утворювали окремий шар. Таке швидке розділення можливе при низькій в'язкості екстрагенту і великій відмінності густини органічного розчинника від густини води.

Як важкий розчинник використовують хлороформ ($\rho = 1,49 \text{ г/см}^3$). Типовим легким розчинником є бензен ($\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$) та диетиловий етер ($\rho = 0,71 \text{ г/см}^3$). Трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ має густину ($\rho = 0,98 \text{ г/см}^3$), близьку до густини води, але не дивлячись на це, його часто використовують для екстракції йонів металів у вигляді комплексних сполук. Для кращого розділення фаз його змішують з легким розчинником, наприклад, бенzenом.

2. Екстрагент повинен бути селективним.

3. Екстрагент повинен повністю вилучати речовину, що екстрагують.

4. Екстрагент повинен мати якомога меншу леткість.

5. Екстрагент повинен бути не токсичним.

6. Екстрагент повинен бути доступним.

7. Екстрагент повинен мати низьку вартість.

Вимоги до речовини, що екстрагують:

1. Сполука, яку екстрагують, повинна краще розчинятися в органічних розчинниках, ніж у воді.

2. Йони не екстрагуються із водних розчинів, тому до екстракції необхідно нейтралізувати заряд йона, наприклад, зв'язати йон у комплекс.

3. Бажано мати низький заряд йону, що екстрагують, тому що екстракція речовини з багатозарядними йонами проходить складніше.

4. Бажаним є великий розмір молекули речовини, що екстрагується, оскільки великі молекули при розчиненні їх у воді сильніше порушують структуру води.

5. Бажано, щоб сполука, яку екстрагують, сольватувалася органічним розчинником.

6. В молекулах сполук, що екстрагуються, повинні бути відсутні гідрофільні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ $-\text{SO}_3\text{H}$).

7. Сполука, що екстрагується, повинна бути стійкою в органічній фазі. Наприклад, якщо сполука екстрагується у вигляді комплексу, то комплекс повинен бути стійким.

4. Класифікації процесів екстракції

На даний час немає єдиної класифікації процесів екстракції. Існують класифікації *за способом проведення екстракції, за природою екстрагенту, за типом сполуки, що екстрагується.*

За способом проведення процесу екстракції поділяють таким чином:

1. *Періодична екстракція.* Періодична екстракція проводиться струшуванням двох фаз в ділильній лійці. Водний розчин проби і органічний розчинник старанно перемішують струшуванням власноруч або за допомогою механічного пристрою. Після розділення фаз нижню фазу зливають через кран. Сильне струшування небажане, так як воно може призвести до утворення стійких емульсій, що утруднює розділення двох фаз. Якщо вилучення потрібного компонента неповне, екстракцію повторюють, розділивши фази і додавши до водної фази нову порцію органічного розчинника.

За малих об'ємів розчину проби і органічного розчинника екстракцію проводять у невеликому посуді, наприклад у пробірках з пробками.

Періодична екстракція є найбільш розповсюдженим прийомом в аналітичній практиці, коли коефіцієнт розподілу достатньо великий.

2. *Неперервна екстракція.* При такому способі проведення екстракції одна фаза є нерухомою, а інша переміщується відносно нерухомої фази, наприклад екстрагент неперервно протікає через розчин, що аналізується. Таку екстракцію проводять тоді, коли є системи з достатньо низьким коефіцієнтом розподілу та в системах, що утворюють стійкі емульсії. Дана екстракція відбувається в екстракторах неперервної дії.

Органічний реагент диспергується в водній фазі за допомогою мішалки.

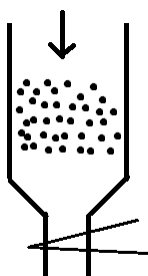
3. Протитечійна екстракція. При такому способі проведення екстракції обидві фази переміщуються одна відносно одної. Даний спосіб потребує наявності складного обладнання. (проводиться в апаратах Крейга).

Послідовність операцій у протитечійному розподілі полягає в тому, що верхня, як правило, органічна фаза переноситься послідовно через серію екстракційних трубок і в кожній з них контактує із свіжими порціями нижньої водної фази до встановлення рівноваги. Таким чином, на кожній стадії проходить розподіл речовин між свіжими порціями обох фаз.

Протитечійну екстракцію застосовують для розділення складних сумішей, а також для виділення малих кількостей компонентів із великих об'ємів вихідного матеріалу. Наприклад, за допомогою пристрою, який складається із 40 екстракційних трубок, був виділений протоген із 4 т яловичої та свинячої печінки. Є і інші способи здійснення протитечійної екстракції.

4. Екстракційна хроматографія. Екстракційна хроматографія відбувається в хроматографічній колонці. Водна фаза, що містить суміш компонентів, які потрібно розділити, нерухомо закріплюється на поверхні твердого інертного носія. Органічний

розчинник – екстрагент пропускається через колонку, тобто ним промиваємо колонку. В результаті багаторазового повторення елементарних актів екстракції,



забезпечується ефективно розділення. Хімізм процесу залишається екстракційним, а техніка виконання – хроматографічна.

Екстракційна хроматографія містить переваги екстракції та хроматографії і є ефективним методом розділення та аналітичного концентрування елементів, що володіють подібними властивостями.

Широкого застосування отримав обернено-фазовий метод (хроматографія в оберненій фазі). На носій наносять екстрагент, а через колонку пропускають водний розчин.

Як носії нерухомої фази використовують речовини, які не набрякають в обраних розчинниках, є стійкими до дії агресивного середовища, та добре утримують водну та неорганічну фази. На носіях не повинні відбуватися ніякі адсорбційні процеси, вони повинні легко регенеруватися і бути доступними. Як носії органічної фази використовують фторопласт-4, силікагель (попередньо гідрофобізований). Як носії водної фази використовують смоли, силікагель, целюлозу.

Екстрагенти, які використовують в екстракційній хроматографії, можуть бути різноманітними.

Найбільш поширеною є класифікація за типом сполуки, що екстрагується. За типом сполуки, що екстрагується, процеси екстракції класифікують так:

1. Екстракція простих сполук з ковалентним зв'язком (екстракція координаційно несольватованих нейтральних сполук).

2. Екстракція внутрішньокомплексних сполук.

3. Екстракція координаційно сольватованих нейтральних комплексних сполук.

4. Екстракція мінеральних кислот.

5. Екстракція комплексних металовмісних кислот.

6. Екстракція координаційно несольватованих солей.

7. Екстракція гетерополісполук.

Перші три типи сполук, що екстрагуються, є неіонізованими. Сполуки 4–7 екстрагуються у вигляді йонних асоціатів. Йонні асоціати утворюються на основі електростатичної взаємодії йонів.

ВИСНОВКИ

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з екстракцією – одним із хімічних методів концентрування, а також перевагами екстракції в порівнянні з іншими хімічними та фізико-хімічними методами концентрування.

ЛЕКЦІЯ 4

Тема навчального заняття: „ЕКСТРАКЦІЯ НЕІОНІЗОВАНИХ СПОЛУК”

Мета навчального заняття:

а) *навчальна*: формувати знання про механізми екстракції сполук різних типів.

б) *виховна*: розкрити можливість екстракції сполук різних типів.

в) *розвивальна*: розвивати уявлення про екстракцію – основний хімічний метод концентрування мікродомішок.

Обладнання: комп’ютер, мультимедійний проектор, матеріали демонстрації (презентація).

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

Базова:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – С. 22–43.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – С. 42–69.
3. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Химия. – 1988. – 256 с.

Допоміжна:

4. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.
5. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986. – С. 41–60.
8. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1968. – 313 с.
9. Золотов Ю. А. Экстракционное концентрирование / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин – Л. : Химия, 1971. – 272 с.
10. Золотов Ю. А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин. – М. : Наука, 1973. 380 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Екстракція неіонізованих сполук може відбуватися за різними типами: у вигляді

координаційно несольватованих нейтральних сполук, внутрішньокмплєкських сполук та координаційно сольватованих нейтральних кмплєкських сполук. Розглянемо перші два типи сполук, що екстрагуються.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„ЕКСТРАКЦІЯ ПРОСТИХ СПОЛУК З КОВАЛЕНТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ. ЕКСТРАКЦІЯ ВНУТРІШНЬОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК”

План:

1. Екстракція простих сполук з ковалентним зв'язком.
2. Екстракція внутрішньокмплєкських сполук (ВКС).
 - 2.1. Органічні реагенти, що використовуються в екстракції ВКС.
 - 2.2. Особливості екстракції внутрішньокмплєкських сполук.
 - 2.3. Основні прийоми, які застосовують для забезпечення умов успішного розділення елементів при екстракції ВКС.
 - 2.4. Екстракція координаційно ненасичених нейтральних внутрішньокмплєкських сполук.
 - 2.5. Утворення заряджених ВКС.

1. Екстракція простих сполук з ковалентним зв'язком

До таких сполук відносяться молекулярні галогеніди I_2 , Br_2 , деякі їх солі з молекулярною ґраткою: меркурій галогеніди ($HgBr_2$, HgI_2), арсен

галогеніди (AsI_3 , AsBr_3), германій галогеніди (GeI_4 , GeBr_4), селен галогеніди (SeI_4 , SeBr_4), станум(IV) йодид (SnI_4), телур(IV) йодид (TeI_4), оксиди RuO_4 , OsO_4 та інші подібні до них сполуки.

Ці сполуки екстрагуються органічними розчинниками будь-якої природи, навіть неполярними, такими як бензен C_6H_6 , тетрахлорометан CCl_4 , що особливо важливо для вибіркової екстракції сполук даного типу.

Дані сполуки добре розчиняються в органічних розчинниках і набагато гірше у воді, тому що для переходу речовини у воду їм необхідно витратити додаткову енергію для розриву водневих зв'язків. При контакті такого розчину з органічним розчинником (неполярним чи малополярним, який практично неструктурований) структура води намагається виштовхнути молекули розчиненої речовини в органічну фазу, тому що такий стан буде відповідати більш низькій енергії в системі. Оскільки вигреш енергії буде тим більшим, чим більші розміри молекул розчиненої речовини, то ступінь екстракції буде тим більшим, чим більший розмір молекул розчиненої речовини. Хімічна взаємодія органічної речовини з водою та з органічним розчинником відсутня, тому цей тип екстракції ще називають ***екстракцією координаційно несольватованих нейтральних сполук***, а механізм такої екстракції – *фізичним розподілом*.

Цей тип екстракції задовільно описується законом розподілу Нернста; під час екстракції досягаються високі значення константи розподілу (коефіцієнта розподілу).

Приклад. Прикладом екстракції сполук даного типу є визначення домішок в арсен(III) хлориді AsCl_3 . Арсен(III) хлорид розчиняють у хлоридній кислоті і екстрагують макрокомпонент (основу) бенzenом. Домішки при цьому залишаються в водній фазі, яку випарюють, а залишок аналізують на графітовому колекторі спектральним методом. Низькі концентрації йодид-іонів можна визначити шляхом окиснення їх до вільного йоду з наступною екстракцією йоду органічними розчинниками (C_6H_6 , CCl_4) та проведенням фотометричного визначення вмісту йоду.

Більш широке застосування цей тип екстракції знайшов при екстракції органічних сполук, що відповідають вимогам до речовин, що екстрагуються, наприклад, під час екстракції жирів (харчова промисловість), а також в нафтохімії під час аналізу пластових вод на вміст органічних кислот. Дуже важливо, щоб речовина, що екстрагується, не мала функціональних груп, які можуть зв'язуватись з водою ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$).

2. Екстракція внутрішньокмплексних сполук

Для визначення йонів металів дуже часто їх зв'язують в нейтральні внутрішньокмплексні сполуки,

які є стійкими і молекули яких мають великі розміри. Такі сполуки погано розчиняються у воді, але набагато краще розчиняються в неполярних органічних розчинниках. Прикладом можуть бути цинк дитизонат, алюміній та магній оксихінолінати.

Одержані комплексні сполуки екстрагуються неполярними і малополярними органічними розчинниками, такими як бензен, тетрахлорометан, трихлорометан (хлороформ) та ін.

2.1. Органічні реагенти, що використовуються в екстракції ВКС

Екстрагент складається з реагенту і органічного розчинника. Як реагенти використовують слабкі органічні кислоти з константою дисоціації меншою за $10^{-3} - 10^{-4}$. Кислотними групами в реагентах можуть бути гідроксильна група $-OH$, карбоксильна група $-COOH$, сульфогрупа $-SO_3H$, сульфгідрильна група $-SH$, первинна аміногрупа $-NH_2$, вторинна аміногрупа $=NH$. Атоми Гідрогену в цих групах можуть заміщуватися на йони металу.

Поряд з кислотною групою в молекулі органічного реагенту повинні також бути інші групи, які виконують роль ліганду для даного катіону металу-комплексоутворювача. Катіон металу заміщує атом Гідрогену в кислотній групі і цей зв'язок прийнято позначати звичайною рисою і називати валентним. Донорні атоми лігандів надають неподілену пару

електронів, яку комплексоутворювач приймає на вільну орбіталь. Внаслідок цього утворюється ковалентний хімічний зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами, який називають зв'язком за донорно-акцепторним типом та позначають стрілкою.*)

Одержана при цьому сполука називається внутрішньокмлексною сполукою (ВКС). При утворенні ВКС відбувається замикання одного чи кількох циклів, що сприяє стійкості комплексу. Цей процес носить назву хелатного ефекту.

Якщо ліганди містять кілька донорних атомів, то з одним йоном комплексоутворювача можуть взаємодіяти два, три і більше число атомів однієї молекули ліганду. Такі ліганди називають *полідентатними*. Таким чином, *дентатністю ліганду називається загальне число координаційних місць, які займає ліганд при утворенні комплексної сполуки*.

Комплексні сполуки, що відносяться до класу хелатів, у тому числі і ВКС, обов'язково утворені полідентатними лігандами. Якщо утворюються комплексні сполуки з неорганічними лігандами, то замикання циклів не відбувається. Такі сполуки не можна назвати ні ВКС, ні хелатами, а просто

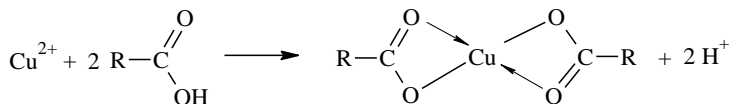
*) З точки зору теорії кислот і основ Льюїса цю взаємодію називають кислотно-основною, причому *кислотою* буде органічний реагент, який надає неподілену пару електронів, а *основою* – комплексоутворювач, який приймає цю пару електронів на вільну орбіталь.

комплексними сполуками. Молекули неорганічних сполук (NH_3 , H_2O та ін.), які утворюють комплекси з йонами металів ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та ін.), є монодентатними лігандами.

Таким чином *внутрішньокмплесними сполуками називаються циклічні комплексні сполуки йонів металу з органічними реагентами, в яких реагент пов'язаний з йоном металу хоча б двома зв'язками і при утворенні яких витісняється хоча б один гідроген-іон із кислотної групи*. Донорними атомами органічних лігандів частіше за все виступають атоми Оксигену, Сульфуру, Нітрогену, рідше Арсену, Фосфору та ін.

Прикладами реагентів, які можуть утворювати ВКС, є 8-оксихінолін, дитизон, диметилглюксим, α -нітросо- β -нафтол, піридилазанафтол; в техніці широко застосовуються карбонові кислоти. Вперше екстракцію у вигляді ВКС проводили за допомогою дитизону.

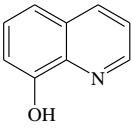
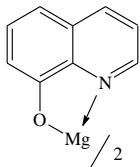
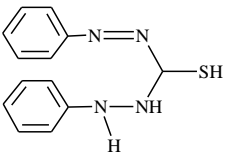
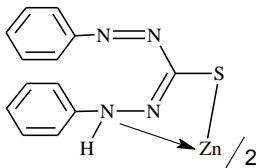
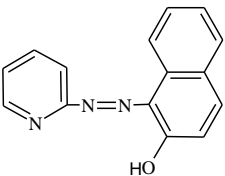
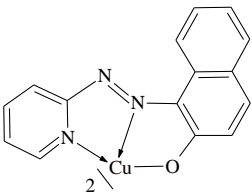
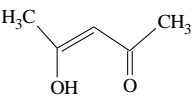
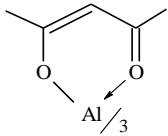
Взаємодію йону металу з карбоноювою кислотою в найпростішому випадку можна записати таким чином:



Деякі органічні реагенти, що використовуються в екстракції ВКС, наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Деякі органічні реагенти, що використовуються в екстракції ВКС, та утворені при цьому ВКС

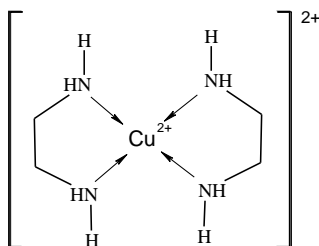
Назва реагенту	Формула реагенту	Приклад ВКС
8-окси-хінолін		
Дитизон		
Піридил-азанафтол		
Ацетил-ацетон		

Утворені ВКС можуть бути координаційно насичені чи координаційно ненасичені лігандом (органічним реагентом). У координаційно ненасичених ВКС комплексоутворювач здатен приєднувати інші

нейтральні ліганди (наприклад, молекули води) і такі сполуки вже погано екстрагуються неполярними органічними розчинниками.

Необхідно розрізнити поняття *хелати* і *внутрішньокмплесні сполуки*. *Хелати* (циклічні комплексні сполуки) – ширший клас, в який входять як ВКС, так і інші циклiчні комплексні сполуки йонiв металiв з органічним реагентом, при утворенні яких гiдроген-іони не витісняються.

Наприклад, циклiчна комплексна сполука Cu(II)-іонiв з етилендіамiном вiдноситься до хелатiв, але не є ВКС:

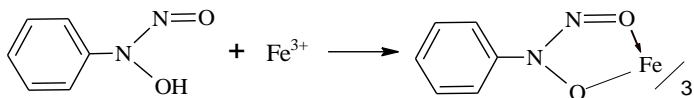


При утворенні такої сполуки заряд Cu^{2+} -іону не нейтралізується і утворюються зв'язки лише за донорно-акцепторним типом.

2.2. Особливості екстракції внутрішньокмплесних сполук

1. Частіше за все у вигляді ВКС екстрагують мікрокомпоненти, оскільки розчинність ВКС в органічних розчинниках недостатньо велика, але іноді

екстрагують і макрокомпоненти, наприклад Fe(III)-іони купферонатом:



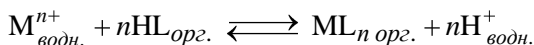
2. Багато утворених ВКС є забарвленими, що дозволяє проводити фотометричне визначення їх в екстракті. Екстракт можна також полярографувати або визначати методом полуменевої фотометрії.

3. При екстракції ВКС досягаються високі коефіцієнти розподілу, хоча розчинність ВКС в органічних розчинниках не така висока, але більша за їх розчинність у воді.

4. Майже всі органічні реагенти, що використовуються в екстракції ВКС, не вибірккові, тобто в органічну фазу можуть екстрагуватися відразу кілька йонів металів у вигляді ВКС. Це є сприятливим для групового концентрування йонів металів, однак є несприятливим для індивідуального концентрування. Тому вибір умов проведення екстракції є дуже важливим. Для вибіркової екстракції необхідна достатня різниця в коефіцієнтах розподілу йонів металів, які екстрагують.

5. Залежність коефіцієнту розподілу йону металу між двома фазами, що не змішуються, від рН водного розчину.

Екстракцію йонів металу у вигляді внутрішньокмлексних сполук можна описати рівнянням:



Застосовуючи закон дії мас до оборотного процесу екстракції внутрішньокомплексних сполук, отримуємо константу екстракції (K_{ex}).

$$K_{ex} = \frac{[ML_{n\text{ орг.}}] \cdot [H_{водн.}^{+}]^n}{[M_{водн.}^{n+}] \cdot [HL_{орг.}]^n},$$

де n - заряд йону металу.

Коефіцієнт розподілу при екстракції внутрішньокомплексних сполук можна записати так:

$$D = \frac{[ML_{n\text{ орг.}}]}{[M_{водн.}^{n+}]}$$

Встановимо взаємозв'язок між константою екстракції і коефіцієнтом розподілу

$$K_{ex} = \frac{D \cdot [H_{водн.}^{+}]^n}{[HL_{орг.}]^n}$$

Звідси можна коефіцієнт розподілу виразити через константу екстракції:

$$D = \frac{K_{ex} \cdot [HL_{орг.}]^n}{[H_{водн.}^{+}]^n}$$

З цієї формули видно, що при екстракції ВКС коефіцієнт розподілу йону металу між двома фазами, що не змішуються, тим більше, чим менша концентрація йонів Гідрогену (чим вище рН водного розчину). *Збільшення рН на одиницю (зменшення концентрації йонів Гідрогену в 10 раз) збільшує*

коефіцієнт розподілу в 10 раз – для однозарядних йонів, в 100 раз – для двозарядних йонів і в 1000 раз – для тризарядних йонів.

2.3. Основні прийоми, які застосовують для забезпечення умов успішного розділення елементів при екстракції ВКС

Майже всі реагенти, що утворюють ВКС, не вибіркові, в органічну фазу у вигляді ВКС можуть екстрагуватися одночасно декілька йонів металів. Не дивлячись на те, що дана обставина часто є сприятливою, наприклад, при груповому концентруванні з наступним спектральним визначенням, часто необхідно розділяти йони металів, що екстрагують, тому вибір умов екстракції має велике значення. Визначаючим фактором при розділенні є різниця в коефіцієнтах розподілу йонів металів, що екстрагують. Основними прийомами, які застосовують для забезпечення умов успішного розділення елементів при екстракції ВКС є:

- 1) зміна рН водного розчину;
- 2) маскування;
- 3) зміна валентного стану елемента;
- 4) правильний вибір органічного розчинника;
- 5) використання кінетичних факторів (тобто різниця в швидкості екстракції різних ВКС);
- 6) реекстракція;
- 7) використання обмінних екстракційних реакцій;

8) варіювання концентрації реагента і т. д.

1. *Зміна рН водного розчину.* Cu, Zn, Pb і Ni можна роздільно екстрагувати у вигляді дитизонатів, змінюючи рН процесу екстракції:

Дитизонат	рН екстракції
Cu	2,5–2,8
Zn	4,5–5,0
Pb і Ni	8,0

2. *Маскування.* Маскування – зв'язування заважаючих елементів в стійкі, розчинні у воді комплекси, що не екстрагуються. До маскуючих реагентів відносять ціаніди, тіосульфати, тартрати, ЕДТА.

Приклад 1. При екстракції Ніобію та Урану у вигляді диетилдитіокарбаматів перехід Цирконію у органічну фазу попереджували додаванням саліцилової кислоти.

Приклад 2. В присутності ЕДТА і ціаніду при рН = 4–6 з дитизоном екстрагуються лише аргентум-іони, інші йони залишаються у розчині.

Варто відмітити, що в присутності маскуючих речовин рН оптимальної екстракції може змінюватись.

Дитизонати	рН повної екстракції	В присутності тартрату
Bi ³⁺	2	6
Zn ²⁺	4.5–5.0	8.0–8.5
Fe ³⁺	2.8	Не екстрагується

3. *Зміна валентного стану елемента* дозволяє проводити вибіркове розділення і концентрування.

Приклад 1. Тl(III) екстрагується у вигляді 8-оксихінолінату хлороформом при $\text{pH} = 5$, а Тl(II) – не екстрагується. Така різниця в екстракції дозволяє вибірково екстрагувати Талій наступним чином. Із досліджуваного розчину при $\text{pH} = 5$ екстрагують хлороформом талій(III), одночасно з ним вилучаються і багато інших елементів. Потім екстракт промивають водним розчином натрій сульфїту, Талій при цьому відновлюється до одновалентного і реекстрагується у водну фазу, а всі інші елементи, що екстрагувалися разом з талієм(III), залишаються в органічному шарі.

Приклад 2. Со(III) екстрагується у вигляді ацетилацетонату, а Со(II) не екстрагується. Даний факт використовують для відділення Co^{2+} від ряду елементів, ацетилацетонати яких добре екстрагуються, наприклад, від Fe(III). Після екстракції таких елементів Со(II) можна перевести в Со(III) і екстрагувати його у вигляді ацетилацетонату.

Приклад 3. Sb(III) і As(III) можна відділити від інших елементів, що екстрагуються у вигляді ДДТК, використовуючи той факт, що Sb(III) і As(III) екстрагуються у вигляді ДДТК, Sb(V) і As(V) не екстрагуються.

4. *Використання кінетичних факторів для розділення при екстракції ВКС.* У ряді випадків відмінність у швидкості утворення і в швидкості

екстракції різних ВКС настільки велика, що її можна використовувати для розділення елементів. В ряді факторів, що впливають на вибірковість розділення ВКС (вибір реагента, рН, маскування і ін.), швидкість екстракції не має вирішального значення, однак деякі приклади використання цього фактору відомі.

Кінетично інертні комплекси утворюють елементи платинової групи, Cr(III), а також деякі інші йони.

Приклад. Досить мала швидкість екстракції ацетилацетонату хрому при низьких значеннях рН може бути використана для відділення від нього Fe, Cu, Mo і Al.

5. Реекстракція. Реекстракція – потенціально ефективний спосіб для покращення умов успішного розділення ВКС, однак використовується поки що в недостатній мірі.

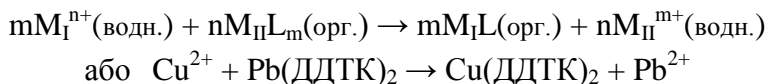
Реекстракція в цілях підвищення ефективності розділення може бути здійснена двома шляхами:

1) Реекстракція може бути здійснена шляхом промивання екстракту водною фазою попереднього складу, що не містить елементів, які розділяють. Такий спосіб застосовується для більш повного розділення елементів, коефіцієнти розподілу (D) яких істотно відрізняються. Таке промивання застосовують зазвичай для відділення малих кількостей інших елементів в екстракті, тобто для очищення екстракту.

2) Реекстракція може бути здійснена водним розчином іншого складу, ніж розчину, із якого проводилася екстракція. Даний прийом використовують для розділення елементів, що містяться в відповідних кількостях, а також для відділення малих кількостей, якщо коефіцієнти розподілу елементів в умовах, в яких проводилась екстракція, недостатньо сильно відрізняються.

Приклад. При рН = 4–11 хлороформом екстрагуються диетилдитіокарбамати Pb, Zn, Fe, Cu і інших елементів. Якщо взяти як реекстрагент 0,4 М розчин HCl, у водну фазу перейде Цинк, якщо потім взяти 4 М розчин HCl, у водну фазу перейде Плюмбум, а Ферум та Купрум залишаться в органічній фазі.

б. Обмінні реакції. Істотне збільшення вибіркової може бути досягнуто шляхом використання обмінних екстракційних реакцій. У цьому випадку як екстрагент застосовують органічний розчинник з добавкою ВКС іншого елементу ($M_{II}L_m(\text{орг.})$), розчиненого в органічному розчиннику. При перемішуванні фаз елемент, що екстрагують (M_I), присутній у водному розчині, витісняє елемент M_{II} і переходить в органічну фазу. Елемент M_{II} , що був витіснений, опиняється у водній фазі, що схематично можна зобразити наступним чином:

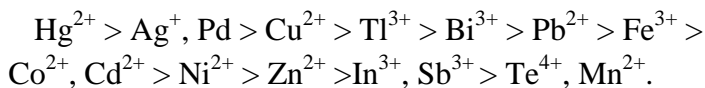


Така реакція обміну проходить не з усіма йонами, а лише з тими, які здатні витіснити йони металів із взятого ВКС.

Обмінні реакції широко використовуються при роботі з диетилдитіокарбаматами (ДДТК).

Приклад. Для визначення вмісту Купруму використовують розчин NaДДТК в хлороформі (в цитратному середовищі). Сам Na ДДТК в цитратному середовищі безбарвний, а CuДДТК – жовто-коричневого кольору, що дозволяє безпосередньо його фотометрувати. Однак при використанні NaДДТК у вигляді ВКС хлороформом вилучається досить значне число елементів Hg(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV), Os(IV), Pd(II), Sb(III), Te(IV), Tl(III) і Bi(III). Застосування PbДДТК як готового ВКС, який також безбарвний в цитратному середовищі, дозволяє зменшити число елементів, що екстрагуються. Значний вплив на визначення вмісту Купруму має лише Hg(II), Ag(I), Tl(III) і Bi(III).

Здатність йонів металів вступати у реакцію обміну можна оцінити за положенням елемента в емпірично знайденому обмінному ряді для певних умов: ВКС, органічний розчинник, рН. Прикладом такого ряду може служити ряд, в якому розташовуються йони металів при екстракції у вигляді диетилдитіокарбаматів із розчинів з рН = 8,5–11:



Кожний йон, що стоїть лівіше, витісняє із ВКС йон, що стоїть правіше. Такі обмінні ряди відомі також для дитизонатів, 8-меркаптохінолінатів, оксихінолінатів.

7. Вибір органічного розчинника. В деяких випадках розділення елементів може бути досягнуто в результаті вдалого вибору органічного розчинника.

Приклад 1. Диетилдитіокарбамат уранілу на відміну від диетилдитіокарбаматів багатьох інших елементів не екстрагується тетрахлорометаном (CCl_4), а хлороформ не володіє такою диференціюючою дією.

Приклад 2. Екстракцією тетрахлорометаном можна відділити оксихінолінати Феруму і Молібдену від оксихінолінату Вольфраму, в той час як при використанні хлороформу це неможливо.

2.4. Екстракція координаційно-ненасичених нейтральних внутрішньокмплесних сполук

Нейтральні ВКС можуть бути координаційно ненасиченими та координаційно насиченими. Розглянемо найбільш простий та найбільш важливий випадок – утворення незаряджених (нейтральних) координаційно насичених ВКС з полідентатними реагентами.

Дентатністю реагента називають загальне число функціональних груп молекули реагента

(однакових або різних), що беруть участь в утворенні комплексної сполуки.

При утворенні нейтральних ВКС зазвичай вичерпується здатність центрального йона утворювати валентні зв'язки, але можливість утворювати координаційні зв'язки з реагентами в ряді випадків використовується неповністю. Це приводить до утворення гідратованих ВКС (молекули води входять в координаційну сферу).

Якщо $2n = k$. ч. (де n – заряд катіона металу), то утворюється координаційно насичена ВКС, у якій немає вільних координаційних місць, і така ВКС не містить координаційно гідратовану воду. Якщо $2n < k$. ч., то утворюються нейтральні комплекси, що мають вільні координаційні місця, які займають молекули води. Такі гідратовані ВКС умовно називають „координаційно ненасиченими”.

Приклад 1. Алюміній оксихінолінат
 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$. К.ч.(Al) = 6, $2n = 6$. Утворюється координаційно насичена ВКС.

Приклад 2. Магній оксихінолінат
 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$. К.ч.(Mg) = 6, $2n = 4$, $2n < 6$. Утворюється координаційно ненасичений комплекс – стійкий дигідрат $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 3. Ацетилацетонат кобальту(II).
К.ч. (Co(II)) = 6, $2n = 4$, $2n < 6$. Утворюється координаційно ненасичений комплекс.

Якщо в склад ВКС входять молекули води, то такі ВКС не екстрагуються неполярними розчинниками, вони екстрагуються лише розчинниками з великою сольватаційною здатністю, які можуть блокувати молекули води (рис. 4.1), або заміщувати їх (рис. 4.2). До таких розчинників відносяться перш за все кисневмісні органічні розчинники, наприклад, спирти, етери, кетони, які здатні витіснити воду або утворювати з нею міцні водневі зв'язки (блокувати).

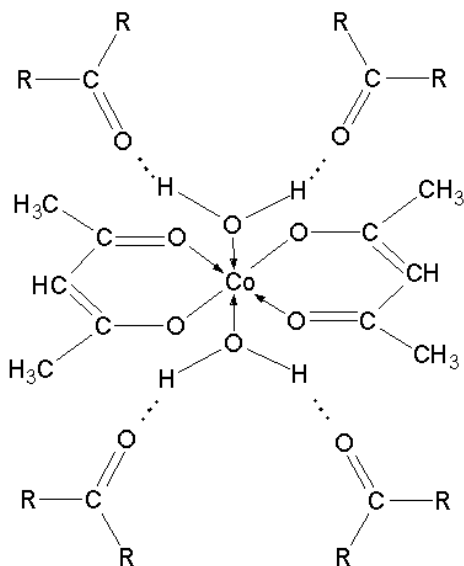


Рис. 4.1. Блокування гідратної води молекулами органічного розчинника.

Для екстракції координаційно ненасичених ВКС не обов'язково застосовувати індивідуальні активні розчинники (тобто використовувати 100% активні

розчинники); часто екстракція гідратованих ВКС може бути успішно проведена і при використанні добавок активних розчинників до неактивних. Наприклад, у випадку екстракції Кальцію оксихіноліном до неактивного розчинника хлороформу додають кисневмісний розчинник трибутилфосфат.

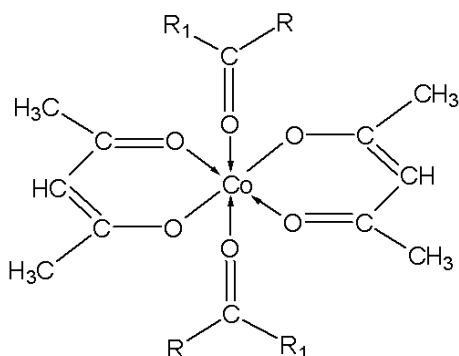


Рис. 4.2. Заміщення гідратної води молекулами органічного розчинника.

Екстракція координаційно-ненасичених ВКС суттєво залежить від природи органічного розчинника, що відкриває можливість для екстракційного розділення координаційно ненасичених і координаційно насичених ВКС.

2.5. Утворення заряджених ВКС

Раніше ми розглядали екстракцію нейтральних ВКС. Вони добре екстрагуються. Ускладнення, що нерідко виникали при екстракції гідратованих ВКС, усуваються шляхом використання активних

кисневмісних розчинників або їх добавок до неактивних.

Однак часто утворюються не нейтральні ВКС, а заряджені: катіонні або аніонні ВКС.

Головна причина утворення аніонних ВКС у тому, що органічний реагент містить декілька кислотних груп, які можуть дисоціювати, але в комплексах знаходяться в незв'язаному стані. Тому ВКС буде нести негативний заряд і добре розчинятися у воді. Негативний заряд має, наприклад, берилій саліцилат (Sal) складу $[\text{Be}(\text{Sal})_2]^{2-}$. Катіонні ВКС утворюються, якщо заряд катіону металу в комплексі не нейтралізований, наприклад $[\text{SnOx}_2]^{2+}$, де Oх – оксихінолін.

Заряджені комплекси добре розчинні у воді і екстрагуються набагато гірше. Це відкриває можливості для розділення елементів, але при цьому потрібно знати умови утворення заряджених ВКС і умови їх екстракції. Заряджені ВКС екстрагуються за типом йонних асоціатів, тому доцільно розглядати їх екстракцію при розгляді екстракції йонних асоціатів.

ВИСНОВКИ

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з екстракцією неіонізованих сполук у вигляді координаційно несольватованих нейтральних сполук, і внутрішньоконкомплексних сполук. Екстракція таких типів неіонізованих сполук широко використовується при концентруванні мікрокомпонентів.

ЛЕКЦІЯ 5

Тема навчального заняття:

„ЕКСТРАКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНО СОЛЬВАТОВАНИХ НЕЙТРАЛЬНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. ЕКСТРАКЦІЯ ЙОННИХ АСОЦІАТИВ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про механізми екстракції сполук різних типів.

б) виховна: розкрити можливість екстракції сполук у вигляді різних йонних асоціатів.

в) розвивальна: розвивати уявлення про екстракцію – основний хімічний метод концентрування мікродомішок.

Обладнання: таблиці, схеми, комп'ютер, мультимедійний проектор, матеріали демонстрації (презентація).

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

Базова:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – С. 22–43.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – С. 42–69.

Допоміжна:

3. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.
4. 8. Золотов Ю. А. Экстракционное концентрирование / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин – Л. : Химия, 1971. – 272 с.
5. Золотов Ю. А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа , Л. К. Чучалин. – М. : Наука, 1973. – 380 с.
6. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– С. 41–60.
7. Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 82 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Екстракція неіонізованих сполук може відбуватися за різними типами: у вигляді координаційно несольватованих нейтральних сполук, внутрішньокмплєксних сполук та координаційно сольватованих нейтральних кмплєксних сполук. Розглянемо екстракцію останнього типу неіонізованих сполук – координаційно сольватованих нейтральних кмплєксних сполук.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„ЕКСТРАКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНО СОЛЬВАТОВАНИХ НЕЙТРАЛЬНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. ЕКСТРАКЦІЯ ЙОННИХ АСОЦІАТИВ”

План:

1. Екстракція координаційно-сольватованих нейтральних комплексних сполук.
 - 1.1. Органічні екстрагенти, що містять Оксиген.
 - 1.2. Органічні екстрагенти, що містять Фосфор.
 - 1.3. Органічні екстрагенти, що містять Сульфур.
2. Екстракція йонних асоціатів.
 - 2.1. Екстракція мінеральних кислот.
 - 2.2. Екстракція комплексних металокислот.
 - 2.3. Екстракція координаційно несольватованих солей (екстракція несольватованих йонних асоціатів).
 - 2.4. Екстракція гетерополісполук.
3. Сили, які діють між молекулами речовини, що екстрагується, і екстрагенту.

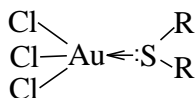
1. Екстракція координаційно сольватованих нейтральних комплексних сполук

Координаційно-сольватовані нейтральні комплексні сполуки – це змішані нейтральні комплексні сполуки, які містять у внутрішній сфері йон металу, що екстрагується, неорганічний аніон як ліганд і молекули нейтрального органічного розчинника (екстрагента).

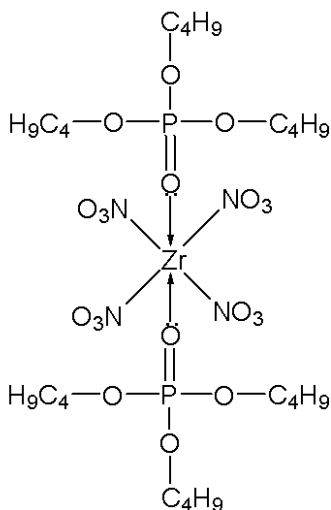
Наприклад:

$[\text{UO}_2\text{Br}_2(\text{ТБФО})_2]$, де ТБФО – трибутилфосфіноксид ;

$[\text{AuCl}_3\text{S}]$, де S – органічний екстрагент, що містить Сульфур:



$[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2]$, де ТБФ – трибутилфосфат):



Йон металу виконує роль акцептора електронів, а екстрагент – донора електронів. Механізм екстракції таких сполук прийнято називати сольватним. Змішані комплекси утворюються тільки за присутності високоактивних розчинників. Інертні органічні розчинники такі комплекси не утворюють і не

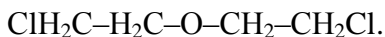
екстрагують їх. У ролі нейтральних високоактивних екстрагентів використовують Оксиген-, Сульфур- та Фосфоровмісні екстрагенти.

1.1. Органічні екстрагенти, що містять Оксиген

Тривалий час основними оксигеновмісними екстрагентами були етери, наприклад диетиловий етер $(C_2H_5)_2O$:

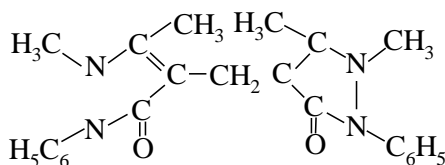


Так як даний етер легко горить, леткий, то в наш час його мало використовують. Із етерів використовують дихлордиетиловий ефір (ДХДЕЕ):



Альдегіди в екстракції майже не використовують, бо вони є нестійкими. Виключенням є фурфурол, який стійкий та доступний.

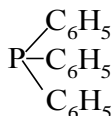
Перспективними оксигеновмісними сполуками є краун-ефіри, диантипірилметан (ДАПМ):



Диантипірилметан

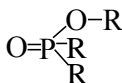
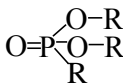
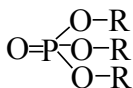
1.2. Органічні екстрагенти, що містять Фосфор

До цієї групи відносяться екстрагенти, що мають фосфорильну групу >P=O і фосфіни (наприклад трифенілфосфін (ТФФ)):



Трифенілфосфін – екстрагент для йонів Аргентуму і Меркурію. Інші фосфіни мало використовують, адже вони мають здатність до гідролізу.

Фосфорилвмісні екстрагенти стійкі і доступні, екстраговані ними сполуки мають високий коефіцієнт розподілу. Синтезовано і вивчено багато фосфорилвмісних екстрагентів. Можна створити цілий ряд фосфорилвмісних екстрагентів:



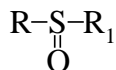
фосфати фосфонати фосфінати фосфіноксиди
(R – вуглеводневий радикал).

1.3. Органічні екстрагенти, що містять Сульфур

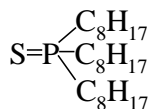
1. Органічним сульфідам R-S-R_1 притаманна висока вибірковість. Із хлоридно-кислих розчинів екстрагують Меркурій, Аргентум, Паладій, Аурум, Платину. Коефіцієнти розподілу не високі. Органічні

сульфіди – відходи нафтопереробки, тому є досить дешевими екстрагентами для масового використання.

2. Сульфооксиди:



3. Тіоаналоги фосфорилвмісних екстрагентів. Наприклад триоктилфосфінсульфід (ТОФС):



4. Органічні похідні тіосечовини. Наприклад $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}$.

5. Тіокарбамати.

Вибір органічного екстрагенту – складна операція. Не завжди потрібні високі коефіцієнти розподілу елементу, який екстрагують, оскільки при цьому збільшується екстракція небажаних елементів і виникають труднощі при реекстракції. У вигляді координаційно сольватованих нейтральних комплексів екстрагується багато йонів металів.

2. Екстракція йонних асоціатів

У попередніх випадках ми розглядали екстракцію нейтральних сполук. Більша частина сполук екстрагується у вигляді йонних асоціатів, які утворюються при асоціації протилежно заряджених йонів в йонні пари або об'єднання більш високого

порядку. Сили притягання в йонному асоціаті мають електростатичну природу.

У вигляді йонних асоціатів екстрагуються мінеральні кислоти, комплексні металоокислоти, координаційно несольватовані солі та гетерополісполуки.

2.1. Екстракція мінеральних кислот

Найчастіше екстрагують хлоридну, бромідну, йодидну, нітратну, хлоратну та сульфатну кислоти. Дані сполуки екстрагують полярними розчинниками з високою основністю. Такими розчинниками можуть бути оксигеновмісні розчинники (етери, естери, кетони, спирти завдяки атому Оксигену, який здатний до донорно-акцепторної взаємодії), а також аміни (завдяки атому Нітрогену). Кислоти екстрагуються у вигляді сольватованих йонних асоціатів. Як правило, при цьому координується ще декілька молекул води (рис. 5.1).

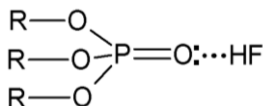


Рис. 5.1. Приклади сольватованих йонних асоціатів мінеральних кислот (Am – молекула аміну; S – сульфуровмісний органічний екстрагент; R – (C₈H₁₇) – октил).

2.2. Екстракція комплексних металоокислот

У вигляді комплексних металоокислот отримують елементи, що здатні утворювати негативно заряджені

комплексні йони в розчинах галогенідних та псевдогалогенідних кислот. Наприклад: $\text{H}[\text{FeCl}_4]$, $\text{H}[\text{SbCl}_6]$.

Із фторидних розчинів екстрагують тантал(V) та ніобій(V), із хлоридних – ферум(III), аурум(III), стибій(V), галій(III), із бромідних – аурум(III), цинк(III), із йодидних – кобальт(II), цинк(III), бісмут(III), кадмій(II), із ціанідних – аурум(I), із тіоціанатних – молібден(V), ферум(III), кобальт(II), із нітратних – уран(VI), торій(IV) та рідкоземельні елементи.

Для утворення комплексних металоокислот необхідна велика кількість мінеральної кислоти, яка також екстрагується в органічну фазу. Фторидні середовища використовують рідко, адже це середовище є дуже агресивним. Як екстрагенти комплексних металоокислот використовують високоактивні оксигеновмісні розчинники (диетиловий ефір, метилізобутилкетон, ТБФ та ін.) та високомолекулярні аміни (RNH_2 , R_2NH , R_3N). Інертні розчинники (CCl_4 , C_6H_6) металокомплексні сполуки не екстрагують.

Механізм екстракції комплексних металоокислот довгий час викликав суперечки, що говорить про важливість сполук, що екстрагуються за даним типом. У даний час розроблений гідратосольватний механізм екстракції комплексних металоокислот (Ю. О. Золотов, І. П. Алімарін).

Згідно даного механізму:

– комплексні металоокислоти, а також мінеральні кислоти екстрагуються у вигляді сольватованих йонних асоціатів, наприклад: $[H(H_2O)_n m(Solv)]^{1+} [FeCl_4]^{1-}$:

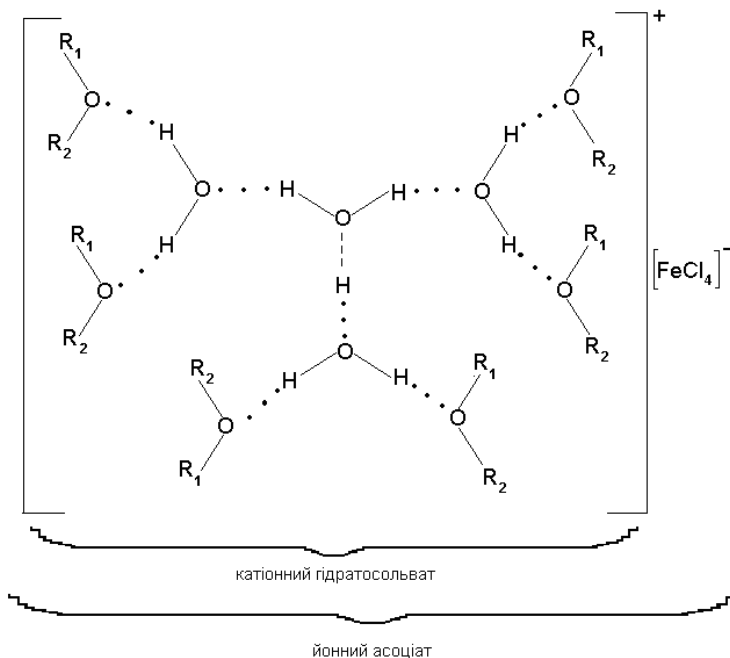


Рис. 5.2. Йонний асоціат комплексної металоокислоти $H[FeCl_4]$ у вигляді гідратосольвату.

– молекули води та екстрагенту взаємодіють із комплексною металоокислотою і утворюють катіонний гідратосольват: $[H(H_2O)_n m(Solv)]^{1+}$;

– ядро катіонних гідратосольватів є гідратований гідроген-іон (H_3O^+) – йон гідроксонію;

– йон гідроксонію спочатку гідратується, а потім сольватується;

– число гідратованих (n) та сольватованих (m) молекул (груп) не є постійним. Воно залежить від природи та концентрації органічного розчинника, тому необхідно завжди зазначати умови, у яких визначені гідратні та сольватні числа.

У високоактивному розчиннику втрата води посилюється. Може настати така ситуація, коли молекули води повністю витіснені і гідратосольват переходить у сольват.

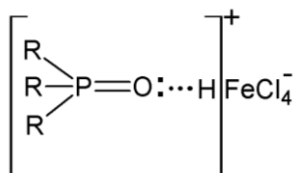


Рис. 5.3. Сольватований йонний асоціат комплексної металокислоти $\text{H}[\text{FeCl}_4]$.

Такий тип екстракції знайшов застосування при аналізі сполук Феруму, Галію, Стибію, Ніобію та інших елементів.

2.3. Екстракція координаційно несольватованих солей (екстракція несольватованих йонних асоціатів)

Посилити екстракцію заряджених комплексних йонів можна введенням високомолекулярного органічного йона, який утворює йонний асоціат з зарядженим комплексом йону металу. Таким чином

можна екстрагувати комплексні металовмісні аніони $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{GaCl}_4]^-$, $[\text{InBr}_4]^-$ та ін.. Наприклад, аніон $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ утворює йонний асоціат з катіоном тетрабутиламонію $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, що дозволяє проводити екстракцію стануму(IV) метилізобутилкетонем при більш низьких концентраціях кислоти (HCl), ніж під час утворення йонної пари при екстракції комплексної металокислоти H_2SnCl_6 (рис. 5.4).

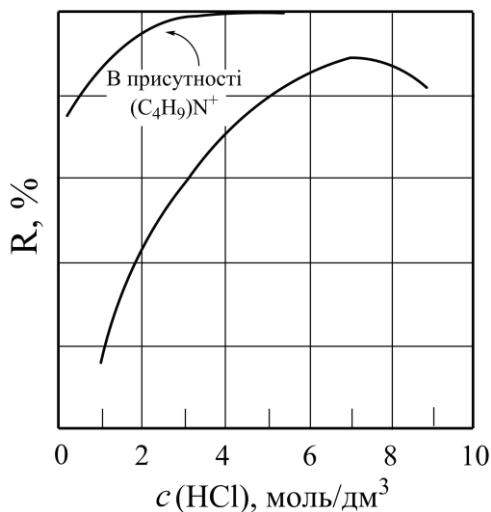


Рис. 5.4. Вплив тетрабутиламонію $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ на екстракцію стануму(IV) метилізобутилкетонем з водних розчинів HCl

Використання третинних амінів та четвертинних амонієвих основ з великою молекулярною масою (200–600 г/моль) дозволяє екстрагувати ферум(III), станум(IV) та деякі інші йони металів з їх хлоридноокислих розчинів такими розчинниками як

толуен, аліфатичні вуглеводні (за інших умов вони не екстрагують асоціати йонів металів).

Найбільший інтерес для наступного фотометричного визначення становить використання для екстракції катіонів основних органічних барвників: метилового фіолетового, малахітового зеленого, родаміну.

Високомолекулярні однозарядні неорганічні оксигеновмісні йони ReO_4^- – перренати, MnO_4^- – перманганати, ClO_4^- – перхлорати, IO_4^- – періодати добре екстрагуються з високомолекулярними органічними катіонами: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ – тетрафеніл-арсоній, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ – тетрафенілфосфоній та іншими подібними катіонами. Таки йонні асоціати екстрагуються у вигляді R^+An^- , наприклад $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{ClO}_4^-$.

Таким же чином можна екстрагувати катіони, застосовуючи високомолекулярні органічні аніони, наприклад, тетрафенілборат $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$. У ряді випадків можна екстрагувати „голі” йони, наприклад, Cs^+ , Rb^+ з тетрафенілборатом. Для екстракції K^+ , Cs^+ , Rb^+ використовують як аніони дипікриламін. Розчинник – нітробензен, нітрометан. Зараз інтенсивно вивчають органічні сполуки – краунетери. Краунетери також здатні утворювати з йонами лужних металів сполуки, які екстрагуються як йонні асоціати.

2.4. Екстракція гетерополісполук

Гетерополісполуки – комплексні сполуки аніонного типу, аніон яких містить як ліганди аніони неорганічних ізополікислот^{*}: молібденову, вольфрамову, рідше ванадієву та ніобієву кислоти. Наприклад: $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ – силіційвольфрамова кислота, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ – фосфорномолібденова кислота. У ролі центрального гетероатома можуть виступати атоми P(V), Si(IV), Te(VI), Mn(VII), Cr(III), Se(III) і т.д., а в ролі лігандів – аніони ізополікислот: WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$ та ін. Будова гетерополісполук до кінця не встановлена; часто вона виражається у вигляді оксидів, причому на молекулу одного з них приходиться декілька молекул іншого. Наприклад: $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot nH_2O$ – фосфорномолібденова кислота.

У вигляді гетерополісполук можна визначати елементи Mo, W, V, Si, As, P.

Характерною властивістю гетерополісполук є їх розчинність в органічних розчинниках. Таким чином, переводячи деякі елементи в гетерополісполуки і екстрагуючи їх відповідними розчинниками, можна успішно розділяти і концентрувати елементи.

^{*} Ізополікислоти містять місткові зв'язки M–O–M, де M – Mo(VI), W(VI), V(V), Nb(V) та ін.

Як розчинники при екстракції гетерополісполук використовують естери, кетони, альдегіди – оксигеновмісні органічні розчинники. Будова гетерополісполук відкрита, тому вони здатні приєднувати велику кількість молекул води і для того, щоб така сполука екстрагувалася, потрібен оксигеновмісний розчинник.

Інертні розчинники: трихлорометан (хлороформ), бензен, толуен, тетрахлорметан гетерополісполуки не екстрагують.

3. Сили, що діють між молекулами екстрагенту і речовини, яка екстрагується

Екстракція являє собою розподіл, тобто одночасне і взаємопов'язане розчинення речовини в двох дотичних рідких фазах. Майже завжди розчинення і екстракція обумовлені одними й тими ж причинами. Д. І. Менделєєв більш ніж 100 років тому довів, що при розчиненні утворюються нестійкі сполуки розчиненої речовини з розчинником. Розчинення і екстракція – це процеси, у яких найбільш помітно проявляється дія міжмолекулярних сил.

Причини, які зумовлюють розчинення або перехід речовини з одного розчинника в інший, можуть бути різними. Рівновага між фазами досягається в результаті впливу ряду факторів, які діють між молекулами речовини, що екстрагується, і екстрагента.

Одним із таких факторів є взаємодія за рахунок *Ван-дер-Ваальсових сил*, які спостерігаються між незарядженими молекулами (фізичний механізм екстракції). Розрізняють три складових цієї взаємодії: *орієнтаційна* (диполь-дипольна), *індукційна* і *дисперсійна* взаємодія. Сили Ван-дер-Ваальса завжди характеризуються як слабкі (0,5–1 кДж/моль). Вони універсальні, проявляються у всіх реальних системах і не мають напрямленості. Процеси, обумовлені такими силами, не приводять до утворення сольватів певного складу (має місце так звана неспецифічна сольватація). Ці сили не можуть конкурувати з водневими зв'язками. Зрозуміло, що константи розподілу, обумовленого дією Ван-дер-Ваальсових сил, значно менші в порівнянні з константами розподілу даної речовини між іншими розчинниками і водою (дія водневих зв'язків).

Іншим типом міжмолекулярної взаємодії є сольватація молекули речовини, що екстрагується, однією або кількома молекулами екстрагенту з утворенням сольвату певного складу (специфічна сольватація). Сольватація проходить внаслідок *донорно-акцепторної взаємодії* (утворення π -комплексів) або під впливом *міжмолекулярних водневих зв'язків*. Ці взаємодії відрізняються вираженою спрямованістю.

π -Комплекси утворюються в результаті зміщення електронів π -орбіталі в молекулі донора до молекули акцептора. Донорами можуть виступати ароматичні

сполуки, акцепторами – полінітросполуки, аміни, кислоти та ін.

Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає за наявності двох функціональних груп: одна група містить атоми – донори протонів ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$), інша група має атоми – акцептори протонів (Нітроген в амінах, Оксиген в етерах, естерах, спиртах, у складі карбонільної групи, а також атоми Флуору і Хлору). Водневі зв'язки менш міцні, ніж звичайні хімічні зв'язки, але значно міцніші Ван-дер-Ваальсових сил. Енергія водневого зв'язку порядку 20–40 кДж/моль. Тому константи розподілу при утворенні водневих зв'язків між молекулами речовини, яка екстрагується, і екстрагенту можуть бути дуже великими. Одночасно з утворенням сольватів між молекулами речовини, яка екстрагується, і екстрагенту завжди діють сили Ван-дер-Ваальса, однак їх вплив тут майже не відчувається. Комплекси з водневим зв'язком при підвищенні температури руйнуються.

Третьою причиною екстракції може бути *хімічна взаємодія* розчиненої сполуки з екстрагентом або зі спеціально введеними реагентами, які призводять до утворення речовин, що екстрагуються. Сюди відноситься екстракція речовин у вигляді солей, йонних асоціатів, внутрішньокмплесних сполук.

Таким чином, сили, що діють між молекулами речовини, яка екстрагується, і екстрагенту, за впливом на константи розподілу можна розмістити в наступний

ряд: хімічна взаємодія > водневі зв'язки > зв'язки в π -комплексах > сили Ван-дер-Ваальса.

ВИСНОВКИ

Основна задача хімії екстракції – навчитися переводити потрібну нам речовину з водної фази в органічну. Найменш розробленою стороною хімії екстракції є теорія екстракції. Розробка теоретичних питань екстракції – дуже важливе завдання, тому що розуміння механізму екстракційних процесів, причин впливу окремих факторів на екстракцію може відкрити нові можливості застосування методу екстракції та розробити нові ефективні прийоми розділення і концентрування.

ЛЕКЦІЯ 6

Тема навчального заняття:

„КОНЦЕНТРУВАННЯ, ЗАСНОВАНЕ НА СПІВОСАДЖЕННІ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про явище співосадження та його застосування для концентрування мікрокомпонентів;

б) виховна: розкрити значення кожного поняття та суть основних прийомів концентрування з неорганічними і органічними колекторами;

в) розвивальна: розвивати уявлення про теоретичні питання співосадження.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

Базова

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. М. : Химия, 1982. – С. 64–78.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия, 1991. – С. 69–71.
3. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– С. 64–73.

Допоміжна

4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
5. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Утворення осаду в розчині ускладнюється проходженням різних супутніх процесів, що одержали назву *співосадження*, або сукупного осадження. Під *співосадженням розуміють випадання в осад сполук, добуток розчинності яких ще не досягнутий, і тому вони не повинні осаджуватися.*

У гравіметричному аналізі аналітику постійно доводиться вживати заходів, щоб зменшити співосадження реагента-осаджувача і сторонніх домішок. Однак, співосадження можна

використовувати як метод концентрування малої кількості речовин.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„КОНЦЕНТРУВАННЯ, ЗАСНОВАНЕ НА СПІВОСАДЖЕННІ”

План:

1. Характеристика методу і способи проведення концентрування співосадженням.
2. Колектори і вимоги до них.
3. Теоретичні питання співосадження.
4. Концентрування із застосуванням органічних співосаджувачів.
 - 4.1. Переваги органічних співосаджувачів над неорганічними.
 - 4.2. Основні прийоми концентрування з органічними колекторами.

1. Характеристика методу і способи проведення концентрування співосадженням

Методи осадження, які широко використовують в аналітичній хімії для розділення співмірних кількостей елементів, для концентрування малоприматні, так як в цьому випадку ми маємо справу з мікроконцентраціями елементів, які виділяємо. Із розбавлених (у відношенні мікродомішок) розчинів домішки осадити дуже важко, тому що важко підібрати реагент, який був би здатний

утворити осад з мікродомішкою, тобто щоб ЙД (йонний добуток) був $>$ ДР осаду, який передбачають отримати. Навіть у тих випадках, коли отримують малорозчинний осад, його відділення ускладнюється через його невелику абсолютну кількість. Осад може втрачатися на стінках посуду, або утворювати колоїдну суспензію, або, хоч і ДР буде перевищено, виділення осаду може не відбутися через утворення пересиченого розчину.

При концентруванні методом осадження зазвичай виділяють *макрокомпонент (матрицю)*, а не мікрокомпонент. Важливо отримати осад, вільний від мікродомішки; для цього краще використовувати органічні осаджувачі.

Для виділення в осад *мікрокомпонентів* зазвичай замість осадження використовують явище *співосадження* – мікрокомпонент співосаджують з осадом іншої сполуки, яку називають співосаджувачем або *колектором (збирачем домішок)*. Колектор може вводитися у вигляді готового осаду.

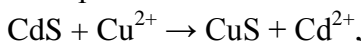
Приклад 1. Гранично малі кількості Au, Pt, Pd, Se, Fe і As можна виділити з кислого розчину при збовтуванні розчину з каломеллю.

Приклад 2. Попередньо приготовлений кальцій карбонат може слугувати колектором йонів Плюмбуму під час аналізу водопровідної води.

При внесенні заздалегідь приготованого осаду проходить тільки поверхнева сорбція.

Для виділення незначних кількостей йонів металів з великих об'ємів розчину іноді застосовують папір, просочений важкорозчинною речовиною – колектором.

Приклад 3. При пропусканні розчину солі Купруму дуже малої концентрації через фільтр, просочений кадмій сульфідом, Купрум осаджується на папері у вигляді CuS за реакцією:



тому що $\text{ДР}(\text{CuS}) (9 \cdot 10^{-45}) < \text{ДР}(\text{CdS}) (4 \cdot 10^{-29})$.

Потім фільтри спалюють і Купрум (або інший елемент) визначають колориметрично.

Наведені приклади показують, що попередньо приготовлену важкорозчинну речовину можна ефективно використовувати для відділення «слідів», що визначають. Однак, зазвичай виділення мікрокомпонентів є більш повним і надійним, а також швидким, якщо тверда фаза колектора утворюється в розчині, який містить «сліди», які визначають. Для цього до розчину додають достатню кількість іншої речовини (макрокомпонент, *носій* (як носій може виступати і макрокомпонент, який міститься в розчині)), потім вводять відповідний реактив, здатний осадити макрокомпонент. Не обов'язково, щоб реагент-осаджувач був здатний утворювати важкорозчинну сполуку з мікрокомпонентом, а в тих випадках, коли він здатний утворювати важкорозчинну сполуку, не обов'язково, щоб був досягнутий добуток розчинності даної мікродомішки з реагентом-осаджувачем.

Зазвичай рівновага при співосадженні досягається досить повільно, тому рекомендують, перш ніж відділяти осад, дати йому постояти з розчином деякий час. Для більш швидкого проведення співосадження, якщо це можливо, спочатку отримують колоїдний розчин, в якому частинки колектора мають малі розміри. Сумарна поверхня захоплення „слідів” колоїдним розчином досягає великих значень. Коагуляцію колоїдів слід проводити після витримки, достатньої для захоплення колоїдними частинками мікродомішок.

2. Колектори і вимоги до них

Як колектори використовують:

1) неорганічні колектори: сульфіді, гідроксиди, карбонати, сульфати, флуориди, фосфати та ін.;

2) органічні колектори;

3) змішані колектори – колектори, які утворюються при взаємодії неорганічних йонів з органічними. Це солі органічних кислот та інші сполуки. Наприклад, колектором для слідів плутонію(IV) ($4 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³) є лантан оксалат $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; сліди Барію (10^{-16} моль/ дм³) співосаджують з калій родизонатом $\text{C}_6\text{H}_6\text{K}$.

Під час вибору необхідних колекторів враховують загальні дані теорії співосадження, а також подібність хімічних властивостей домішки, яка співосаджується, і колектора. Однак, можна сказати, що вибір необхідного

колектора здійснюється, головним чином, експериментальним шляхом, так як теорія співосадження не дає змоги передбачити для будь-якого конкретного випадку найкращий співосаджувач. Крім цього, до колекторів висувають наступні вимоги:

- із декількох можливих колекторів вибирають найбільш ефективний, тобто такий, який при застосуванні навіть у невеликих кількостях, викликає практично повне співосадження йона, який визначають;

- окрім добре вираженої здатності захоплювати мікрокомпонент, колектор повинен достатньо швидко осідати;

- добре розчинятися в кислотах або інших розчинниках;

- колектор не повинен заважати наступному визначенню мікрокомпонента. З цією метою в деяких випадках вибирають такі колектори, які добре відганяються під час прокалювання, наприклад As_2S_3 , HgS , органічні колектори.

Осад, отриманий в результаті співосадження, може бути аналізований безпосередньо (наприклад, методом спектрального аналізу) або після розчинення в невеликому об'ємі відповідного реактиву отримують так званий аналітичний концентрат. Наступне визначення сконцентрованого компоненту можна виконати різними методами, скоріше за все колориметричним або полярографічним методами.

Розглянемо декілька прикладів співосадження з неорганічними колекторами:

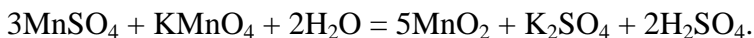
Приклад 1. Визначення домішки Купруму в Цинку.

До розчину солі Цинку додають луг і проводять неповне осадження Цинку. З осадом цинк гідроксиду, який випадає ($Zn(OH)_2$ – колектор), співосаджуються домішки Купруму, а також Бісмуту і Феруму. Отриманий осад розчиняють і визначають Купрум колориметричним методом. Таким шляхом вдається визначити $4 \cdot 10^{-4}$ % Купруму в Цинку.

Приклад 2. Визначення домішок Bi, As, Sb в металічній міді.

Як колектор застосовують зазвичай ферум(III) гідроксид, який безпосередньо отримують в аналізованому розчині при дії Na_2CO_3 на розчин, що містить Fe^{3+} . Під час утворення ферум(III) гідроксид (а також основний ферум(III) карбонат) захоплюють ряд домішок, в тому числі повністю Bi, Sb і As.

Приклад 3. Для визначення ряду домішок в металах і рудах, наприклад Co, Sb, крім співосадження їх з гідроксидами застосовують також співосадження з MnO_2 . В цьому випадку до нейтрального або слабкокислого досліджуваного розчину додають почергово розчини манган сульфату і калій перманганату. При взаємодії цих речовин утворюється манган(IV) оксид.



Осад манган(IV) оксиду під час утворення добре захоплює Стибій і ряд інших домішок.

Таким чином, домішки елементів, які легко гідролізують, співосаджують з манган(IV) оксидом і з гідроксидами Феруму, Алюмінію, Лантану, Берилію та ін.

Приклад 4. При відокремленні малих кількостей катіонів, здатних осаджуватися сірководнем, як колектор застосовують CuS або HgS , Ag_2S , CdS , Bi_2S_3 . Сульфіди йонів металів завдяки виключно малій розчинності і здатності виділятися в широкому інтервалі кислотності знаходять широке застосування для концентрування. Сульфіди часто утворюють аморфні осади, з великою поверхнею.

Приклад 5. Як колектор для йонів платинових металів і Ауруму застосовують каломель (Hg_2Cl_2) і подрібнену ртуть.

Ідеальними співосаджувачами є ізотопи співосаджуваних елементів. Застосування цього виду носіїв обмежено випадками співосадження із розчину ізотопів.

Великим недоліком неорганічних співосаджувачів є недостатньо висока вибірковість (селективність) їх дії. Підвищити вибірковість дії неорганічних колекторів можна за рахунок зміни умов співосадження, наприклад, варіюванням рН, маскуванням компонентів, що заважають, а також при проведенні дво- і багатократних співосаджень із

застосуванням одного і того ж або кількох різних колекторів.

3. Теоретичні питання співосадження

За останній час у зв'язку із зростаючим практичним значенням співосадження для концентрування елементів велика увага приділяється розробці теорії співосадження, так як *розробка теоретичних питань співосадження може відкрити шляхи різкого збільшення ефективності концентрування за допомогою твердих колекторів.*

Дослідження механізму співосадження пов'язане з великими труднощами, обумовленими складністю процесу переходу домішок із розчину в осад. Складність процесу співосадження визначається множиною явищ, які спостерігаються в системі, в проміжному поверхневому шарі і в об'ємі осаду.

У розчині співосадженню передують взаємодія вихідної форми домішки з усіма компонентами рідини, флуктуації концентрації домішки і компонентів колектора, дифузійне переміщення вихідної форми домішки і продуктів її взаємодії з розчином до поверхні розділу фаз і т. д.

У проміжному шарі на межі розділу співосадження супроводжується фізичною і хімічною адсорбцією всіх форм домішки, наявних в розчині, на ідеальних і дефектних частинах поверхні розділу фаз, яка постійно оновлюється; проникнення домішки в

приповерхневий шар осаду за рахунок йонного обміну або проникнення домішки в кристалічну решітку і т. д.

У **твердій фазі** спостерігається дифузія всіх адсорбованих форм домішки в об'єм осаду, структура якого постійно змінюється в процесі „старіння”; взаємодія домішки з утвореними під час старіння „ідеальними” і „дефектними” частинами твердої фази, участь в старінні осаду і т. д.

У відповідності з сучасними уявленнями механізм захоплення співосаджуваної домішки колектором може бути різним: *адсорбція* йонів або сполук співосаджуваного елемента на поверхні колектора, *оклюзія*, *утворення твердих розчинів*, *утворення хімічних сполук*, *післяосадження* тощо.

Механізм співосадження залежить від виду колектора і домішки, а також від умов утворення осаду колектора. Під час співосадження один із перелічених процесів буде домінуючим.

Першою стадією співосадження, як правило, є адсорбція йонів, яка призводить до утворення хімічних сполук або твердих розчинів.

Адсорбцією називається поглинання речовини поверхнею твердого тіла (адсорбенту). Кількість адсорбованих йонів зростає зі збільшенням поверхні осаду, тобто дрібнокристалічні і аморфні осади адсорбують більше йонів, ніж крупнокристалічні. Зі збільшенням температури адсорбція, як правило, зменшується.

Існує кілька видів адсорбційних процесів, що проходять на поверхні осаду: *молекулярна адсорбція, мономолекулярна адсорбція, адсорбція за рахунок йонного обіну та ін.*

Молекулярна адсорбція – результат прояву поверхневих молекулярних сил Ван-дер-Ваальса. Молекулярна адсорбція описується рівнянням Фрейндліха:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n},$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбента (осаду), г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³ або моль/дм³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

Мономолекулярна адсорбція. За Ленгмюром, на поверхні твердого тіла є місця з мінімальною енергією, на яких можуть адсорбуватися молекули або йони з розчину, утворюючи мономолекулярний шар. Число таких місць визначає максимально можливу кількість речовини, яка може бути адсорбована (n_{∞}). Мономолекулярна адсорбція описується ізотермою Ленгмюра, яка виражає залежність кількості поглиненої речовини від концентрації розчину при постійній температурі. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра має вигляд:

$$n = n_{\infty} \frac{kc}{1 + kc},$$

де n – кількість речовини, адсорбованої 1 г адсорбенту (або 1 см² його поверхні) при рівновазі;

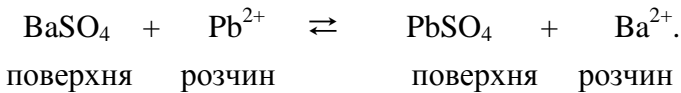
n_{∞} – максимально можлива кількість речовини, яка може бути адсорбована;

k – стала величина, яка залежить від природи адсорбенту і від природи речовини, що адсорбується;

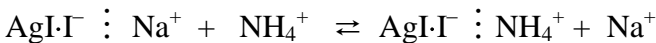
c – концентрація речовини в розчині.

Адсорбція за рахунок йонного обміну. Потрібно розрізнити два типи обмінної адсорбції.

1. Обмін між йонами решітки і сторонніми йонами, наприклад:



2. Обмін між протиіонами, наприклад:



Оклюдія – механічне або інше захоплення домішки всередину осаду. Оклюдія зазвичай спостерігається під час швидкого виділення дрібних осадів із холодних розчинів.

Однією з основних причин оклюзії є нерівноважна адсорбція, при якій швидкість росту частинок осаду перевищує швидкість встановлення адсорбційної рівноваги.

Твердими розчинами називають однорідні кристалічні або аморфні фази змінного складу, які мають два чи більше компонентів і зберігають однорідність при зміні відношень між ними. У *твердих розчинах заміщення* атоми чи йони одного елемента стають у кристалічну структуру на місця атомів або йонів іншого елемента в результаті ізоморфізму. У *твердих розчинах включення* атоми одного елемента розміщуються у проміжках між атомами іншого елемента.

Ізоморфізм – властивість атомів, йонів чи молекул заміщувати один одного в кристалічних структурах.

Істинно ізоморфні системи утворюють два елементи, йони яких мають однакові величини і знак заряду, близькі йонні радіуси (різниця в радіусах йонів не більше 10–15 %) і однотипну кристалічну ґратку сполук (ізовалентний ізоморфізм). Це можна ілюструвати системою сульфатів Плюмбуму і Стронцію. Якщо до розчину, що містить йони Sr^{2+} і небагато йонів Pb^{2+} , додати надлишок натрій сульфату, то практично всі йони Плюмбуму будуть видалені з розчину і включені в осад стронцій сульфату. Відбувається ізоморфна співкристалізація. Ізоморфні, наприклад, AgCl і AgBr , MgNH_4PO_4 і $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ і $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, HgS і ZnS , MnS і CdS , KCl і KBr , BaSO_4 і SrSO_4 .

Атоми і йони, які ізоморфно замішують один одного, можуть мати і різний ступінь окиснення (гетеровалентний ізоморфізм), наприклад, BaSO_4 і KMnO_4 .

Ізоморфне співосадження підкоряється закону В. Г. Хлопіна: *у випадку утворення істинних ізоморфних кристалів при наявності термодинамічної рівноваги між розчином і всією масою осаду мікрокомпонент розподіляється в кристалах основи (колектора) гомогенно, у постійному відношенні D до розподілу макрокомпонента.*

У відповідності з законом Хлопіна

$$\frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}, \text{ де}$$

a – початкова кількість (або маса) мікрокомпонента в розчині;

x – кількість (або маса) мікрокомпонента в осаді;

$a - x$ – кількість (або маса) мікрокомпонента, яка залишилася в розчині;

b – початкова кількість (або маса) макрокомпонента в розчині;

y – кількість (або маса) макрокомпонента в осаді;

$b - y$ – кількість (або маса) макрокомпонента, яка залишилася в розчині;

D – коефіцієнт співкристалізації (константа розподілу).

Коефіцієнт співкристалізації залишається постійною величиною при зміні в широких межах (на декілька порядків) концентрації елемента, який розподіляється.

Експериментально встановлено, що коефіцієнт співкристалізації D приблизно пропорційний відношенню добутоків розчинності двох речовин, які співкристалізуються: носія і домішки. В загальному випадку, якщо $D < 1$, домішка залишається в розчині, а якщо $D > 1$, домішка переходить в осад.

Приклад. Мікрокомпонент в розчині Pb^{2+} , носій – йони Стронцію. Реагент осаджувач – SO_4^{2-} -іони, відповідно колектор – $SrSO_4$. За законом Хлопіна:

$$\frac{m(Pb^{2+}) \text{ в крист фазі}}{m(Pb^{2+}) \text{ у водній фазі}} = D \frac{m(Sr^{2+}) \text{ в крист фазі}}{m(Sr^{2+}) \text{ у водній фазі}}$$

$$D = \frac{ДР(SrSO_4)}{ДР(PbSO_4)} = \frac{2.8 \cdot 10^{-7}}{1.06 \cdot 10^{-8}} = 25$$

Нехай Sr^{2+} лише наполовину осадили сульфат-іонами, тобто

$$\frac{m(Sr^{2+})}{m(Sr^{2+})} = \frac{50\%}{50\%} = 1$$

$$\text{Тоді: } \frac{m(Pb^{2+}) \text{ крист}}{m(Pb^{2+}) \text{ водн}} = 25,$$

тобто $[Pb^{2+}]$ у крист. $>$ $[Pb^{2+}]$ у водній фазі в 25 разів.

Всього було йонів Pb^{2+} 26 частин (25 частин у крист. фазі + 1 частина у водн. фазі).

26 частин – 100%

$$25 \text{ частин} - x \%$$

$$x = \frac{25 \cdot 100}{26} = 96,6\%$$

Таким чином, макрокомпонент Sr^{2+} виділили лише наполовину, а мікрокомпонент Pb^{2+} осадили кількісно на 96,6 %.

Закон Хлопіна дозволяє передбачити умови виділення мікрокомпоненту з розчину:

1) домішка переходить в осад, якщо $D > 1$;

2) для досягнення величини $D > 1$ важкорозчинна сполука, яка містить компонент-носії, повинна бути більш розчинна ніж важкорозчинна сполука, яка містить домішки;

3) **Повнота осадження мікродомішок залежить від осадженої частки макрокомпонента. Чим більше осаджений макрокомпонент, тобто чим менше залишилося носія в розчині, тим повніше буде осаджений мікро компонент**, тому бажано, щоб залишковий вміст носія в розчині складав не більше 0,01 частини від його початкової кількості.

Закон Хлопіна справедливий в ідеальному випадку, коли домішка рівномірно розподілена всередині кристалу (тобто розподілена гомогенно). Насправді домішка розподіляється нерівномірно, Концентрація домішки в кристалах зменшується від центру до периферії, в рівновазі знаходиться тільки поверхневий шар кристалу. Цей випадок відповідає рівнянню Дернера-Госкінса (Хоскінса):

$$\ln \frac{x}{a-x} = \lambda \ln \frac{y}{b-y},$$

Значення x , y , a , b тут ті ж самі, що і в рівнянні Хлопіна; λ – коефіцієнт логарифмічного розподілу. Якщо $\lambda > 1$, йон, який співосаджується, здатний концентруватися у кристалах осаду.

Утворення хімічних сполук. Іноді під час осадження в присутності колектора утворюється хімічна сполука між колектором і речовиною, що осаджується. Це має місце, наприклад, під час виділення Мангану у вигляді H_2MnO_3 у присутності йонів Zn^{2+} з утворенням сполуки ZnMnO_3 ; у результаті йони Цинку захоплюються в осад.

Хімічні сполуки утворюються, як правило, в системах з компонентами, які мають протилежні (кислотні (WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) і основні ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)) властивості. Тому можна заздалегідь передбачити виникнення таких сполук під час співосадження.

Співосаджені в результаті хімічних реакцій домішки не видаляються після промивання осаду, на відміну від поверхневої адсорбції йонів.

Під час розгляду явищ співосадження не слід проводити різкої межі між хімічними сполуками і твердими розчинами.

Післяосадження – найменш розповсюджений вид співосадження, відрізняється від попередніх тим, що перехід домішок в осад проходить не під час формування осаду, а після його виділення.

Помітне післяосадження спостерігається під час розділення йонів металів шляхом осаження їх у вигляді сульфідів. Так, під час пропускання сірководню в кислий розчин з рН близько 0,5, який містить йони Купруму і Цинку, спочатку виділяється чистий осад купрум сульфід. Йони цинку в цих умовах не утворюють осаду сульфід унаслідок низької концентрації сульфід-іонів.

Через деякий час на поверхні осаду адсорбуються молекули сірководню у стані більш сильної іонізації, ніж зазвичай йому властиво, завдяки притягуванню сульфід-іонів до відповідних ділянок кристалічної решітки сульфід металу. В результаті на поверхні осаду внаслідок місцевого підвищення концентрації сульфід-іонів перевищується величина добутку розчинності цинк сульфід, виникають центри кристалізації, що призводить до переходу йонів Цинку в тверду фазу, тобто післяосадження Цинку, незважаючи на високу кислотність розчину.

Знання механізму співосадження дозволяє правильно вибирати колектор і умови концентрування з колектором.

Для вибіркового концентрування під час вибору колектора необхідно виходити із хімічної взаємодії компонентів або їх здатності утворювати тверді розчини.

4. Концентрування із застосуванням органічних співосаджувачів

Перші публікації по застосуванню органічних співосаджувачів відносяться до 1954 р. і з тих пір співосадження з органічними колекторами все ширше застосовується в хімічному аналізі.

Органічні співосаджувачі – це малорозчинні у воді органічні сполуки, здатні вибірково і практично повністю вилучати елементи з їх надзвичайно розбавлених розчинів. Їх отримують зазвичай у водних розчинах при змішуванні розчинів реагентів.

Органічні співосаджувачі можуть застосовуватися як для групового концентрування ряду елементів, так і для концентрування окремих елементів з одночасним відокремленням їх від інших елементів. Останні прийоми описані для Bi, Ga, Zn, Mo, Pu.

4.1. Переваги органічних співосаджувачів над неорганічними

1) Внаслідок органічної природи і молекулярної кристалічної ґратки осади органічних колекторів адсорбують сторонні йони слабше, ніж неорганічні співосаджувачі.

2) Специфічні органічні співосаджувачі здатні вилучати певні елементи із дуже розбавлених розчинів і не захоплювати інших, концентрація яких висока.

3) Із відфільтрованих осадів органічний колектор може бути видалений простим озоленням. Наприклад,

Hg, As та інші елементи, які є леткими, відганяються у елементарному вигляді або у вигляді летких сполук під час озолення органічних осадів. В таких випадках озолення осадів проводять в човнику, який поміщений в трубку, яку нагрівають. Леткі продукти вловлюють в охолодженій частині трубки, застосовуючи, якщо потрібно, хімічні поглиначі.

Замість мінералізації (спалювання) в деяких випадках співосаджений елемент можна відділити від органічного співосаджувача екстракцією.

4) Органічні співосаджувачі можуть бути створені у великому асортименті, що полегшує рішення питань вибірковості.

4.2. Основні прийоми концентрування з органічними колекторами

Розрізняють два типи органічних співосаджувачів (колекторів).

Органічні колектори *першого типу* являють собою індиферентні органічні сполуки, які нерозчинні у воді і розчинні в розчинниках, які змішуються з водою (ацетон, етиловий спирт). Такі колектори не містять активних груп, здатних взаємодіяти з йонами, які співосаджують. До них відносяться фенолфталеїн, β-нафтол, нітроанілін, дифеніламін, нафтаген, тимолфталеїн та ін. Механізм дії даних співосаджувачів більше всього пов'язують з явищами адсорбції.

До другого типу відносять колектори, які складаються з об'ємного органічного катіона і аніона того ж типу, що і в аніонному комплексі, в який переводять мікрокомпонент. Співосадження в даному випадку частіше всього відбувається за сольовим механізмом.

Для того щоб осадити домішку за сольовим механізмом, необхідно спочатку додати реагенти, які здатні перевести домішку у слабо розчинну сполуку. Наприклад, домішка, яку визначають – двозарядний катіон Me^{2+} . Його перетворюють у комплексну металоокислоту (H_2MeCl_4 , H_2MeI_4 , H_2MeBr_4) або тіоціанатну металоокислоту ($H_2Me(SCN)_4$). Для утворення таких комплексних металоокислот Меркурію, Кадмію, Цинку, Кобальту достатньо внести в підкислений розчин, який містить ці йони, трішки галогенідної або тіоціанатної солі лужного металу (KCl , KBr , KI , $KSCN$).

Потім додають органічну основу (AOH), наприклад основний барвник метиловий фіолетовий. В результаті реакції утворюється важкорозчинна сполука типу A_2MeHal_4 , $A_2Me(SCN)_4$. Утворена малорозчинна сполука або сполука, яка могла б утворитися, якби концентрація елемента, який визначають була вищою, достатньо повно співосаджується з органічними осадами, особливо якщо вони містять ту саму органічну складову A , наприклад катіон метилового фіолетового.

Якщо тепер додати надлишок галогенід-іонів або тіоціанат-іонів і надлишок органічної основи АОН, то утворюється осад АГ або ASCN. Цей осад є хорошим колектором для переведення у тверду фазу слідів йонів металу, які знаходяться в розчині у вигляді A_2MeHal_4 або $A_2Me(SCN)_4$.

Так для співосадження слідів Цинку до розчину додають калій тіоціанат (KSCN) і метиловий фіолетовий. Утворюється колектор ASCN – тіоціанатна сіль метилового фіолетового, яка захоплює Цинк, що знаходиться у вигляді $A_2Zn(SCN)_4$. Цим способом можна перевести в осад дуже малі кількості Цинку (до 10^{-6} г із 100 см^3 розчину).

У даному прикладі елемент, який визначають, співосаджується у вигляді солі, тобто спостерігається „сольовий механізм” співосадження. При співосаженні елементів за сольовим механізмом повнота співосадження залежить від природи органічного катіону. Забарвлені катіони співосаджують повніше, ніж незабарвлені. Але і серед забарвлених спостерігається значна відмінність. Так, метиловий фіолетовий працює краще, ніж еквівалентна кількість метиленового блакитного. Фотографії осадів із добре працюючими співосаджувачами, зняті на електронному мікроскопі, показують, що осади являють собою агрегати із дрібних кристалів. Окремі кристали тіоціанату метилового фіолетового у багато разів менші, ніж метиленового блакитного.

Не дивлячись на значну кількість робіт щодо вивчення механізму дії органічних співосаджувачів, дане питання залишається все ще повністю не вивченим.

ВИСНОВКИ. Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з методами концентрування, що засновані на співосадженні, органічними і неорганічними колекторами, теоретичними основами ізоморфного співосадження.

ЛЕКЦІЯ 7

Тема навчального заняття: “СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: сформувати знання про явище сорбції та її застосування для концентрування мікрокомпонентів;

б) виховна: розкрити значення сорбції для концентрування мікрокомпонентів;

в) розвивальна: розвивати уявлення про механізми взаємодії речовин з сорбентами.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. М. : Химия, 1982. – С. 43–64.

2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия, 1991. – С. 74–88.
3. Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003 – С. 158–166.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1999.– Книга 1. – С. 239–252.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– С. 83–101.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Сорбція (від лат. *sorbeo* – поглинаю) – поглинання газів, парів, розчинених речовин твердими і рідкими поглиначами. Сорбцію широко використовують для розділення і концентрування речовин. У неорганічному аналізі найчастіше сорбцію проводять в системі тверде тіло – рідина.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

“СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ”

План:

1. Особливості сорбції як методу концентрування. Класифікації сорбційних методів.
2. Сорбційні матеріали.
 - 2.1. Сорбція на неорганічних сорбентах.
 - 2.2. Сорбція на активованому вугіллі.

- 2.3. Сорбція синтетичними іонами.
- 2.4. Хелатоутворюючі сорбенти.
- 2.5. Інші сорбенти.

1. Особливості сорбції як методу концентрування. Класифікації сорбційних методів

Сорбційні методи концентрування засновані на поглинанні газів, парів, розчинених речовин твердими і рідкими поглиначами. В основі класифікації сорбційних методів, як правило, лежить різний механізм взаємодії речовин з сорбентом. Механізми сорбції можуть бути різними: *фізична (молекулярна) сорбція, хемосорбція, капілярна конденсація*.

При фізичному механізмі сорбції взаємодія між сорбентом і речовиною, що сорбується (сорбатом), обумовлена міжмолекулярними силами (дисперсійними, орієнтаційними, індукційними силами), причому розрізняють *адсорбцію* – поглинання речовин поверхнею сорбенту (поверхнею твердого або рідкого тіла), і *абсорбцію* (поглинання газів, парів або розчинених речовин всією масою сорбенту (всім об'ємом твердої або рідкої фази). Для сорбції на активному вугіллі взаємодія речовин, що сорбуються, з поверхнею сорбенту визначається головним чином дисперсійними силами, які викликані узгодженим рухом електронів в молекулах, що зближуються. Для деяких сорбентів (кремнеземів, алюміній оксиду) мають місце електростатичні сили: орієнтаційні сили,

які проявляються при адсорбції полярних молекул на поверхні, що несе постійний електричний заряд, та індукційні сили, обумовлені появою в молекулах, що сорбуються, дипольних моментів, наведених зарядами поверхні сорбенту, або появою в сорбенті дипольних моментів, наведених диполями молекул, які сорбуються.

На відміну від хемосорбції, фізична адсорбція оборотна.

Хемосорбція – це поглинання, засноване на проходженні хімічних реакцій між сорбентом і речовиною, що сорбується, з утворенням хімічних сполук за рахунок йонного обміну, комплексоутворення, окисно-відновних процесів та ін.

Капілярна конденсація – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні парів речовини.

На практиці важко зустріти в чистому вигляді кожний з перерахованих механізмів сорбції: вони зазвичай поєднуються один з одним. Так, адсорбція зазвичай передує хемосорбції.

Для опису різних сорбційних процесів знаходить застосування емпіричне рівняння Фрейндліха, що зв'язує кількість сорбованої речовини (x) і концентрацію речовини (c) в розчині (чи в газоподібній фазі) або тиск (p) у газоподібній фазі, і враховує також хімічну і геометричну неоднорідність поверхні сорбенту:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n},$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбенту (осаду), г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³ або моль/дм³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

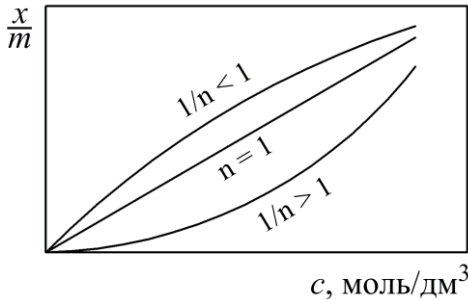


Рис. 7.1. Типи ізотерм сорбції.

Залежно від значення n криві, що відповідають цьому рівнянню – ізотерми сорбції (рис. 7.1) – можуть бути опуклими ($1/n < 1$), лінійними ($n = 1$) і ввігнутими ($1/n > 1$), причому найбільш сприятливі системи з опуклими ізотермами.

Можна розглядати також класифікацію сорбційних методів, засновану на способі здійснення процесу сорбції. Тоді можна виділити статичні, динамічні та хроматографічні способи (методи) проведення сорбції.

При концентруванні *в статичних умовах* сорбцію мікрокомпонентів виконують звичайним зануренням сорбенту в розчин проби. Для прискорення досягнення рівноваги розчин перемішують механічно або за допомогою ультразвуку. Механізм сорбції при концентруванні статичним способом – *фізична (молекулярна) сорбція або хемосорбція, найчастіше іонним обміном, заснованим на обміні іонів розчину на іони того ж знаку, що входять до складу сорбенту (іонообмінника, іоніту).*

Основні кількісні характеристики сорбції, як і екстракції, – *коефіцієнт розподілу D_c і ступінь вилучення (R). Коефіцієнт розподілу (концентраційний коефіцієнт розподілу) D_c визначається як відношення концентрації компонента в одній фазі (наприклад, у твердій) до концентрації того ж компонента в іншій фазі (наприклад, в рідині).* Слово «концентраційний» часто опускають. Умова рівноваги не обов'язкова.

Для розділення компонентів суміші статичним способом необхідно, щоб різниця в коефіцієнтах розподілу компонентів, що розділяються, була великою.

Статичною сорбцією можна вилучати як мікрокомпоненти, так і матрицю (макрокомпонент). Для кінцевого визначення мікрокомпонентів, що сорбуються, сорбент відокремлюють від розчину декантацією або фільтруванням і після промивання (для видалення сторонніх елементів) десорбують

мікрокомпоненти. Десорбцію проводять аналогічно сорбції, використовуючи для цього відповідні розчинники. У ряді випадків проводять розчинення або озолення сорбенту. Можна аналізувати сорбент, що містить мікрокомпоненти, безпосередньо, якщо для визначення домішок використовувати такі методи, як рентгенофлуоресцентний, нейтронно-активаційний або атомно-абсорбційний з термічною атомізацією.

Динамічний варіант селективного концентрування мікрокомпонентів з використанням механізмів фізичної сорбції та хемосорбції здійснюють фільтруванням розчину аналізованої проби через тонкий шар дрібнозернистого сорбенту, нанесений на яку-небудь підкладку, шар паперу, що володіє сорбційними властивостями, або спеціально виготовлену мембрану. Це дуже простий прийом концентрування, але його використання можливе тільки у випадку, якщо коефіцієнти розподілу речовин, що розділяються, істотно відрізняються між собою і власне процес сорбції протікає швидко. Для досягнення максимального вилучення мікрокомпонентів необхідно забезпечити невисоку швидкість фільтрування або повторювати операцію кілька разів до досягнення сорбційної рівноваги. Промивання сорбенту і десорбцію мікрокомпонента проводять також фільтруванням з використанням відповідних розчинів.

Динамічний процес сорбції покладений і в основу хроматографічних способів розділення.

Хроматографічні способи (методи) проведення процесу сорбції засновані на багаторазовому розподілі компонентів системи між фазами, тобто вони є багатоступеневими. Їх використовують в тих випадках, коли коефіцієнти розподілу компонентів суміші різняться мало, і тому розділити їх одноступінчастим способом не вдається.

***Хроматографія** – динамічний процес і метод розділення сумішей і концентрування речовин, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома, і пов'язаний з багатократним повторенням актів сорбції і десорбції.*

Рухома фаза напрямлено рухається відносно нерухомої вздовж колонки або тонкого шару нерухомої фази.

Для хроматографії характерна наявність досить великої поверхні розділу між фазами і динамічний спосіб виконання розподілу. Поєднання цих двох ознак робить хроматографію високоефективним методом розподілу, що дозволяє відокремити один від одного дуже близькі за властивостями речовини, навіть такі як ізомери елементів або оптичні ізомери.

Якщо вводити класифікацію сорбційних методів за геометричними ознаками нерухомої фази, то хроматографічні методи можна поділити на колонкові та площинні (*паперова і тонкошарова хроматографія*).

2. Сорбційні матеріали

Для концентрування мікрокомпонентів використовують різноманітні за призначенням і доступні сорбенти, які повинні мати значну поглинаючу здатність, повинні по можливості легко регенеруватися, бути хімічно і механічно стійкими.

Систематизація сорбційних матеріалів – складне завдання. Поділ сорбентів на *природні* і *синтетичні* не несе якої-небудь корисної інформації про механізм сорбційних процесів. До того ж природні сорбенти в теперішній час мають обмежене застосування. Зазвичай сорбенти класифікують на неорганічні і органічні.

2.1. Сорбція на неорганічних сорбентах

З *неорганічних сорбентів* застосовуються гідратовані оксиди, сульфід, фосфати полівалентних йонів металів, наприклад гідратовані діоксиди і фосфати титану, цирконію, стануму і кремнію, купрум сульфід, солі гетерополікислот. Механізм сорбції на таких сорбентах різний, але найбільш часто сорбція обумовлена йонним обміном і комплексоутворенням. Перевагами неорганічних сорбентів є стійкість до нагрівання, до дії іонізуючих випромінювань, органічних розчинників, висока вибірковість. З недоліків слід зазначити невисоку ємність і погану відтворюваність сорбційних властивостей від партії до партії сорбенту. Наведемо кілька прикладів концентрування сорбцією на неорганічних сорбентах

Приклад 1. Концентрування мікрокількостей Галію, Індію, Германію, Молібдену, Ванадію, Вольфраму та Урану з морської води проводили сорбцією на гідратованому оксиді титану з подальшим аналізом концентрату атомно-емісійним методом.

Приклад 2. Концентрування мікрокількостей Фосфору, Арсену і Вольфраму при аналізі вод і донних відкладень проводили сорбцією на алюміній оксиді з наступним визначенням нейтронно-активаційним методом.

Приклад 3. Для вилучення з повітря парів ртуті проводили сорбцію ртуті на плюмбум сульфіді та визначення ртуті атомно-емісійним методом.

2.2. Сорбція на активованому вугіллі

З органічних сорбентів широке застосування знайшли активоване вугілля, синтетичні йонообмінні смоли, звичайна і модифікована целюлоза, хелатоутворюючі сорбенти.

Широке використання для концентрування мікродомішок отримало активоване вугілля. Активоване вугілля має надзвичайно розвинену мікро- і макропористість. Його отримують випалюванням деревини або кісток тварин без доступу повітря при 850–950 °С.

Поверхня вугілля гомеополарна, тому на ній переважають процеси молекулярної адсорбції за

рахунок дисперсійних сил (хоча грає роль і сорбція за іншими механізмами, наприклад, йонний обмін).

Активоване вугілля використовують для концентрування Аргентуму і Ауруму при визначенні їх в гірських породах і рудах; для концентрування Плюмбуму з наступним визначенням Плюмбуму атомно-абсорбційним методом; для концентрування домішок (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb), що містяться в натрій перхлораті. Сіль розчиняють у воді і отриманий розчин фільтрують через паперовий фільтр, покритий тонким шаром активованого вугілля; після десорбції домішок концентрованою нітратною кислотою їх визначають атомно-адсорбційним методом. Активоване вугілля виявилось ефективним для вилучення біологічно активних речовин різноманітних класів із сироватки і плазми крові, сечі, жовчі і екстрактів різних органів.

Сорбційні властивості активованого вугілля можуть бути поліпшені шляхом додавання комплексоутворюючих речовин, які зазвичай підбирають так, щоб адсорбція макрокомпонента була значно менша адсорбції комплексів мікрокомпонента. Комплексоутворюючий агент вводять в аналізований розчин або безпосередньо закріплюють його на активованому вугіллі.

Ефективність концентрування і розділення комплексних сполук визначається значеннями констант стійкості, природою і будовою лігандів, зарядом йона

металу-комплексоутворювача. Сорбція хелатів на активованому вугіллі – один з методів групового концентрування мікродомішок. Наведемо кілька прикладів.

Приклад 1. Групове концентрування Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Cr, Hg, Re з природних вод досягається адсорбцією мікрокомпонентів після переведення їх у хелати з дитизоном, дифенілкарбазидом, 8-оксихіноліном і подальшого фільтрування розчину через паперовий фільтр, покритий активованим вугіллям. Мікрокомпоненти поглинаються кількісно, коефіцієнт концентрування складає $\sim 10^4$. В отриманому концентраті домішки можна визначити безпосередньо атомно-емісійним, рентгенофлуоресцентним методом, нейтронно- або γ -активаційним методами, або після десорбції їх нітратною кислотою атомно-абсорбційним чи фотометричним методами.

Приклад 2. При визначенні домішок (Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Zn, Tl) у вольфрамі їх концентрують на активованому вугіллі у вигляді диетилдитіокарбаматів, десорбують нітратною кислотою і визначають методами атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного аналізу.

2.3. Сорбція синтетичними іонами

Найбільш широке застосування з органічних сорбентів знайшли синтетичні полімери (смоли),

механізм взаємодії яких з йонами розчину заснований на йонному обміні, тобто причиною сорбції тут є хемосорбція. Такі полімери називають йонообмінними смолами або іонітами.

Йонообмінні смоли отримують методами співполімеризації у вигляді гранул кулястої форми (бісер) або рідше методами поліконденсації у вигляді зерен довільної форми. З катіонообмінників полімеризаційного типу широке застосування знайшли співполімери стиролу та дивінілбензену, які синтезують у присутності сульфатної кислоти за певної температури. Отриманий продукт має трьохвимірну просторову структуру. Кожна молекула дивінілбензену, як місток, сполучає два сусідні лінійні ланцюги (рис. 7.2).

Іоногенні групи (кислотні: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ та ін. або основні $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ та ін.) вводять у полімер або відразу при синтезі, або на останній стадії синтезу шляхом спеціальних реакцій сульфування, амінування, фосфорилування і т.д.

Звичайні смоли мають сітчасту структуру гелю без істинних пор. Розподіл поперечно-зшиваючих містків рідко буває рівномірним. Часто у зерні спостерігаються ділянки підвищеної та пониженої зшитості. Такі згустки та розрідження розсіяні по зерну випадковим чином. Спеціальними методами отримують так звані ізопористі смоли з рівномірним розподілом містків у полімерній сітці геля. Крім смол з неперервно-гелевою структурою виробляються макропористі смоли, у

структурі яких містяться істинні пори надмолекулярного розміру (частіше 20-100 нм). Макропористі смоли характеризуються підвищеною швидкістю сорбції йонів.

Іони, які вступають в реакції обміну з катіонами розчину, називаються *катіонітами*, а ті, які обмінюються аніонами з розчином називаються *аніонітами*.

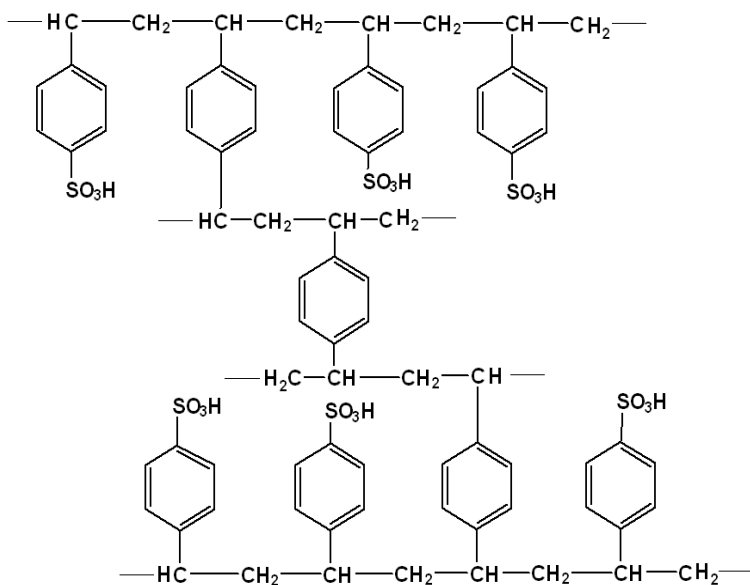
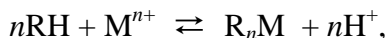


Рис. 7.2. Структура катіоніту КУ-2.

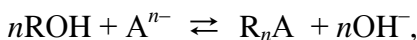
Хімічні формули катіоніту та аніоніту зазвичай записують як RH і ROH . Рівняння реакції катіонного обміну в загальному вигляді можна представити наступним чином:



де R – матриця (або каркас) полімеру;

M^{n+} – катіон металу.

Для аніоніту процес обміну йонами схематично можна записати як



де A^{n-} – аніон n -основної кислоти.

Іонообмінне концентрування здійснюють у статичному, а частіше – в динамічному (хроматографічному) варіантах під час пропускання розчину, який аналізують, через іоніт, поміщений у колонку – довгу скляну трубку. Розділення йонів досягається за рахунок їх різної спорідненості до іоніту, внаслідок чого йони переміщуються по колонці з різною швидкістю. Одні компоненти залишаються у верхньому шарі сорбенту, другі, які мають менший ступінь взаємодії з сорбентом, виявляються в нижній частині колонки; треті залишають колонку разом із рухомою фазою (не сорбуються). У результаті отримується хроматограма – розподіл речовин за зонами у відповідності до їх сорбційної здатності.

Іоніти характеризуються рядом *фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей*.

До фізико-хімічних властивостей відносяться: *обмінна ємність, здатність іоніту до регенерації, швидкість йонного обміну, хімічна стабільність*.

Хімічна стабільність – це стійкість іоніту до зміни рН розчину і до дії окисників.

До фізико-механічних властивостей іонітів відносяться: *вологість у повітряно-сухому стані*, пористість, фракційний склад у набряклому стані, механічна міцність і термічна стійкість, *насипна маса*, істинна густина у гідратованому і негідратованому стані, питомий об'єм, *набрякання*.

Основною характеристикою якості йонообмінника є його *обмінна ємність*, тобто активність, яка визначається числом функціональних груп каркасу іоніту та ступенем їх йонізації. Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність йонообмінника*, *практичну питому ємність йонообмінника тощо*.

Теоретична питома ємність йонообмінника, Q_0 – це кількість речовини еквівалента йоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого йонообмінника. Якщо немає інших вказівок, необхідно зазначати ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в H^+ -формі і аніонообмінника в Cl^- або OH^- -формі. Теоретична питома ємність даного йонообмінника є постійною величиною і визначається тільки кількістю фіксованих йонів, тобто йонів, які визначають заряд каркасу, і не залежить від стану іоніту, від природи протиіону і від рН розчину.

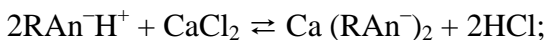
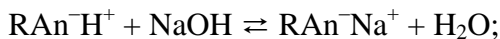
Практична питома ємність йонообмінника, Q_A – загальна кількість ммоль еквівалента йонів, яку

поглинув 1 г сухого йонообмінника за певних умов. Ця ємність залежить від ряду факторів, зокрема від рН розчину, швидкості фільтрації, концентрації розчину, розмірів частинок смоли тощо, тому при визначенні практичної питомої ємності йонообмінника необхідно вказувати умови, за яких вона визначена. Величина практичної питомої обмінної ємності синтетичних йонообмінних смол складає звичайно 2–10 ммоль екв. йона на 1 г смоли.

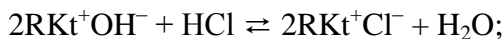
Для визначення практичної питомої обмінної ємності йонообмінних смол існують два *методи* – *статичний і динамічний*.

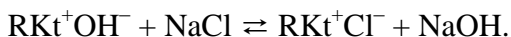
Практичну обмінну ємність, яка знайдена у *статичних* умовах, коли наважку смоли вносять у розчин, що містить достатню концентрацію йонів, які насичують смолу, і витримують при струшуванні до повного насичення, називають статичною обмінною ємністю (СОЄ). Найбільш розповсюдженими йонообмінними реакціями, які лежать в основі визначення обмінної ємності іоніту статичним методом, є такі:

для катіонообмінних смол:



для аніонообмінних смол:





Практична обмінна ємність, яка отримана в динамічних умовах (при пропусканні розчину, який містить йони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: динамічною обмінною ємністю йонообмінника до проскоку (Q_V або ДОЄ) та повною динамічною обмінною ємністю (ПДОЄ). Практична обмінна ємність шару йонообмінника до проскоку – ємність шару йонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою йонною або молекулярною формою через колонку з йонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого йонообмінника або 1 см³ об'єму шару.

Повну динамічну обмінну ємність знаходять за повним насиченням іоніту даним йоном, тобто розчин, який містить йони, що обмінюються, пропускають крізь колонку з іонітом до тих пір, доки концентрація розчину, який витікає з колонки, не стане рівною концентрації вхідного розчину. ПДОЄ більша, ніж ДОЄ. ПДОЄ, яка виражається в ммоль еквівалента на 1 г сухої смоли, не залежить від природи йону, який насичує іонообмінні групи, розмірів колонки, а також від випадкових факторів. ПДОЄ сухої сульфованої катіонообмінної

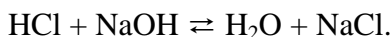
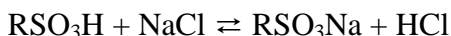
смоли, що знаходиться в H^+ -формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г.

Розглянемо приклади розрахунку статичної та динамічної обмінної ємності іоніту.

Приклад 1. До 0,5462 г сухої йонообмінної смоли в сульфокислотній формі додали до 100 см³ деіонізованої води, потім в колбу було додано 2,00 г сухого NaCl. Після встановлення рівноваги весь розчин був відтитрований стандартним розчином NaOH з молярною концентрацією 0,1051 моль/дм³, використовуючи індикатор метиловий оранжевий. На титрування використано 24,50 см³ стандартного розчину NaOH. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

Розв'язання:

1. Сутність визначення статичної обмінної ємності можна представити рівняннями:



2. Розраховуємо кількість речовини NaOH, яка еквівалентна кількості речовини H^+ -іонів в смолі:

$$n(H^+) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0,1051 \cdot 24,50 = 2,5750 \text{ ммоль.}$$

3. Статичну обмінну ємність катіоніту розраховуємо за формулою:

$$COE = \frac{n(H^+)}{m(RSO_3H)} = \frac{2,5750}{0,5462} = 4,71 \text{ ммоль/г,}$$

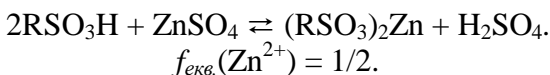
де $m(\text{RSO}_3\text{H})$ – наважка сухого товарного катіоніту, г.

Відповідь: $\text{COE} = 4,71$ ммоль/г.

Приклад 2. Через колонку, яка містить 6,00 г катіоніту з вологістю 20,0%, пропустили 250 см³ розчину ZnSO_4 з молярною концентрацією 0,05000 моль/дм³. Елюат збирали порціями об'ємом 50,0 см³. В кожній порції визначали вміст іонів Цинку титруванням ЕДТА і отримали наступні значення молярних концентрацій розчину Zn^{2+} (моль/дм³): I – 0,008000; II – 0,02900; III – 0,03800; IV – 0,05000; V – 0,05000 моль/дм³. Визначити повну динамічну обмінну ємність катіоніту (ммоль екв./г), враховуючи фактор еквівалентності йона Zn^{2+} в реакції йонного обміну рівним 1/2.

Розв'язання:

1. Сутність йонного обміну на катіоніті можна представити рівнянням:



2. Розраховуємо кількість речовини еквівалента Zn^{2+} , яка поглинається катіонітом з кожної порції розчину об'ємом 50,0 см³:

$$\text{I. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,008000) \cdot 2 \cdot 50,0 = 4,20 \text{ ммоль.}$$

$$\text{II. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,02900) \cdot 2 \cdot 50,0 = 2,10 \text{ ммоль.}$$

$$\text{III. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,03800) \cdot 2 \cdot 50,0 = 1,20 \text{ ммоль.}$$

$$\text{IV. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 0 \text{ ммоль.}$$

$$\text{V. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 0 \text{ ммоль.}$$

3. Обрахуємо загальну кількість речовини еквіваленту Zn^{2+} , яка поглинена 6,00 г катіоніту:

$$\Sigma n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль.}$$

4. Визначаємо масу води, яка міститься у катіоніті:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{6,00 \cdot 20}{100} = 1,20 \text{ (г).}$$

5. Визначаємо масу абсолютно сухого катіоніту:

$$m(\text{сух. кат.}) = 6,00 - 1,20 = 4,80 \text{ (г).}$$

6. Визначаємо повну динамічну обмінну ємність катіоніту.

$$\text{ПДОЄ} = \frac{7,50}{4,80} = 1,56 \text{ ммоль (1/2 Zn}^{2+}\text{)/г.}$$

Відповідь: ПДОЄ = 1,56 ммоль (1/2 Zn^{2+})/г.

Поглинені речовини вилучають із сорбенту під час пропускання через нього *елюенту*. При цьому проходить зворотній процес – *десорбція* і поглинені компоненти знову переходять у рідку фазу (*елюат*). *Сорбцією йонів із великого об'єму розчину і їх десорбцією в менший об'єм розчинника досягається концентрування речовин, що сорбуються.*

Елюент повинен володіти селективністю до того чи іншого йону в суміші, що розділяється. Підбираючи

склад і кислотність елюента, можна послідовно видалити з колонки всі йони, що сорбуються. Для цього часто використовують здатність йонів, що розділяють, за визначеної кислотності утворювати комплекси різної стійкості.

Приклад. Галій і Плюмбум можуть бути сорбовані на колонці з катіонітом СБС. Якщо потім колонку промити 3M розчином амоній ацетату, то йони плюмбуму(II), утворивши розчинний комплекс з ацетат-іонами, переходять в елюат, а Галій залишається на колонці, з якої елююється потім розчином хлоридної кислоти з молярною концентрацією 1,3 моль/дм³. Кількісні визначення компонентів після їх розділення можна виконати відповідними методами.

Динамічність процесу сорбції обумовлена багатократністю актів сорбції – десорбції компонентів, що розділяються, в потоці рухомої фази, і зумовлює більш високу ефективність хроматографічного способу у порівнянні з способами (методами) сорбції у статичних умовах, а також дозволяє без особливих складнощів досягти повного розділення складних сумішей.

Ефективність розділення двох йонів характеризується коефіцієнтом розділення, який визначається як відношення коефіцієнтів розподілу (за однакових умов) цих двох йонів $\alpha (A/B) = D_A/D_B$. Якщо $\alpha = 1$, то розділення йонів є неможливим. Для

розділення необхідно, щоб коефіцієнти розподілу D_A і D_B сильно відрізнялися.

Збільшити відмінність у сорбційній поведінці елементів, що розділяються, часто вдається за рахунок переведення одного із елементів, що розділяються, в аніонний комплекс, у той же час інший елемент має залишитися в розчині у формі вільного (сольватованого) катіону. Як приклад можна навести розділення йонів феруму(III) та алюмінію після додавання до розчину амоній тіоціанату, при надлишку якого Fe^{3+} -іони утворюють тіоціанатний комплекс $[Fe(SCN)_3]^{3-}$. Елементи легко розділяються за допомогою аніоніту. Особливо часто для цих цілей використовують органічні комплексанти.

Аналітичне і технологічне використання йонообмінної хроматографії багатогранне. За допомогою даного методу розділяють дуже близькі за властивостями елементи, такі як рідкоземельні елементи, трансуранові елементи, *цис-транс*-ізомерні комплекси Co, Pt, видаляють іони, що заважають (очищення води і розчинів цукру), проводять концентрування мікрокомпонентів із природних і промислових вод. Йонообмінну хроматографію широко використовують при аналізі сплавів, руд кольорових металів і продуктів їх переробки, відходів, що містять розсіяні елементи, а також стічних вод підприємств з метою розробки ефективних методів очистки промислових викидів.

Йонообмінники можна виготовити не тільки у вигляді дрібнозернистого порошку, але і у вигляді волокон, мембран і паперу. Іноді дрібні зерна сорбента наносять у вигляді тонкого шару на поверхню кульки із іншого матеріалу.

2.4. Хелатоутворюючі сорбенти

Великі перспективи мають різні синтетичні хелатні смоли. Наявність великої кількості органічних аналітичних реагентів, широкі відомості про взаємодію їх з елементами дозволяють створювати на полімерній основі смоли з різними групами цих реагентів. *Хелатоутворюючі сорбенти синтезують прищеплюючи до полімерної матриці органічні радикали, які містять хелатні групи.*

Хелатні смоли виявилися досить ефективними сорбентами для концентрування мікроелементів під час аналізу різних природних і промислових об'єктів. Їх селективність обумовлена головним чином природою введених функціонально-аналітичних груп і умовами сорбції. Процесом сорбції легко керувати, тому можливе як індивідуальне, так і групове концентрування.

Негативною властивістю хелатоутворюючих сорбентів є незворотність сорбції. Сфера їх застосування, а також неорганічних йонообмінників, обмежується безрегенеративним концентруванням.

До теперішнього часу отримані сорбенти, які повторюють комплексоутворюючі властивості всіх основних типів хелатоутворюючих екстрагентів. Створені також комплексоутворюючі сорбенти для йонів лужних і лужно-земельних металів шляхом прищеплення на полімерну матрицю краунетерів як функціональних груп.

2.5. Інші сорбенти

До гібридів *неорганічних сорбентів* відносяться неорганічні сорбенти з прищепленими органічними функціональними групами.

Приклади. Лейден та ін. розробили методи попереднього концентрування йонів на силікагелі або дрібних кульках скла з іммобілізованими на їх поверхні комплексоутворюючими групами. Диетилдитіокарбаматна група забезпечує сорбцію катіонів, діамідна група – аніонів.

Сорбція мікроелементів досить повна і в статичному варіанті. Якщо необхідно виділити сліди із великого об'єму, віддають перевагу колонковому варіанту, і в цьому випадку краще використовувати не силікагель, а скляні кульки. Після сорбції скляні кульки або частинки силікагелю змішують з рівною кількістю порошкоподібної целюлози, пресують і отриману таблетку аналізують рентгенофлуоресцентним методом.

Можна вилучати елементи із дуже розбавлених розчинів, наприклад, Селен із 2 дм³ води з концентрацією 10 нг/см³.

Для визначення слідових кількостей оксианіонів AsO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SeO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , WO_4^{2-} , і WO_3^- ці ж автори використали концентрування на пористих скляних кульках, поверхня яких оброблена N- β -аміноетиламінопропілтриметоксисиланом.

Із природних полімерів, які підходять як сорбенти для концентрування, слід назвати полісахарид *целюлозу* (або рослинну клітковину). Бавовна являє собою майже чисту целюлозу.

Приклад 1. Целюлозу застосовують для концентрування металів платинової групи із розбавлених розчинів.

Приклад 2. При визначенні мікрокількостей Cu, Fe, Mn і Zn в витяжках з ґрунту концентрування здійснюють пропусканням аналізованого розчину через вату з бавовни.

Приклад 3. Цей же сорбент використовують для концентрування слідів Cd, Cu і Pb під час аналізу питної води, ацетону і метанолу. Метод відрізняється простотою, оскільки целюлозні фільтри з сорбованими на них мікрокомпонентами без додаткової обробки можна аналізувати методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

В практичному аналізі застосовують також сорбенти на основі *поліуретанових піл* –

високопористих матеріалів з відкритими порами і з досить великою питомою поверхнею. Вилучення сорбованих домішок досягається розчиненням піни в гарячій нітратній кислоті.

На основі поліуретанових пін отримані також модифіковані (дитизоном, трибутилфосфатом, тіосечовиною) сорбенти.

ВИСНОВКИ. Сорбційне концентрування зазвичай забезпечує хорошу вибірковість розділення, високі значення коефіцієнтів концентрування. Для здійснення сорбційних методів не потрібно високих температур і складного обладнання, тому методи даної групи зручні для проведення робіт у польових умовах. Сорбція зручна і для групового концентрування.

ЛЕКЦІЯ 8

Тема навчального заняття:

„ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ МІКРОКОМПОНЕНТІВ”

Мета навчального заняття:

а) навчальна: формувати знання про основні електрохімічні методи концентрування.

б) виховна: розкрити значення кожного електрохімічного методу концентрування.

в) розвивальна: розвивати уявлення про основні електрохімічні методи концентрування мікродомішок.

Обладнання: комп'ютер, мультимедійний проєктор, матеріали демонстрації (презентація).

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – С. 78–92.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – С. 29–35.
3. Физико-химические методы анализа под ред. Алесковского. – Л. : Химия. – 1971. – С. 362–367.
4. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Химия. – 1988. – 256 с.
5. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М. : Мир : Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
6. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова; пер. с чешского, под ред. д.х.н. Б. Я. Каплана. – М. : Мир, 1980. – 279 с.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986. – С. 74–82.

Зміст лекції

1. ВСТУП

До електрохімічних методів концентрування відносять електровиділення (електроосадження), електродіаліз, електрофорез та інші методи. Їх застосовують для аналізу різноманітних природних і промислових об'єктів. Методики електрохімічного концентрування не потребують великих витрат реактивів і доступні практично будь-якій лабораторії.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ МІКРОКОМПОНЕНТІВ”

План:

1. Переваги електрохімічних методів концентрування.
2. Електровиділення.
 - 2.1. Електроосадження із зовнішнім джерелом струму.
 - 2.1.1. Концентрування з використанням катодних процесів. Електроосадження домішок і електроосадження макрокомпонента.
 - 2.1.2. Концентрування з використанням анодних процесів. Анодне розчинення.
 - 2.2. Інші різновиди методу електроосадження.
3. Концентрування цементацією.

3. Переваги електрохімічних методів концентрування слідів металів

Перевагою електрохімічних методів концентрування є зменшення небезпеки забруднення об'єкта, що аналізується, сторонніми речовинами, які вносяться з реактивами, так як у багатьох випадках при електрохімічному концентруванні єдиним «реактивом» є електричний струм. Електрохімічні методи при певних умовах володіють селективністю і високою чутливістю, що також дуже важливо при визначенні «слідів» окремих речовин у складних об'єктах.

Нарешті, саме електрохімічні методи найбільш пристосовані для автоматичного контролю виробництва. Електрохімічні методи дозволяють організувати контроль на відстані, так як вимірюючий пристрій, на якому читаються покази, що характеризують хід технологічного процесу, може бути винесений за межі приміщення, в якому здійснюється сам процес концентрування.

2. Електровиділення

Електролітичне виділення (електроосадження)

– осадження речовини з рідкої фази на електроді в результаті протікання окисно-відновних реакцій з гетерогенним перенесенням електронів. Електроосадження застосовують для індивідуального і групового концентрування мікрокомпонентів і для виділення матриці. В залежності від рушійної сили процесу можна виділити чотири способи проведення електроосадження:

електролітичне виділення під дією різниці потенціалів, яка задається від зовнішнього джерела струму;

хімічне осадження продуктів окисно-відновних реакцій, що проходять на електродах під дією прикладеної різниці потенціалів;

електролітичне виділення на одному з електродів гальванічного елементу (*внутрішній електроліз*);

самочинне осадження на поверхні більш електронегативного металу (*цементация*).

У першому і другому способі проведення електроосадження проходить хімічний розклад речовини (відновлення чи окиснення) *під дією зовнішнього джерела електричного струму – електроліз*.

У двох останніх випадках процес виділення проходить за рахунок внутрішньої енергії системи.

Метод електроосадження не орієнтований на конкретний метод наступного визначення елементів, що виділяються на електродах. Методи електрохімічного концентрування комбінують з різними методами наступного визначення: спектрофотометрією, полярографією, атомно-абсорбційною спектрометрією, атомно-емісійною спектрометрією, рентгено-флуоресцентним аналізом, мас-спектрометрією та іншими методами. У таких електрохімічних методах аналізу, як електрогравіметрія, кулонометрія* та інверсійна вольтамперометрія, електроосадження є обов'язковим елементом аналітичної процедури.

Розглянемо основні особливості концентрування електролітичним виділенням під дією різниці

* Кулонометрія заснована на вимірюванні кількості електрики, що затрачається на електроосадження.

потенціалів, яка задається від зовнішнього джерела струму.

2.1. Електроосадження із зовнішнім джерелом струму

Електроосадження із зовнішнім джерелом струму, як правило, проводять на катоді. Анодне осадження, наприклад у формі оксидів PbO_2 або MnO_2 , використовують рідко.

«Класичний» електроаналіз, заснований на електролітичному виділенні металу на інертному катоді (або в деяких випадках оксиду металу на аноді) з наступним гравіметричним визначенням, у теперішній час застосовується рідко. Електрогравіметрія характеризується низькою селективністю, тривалістю і складністю процедури виділення. В електрогравіметрії найчастіше віддають перевагу платиновим катодам і анодам, які виконані у вигляді сітки або сітчастого циліндру, що забезпечує максимальну площу поверхні електроду і можливість інтенсивної циркуляції розчину відносно поверхні електроду.

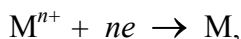
Сучасні форми «класичного» електроаналізу використовують найрізноманітніші електроди і нові фізичні і фізико-хімічні методи наступного визначення.

Концентрування електролізом, як уже зазначалось може бути здійснено як при катодному, так і при анодному процесі. Оскільки частіше проводять електролітичне виділення металу на катоді, розглянемо

особливості концентрування електроосадженням на катоді.

2.1.1. Концентрування з використанням катодних процесів

Осадження на катоді проходить у відповідності до напівреакції:



потенціал якої може бути розрахований за рівнянням Нернста. Реальні потенціали виділення будуть відрізнятися від розрахованих на значення *перенапруги* електродної реакції. *Перенапряга* – надлишкова напруга, яку потрібно створити на електроді, щоб протікав електроліз.

Електролітичне виділення може бути здійснене у різних режимах: при постійній прикладеній зовнішній напрузі; при постійній силі струму (гальваностатичний режим); при контрольованому потенціалі робочого електроду, наприклад потенціалу катоду (потенціостатичний режим). Стабілізація катодного потенціалу досягається автоматично за допомогою потенціостатів – приладів, що підтримують строго задані потенціали катоду і аноду. Таким чином можна провести кількісне розділення суміші йонів металів з близькими потенціалами розкладу, за умови підтримання за кожним разом значення потенціалу, який відповідає кількісному виділенню більш електропозитивного катіону.

В загальному випадку можливості *індивідуального концентрування* визначаються тим, наскільки відрізняються потенціали виділення елементів, що розділяються.

Для проведення *групового концентрування* потенціал катоду змінюється у *визначених межах*.

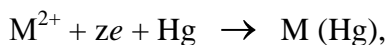
При катодному процесі концентрування на катоді можна виділяти як елементи слідів, тобто концентрувати мікрокомпонент, так і елементи основи (макрокомпонент). Домішки у такому випадку залишаються у розчині і потім аналізуються.

Матеріали електродів. Як катоди можна використовувати *різні тверді електроди*: платину, золото, срібло, графіт, скловуглець, мідь, вольфрам, сплави платини з іридієм; *настові електроди, рідкий ртутний катод*. Як інертний анод у вигляді прямої дротинки, спіралі, сітки чи пластинки використовують платину, платино-іридієвий сплав (10% Ir) та іноді срібло і свинець.

Приклад 1. При визначенні Плюмбуму і Меркурію у біологічних об'єктах зразки озолляли, залишки після озолення розчиняли, сліди Плюмбуму і Меркурію осаджували на платиновому катоді. Наступне визначення Плюмбуму і Меркурію проводили полярографічним і спектрофотометричним методами.

При виділенні слідових кількостей елементів на графітовому електроді зручно наступне їх визначення проводити спектральним методом.

Найбільш широке застосування в концентруванні слідів елементів електроосадженням знайшов *рідкий ртутний катод*. Важливою перевагою ртутного катода є те, що метали, які виділяються на катоді, не залишаються на поверхні, а переходять у ртуть, утворюючи амальгами:



поверхня ртутного катода при цьому не змінюється. Крім того, на ртуті, як відомо, дуже велика перенапруга для виділення водню, що дозволяє виділити на ртутному катоді ряд важких металів навіть із кислих розчинів.

Як електроліти при електролізі із ртутним катодом можна використати розбавлені розчини сульфатної або хлоратної(VII) кислоти, можна також використати різні інші електроліти, які містять нітратну, хлоридну, фосфатну, фторидну (флуоридну), ацетатну, оксалатну, цитратну, тартратну кислоти, буферні розчини. Можливість використання добавок для утворення комплексів дуже важлива з точки зору вибіркового концентрування. Електроліз на ртутному катоді *зручний і для групового виділення* із дуже розбавлених розчинів слідів важких і кольорових металів. На ртутному катоді можна кількісно осадити

Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Tc, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi і Po.

Манган, рутеній, стибій, лантан і неодим виділяються неповністю, а йони таких елементів, як Tl, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, B, Al, P, U, йони лужних і лужно-земельних металів, як правило, кількісно залишаються в електроліті.

На ртутному катоді можна виділити як елементи слідів, так і елементи основи. Для електроосадження мікрокомпонента і для електроосадження макрокомпонента сконструйовані різні ячейки.

Для електроосадження на ртутному катоді слідів елементів, що визначаються, зручно використовувати ячейку, яка зображена на рисунку 8.1. Протягом декількох годин сліди елементів, які визначаються, (або одного елемента, що визначається), осаджуються на ртутному катоді, а елементи основи залишаються в електроліті.

Після закінчення електролізу отриману розбавлену амальгаму видаляють з ячейки і сліди елементів, які визначаються, відділяють від ртуті. Це можна зробити різними методами.

1. Відгонкою ртуті при 350 °С в потоці азоту в човнику з плавленого кварцу. Залишок розчиняють у невеликій кількості мінеральних кислот і визначають домішки фізико-хімічними або фізичними методами. В цьому випадку є небезпека втрати металів з високим тиском парів, наприклад, кадмію.

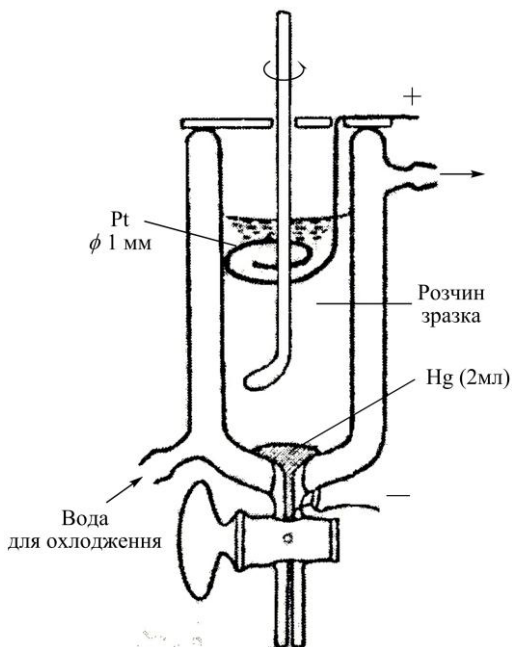


Рис. 8.1. Електролізна ячейка із ртутним катодом для концентрування мікрокомпонента.

2. Сліди елементів, що визначаються, можна відділити від амальгами, обробляючи її кислотами чи іншими відповідними розчинами. Але розчинити сліди елементів, що визначаються, повністю без переведення в розчин значних кількостей ртуті дуже важко. Навіть в 1 дм^3 води при кімнатній температурі розчиняється $\sim 25 \cdot 10^{-6}$ г ртуті.

3. Для відокремлення елемента, що визначається, використовують також метод анодного розчинення. При цьому амальгаму використовують як анод і проводять анодне розчинення при контрольованому

потенціалі, значно меншим, ніж потенціал розчинення ртуті у розчинах солей, таких як 0,1–0,5 н. розчини K_2SO_4 або KCl . Отриманий розчин, який містить сконцентровані і відокремлені домішки, аналізують.

Розглянемо деякі приклади виділення слідів металів на ртутному катоді.

Приклад 1. Домішки Cd , Co , Cu , Fe , Ni , Pb , Zn і Bi в урані і його сполуках при вмісті їх порядку 10^{-4} % виділяли на ртутному катоді із розбавлених розчинів сульфатної або хлоратної(VII) кислот. Після відгонки ртуті домішки визначали спектрофотометричним або полярографічним методами.

Приклад 2. Кобальт в титані і цирконії, Ферум, Нікель, Кобальт, Купрум і Кадмій у високочистих магнії і алюмінії виділяли на ртутному катоді із розчинів сульфатної кислоти. При використанні методу відгонки ртуті і спектрофотометричному або полярографічному наступному визначенні можна було визначати 10^{-5} % вказаних домішок. У цих визначеннях при концентруванні на ртутному катоді використовували струм постійної сили 1–2 А (густина струму на катоді $0,1$ – 1 А/см², прикладена напруга 7–20 В і об'єм електроліту 100 см³).

У розглянутих вище методах сліди елементів, які визначаються, після осадження на ртутному електроді, перед визначенням відокремлювали від електрода. Однак більша чутливість визначення досягається, якщо процес анодного розчинення амальгами ртуті

вимірюється електрохімічними методами, такими як інверсійна вольтамперометрія або кулонометрія.

В *інверсійній вольтамперометрії* елемент, який визначається, виділяють електролізом із дуже розбавленого розчину на поверхні індиферентного електроду (ртутній каплі або тонкій плівці ртуті на графітовому електроді чи просто на графітовому електроді) при постійному потенціалі, достатньому для відновлення йонів металу, що визначаються, а потім проводять анодне розчинення концентрату, зміщуючи потенціал електроду у сторону менш від'ємних значень порівняно з потенціалом електролізу, і реєструють анодний струм електророзчинення продукту електролізу як функцію потенціалу. Повне електроосадження і повне анодне розчинення слідів елемента в цьому методі не обов'язкове.

На *ртутному електроді* речовина, що визначається, накопичується (концентрується) у вигляді амальгами; на *поверхні твердих електродів* – у вигляді твердого осаду металу чи малорозчинної сполуки.

Криву анодного розчинення накопиченої речовини називають вольтамперною кривою (рис. 8.2). Вона показує зміну струму анодного розчинення накопиченої речовини в залежності від прикладеної напруги і має форму кривої з максимумом анодного струму. За потенціалом анодних піків можна судити про природу відновленого елемента, а за висотою – про концентрацію.

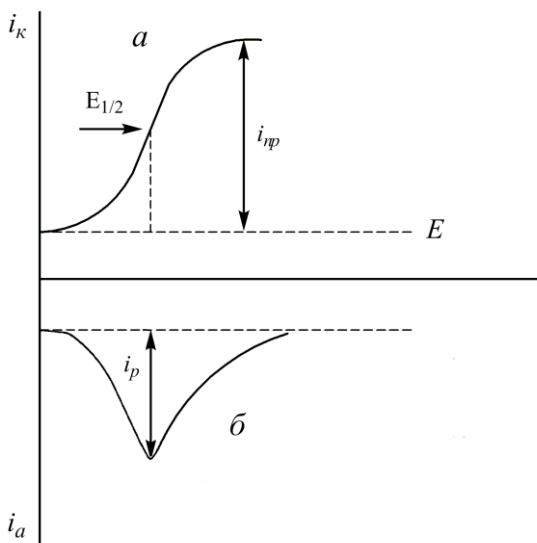


Рис. 8.2. Схематичне зображення принципу інверсійної вольтамперометрії.

Нижня межа концентрацій, які визначаються методом інверсійної вольтамперометрії складає 10^{-8} – 10^{-9} моль/дм³. Це найчутливіший із електрохімічних методів.

Матеріали індикаторних електродів в інверсійній вольтамперометрії. Індикаторні електроди в інверсійному електрохімічному аналізі служать як для накопичення речовини, яка визначається, із розчину, так і для дослідження процесу розчинення. На протязі всього процесу характеристики електроду повинні зберігатись незмінними (площа чи об'єм і характер поверхні електроду). Як індикаторні електроди застосовують стаціонарні ртутні

електроди, ртутні плівкові електроди, тверді електроди, пастові електроди.

Метод інверсійної вольтамперометрії, в якому як індикаторний електрод використовується стаціонарний ртутний електрод, називають амальгамною полярографією з накопиченням (АПН). Цей метод розробляли Р. Кальвода (Прага), В. Кемуля (Львів), С. І. Синюкова зі співробітниками, О. Н. Виноградова зі співробітниками (у Москві) і А. Г. Стромберг з великим колективом (у Томську).

Стаціонарний ртутний електрод в інверсійній вольтамперометрії найчастіше являє собою невелику висячу або лежачу ртутну краплю (рис. 8.3).

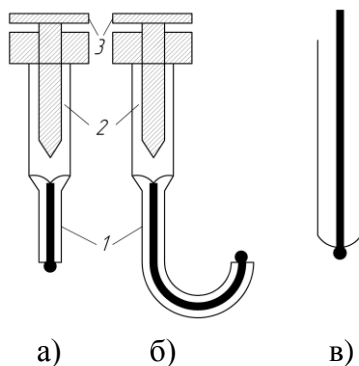


Рис. 8.3. Деякі типи стаціонарних ртутних катодів з витискуваною краплею ртуті:

- а) з висячею краплею (1 – капіляр, 2 – ртуть, 3 – мікрометричний гвинт);
- б) ртутний електрод з лежачою краплею; в) ртутна крапля, яка підвішена на платиновому контактї.

Із **твердих** електродів в інверсійній вольтамперометрії використовують головним чином **графітові електроди** у вигляді стрижнів діаметром 5–6 мм, довжиною 10–15 мм (рис. 8.4а). Робочою поверхнею електрода є його торець, бічна частина покрита ізолюючим матеріалом (парафін чи поліетилен). Основною перевагою графітового електрода є велика робоча область потенціалів внаслідок високої перенапруги виділення на ньому водню і кисню.

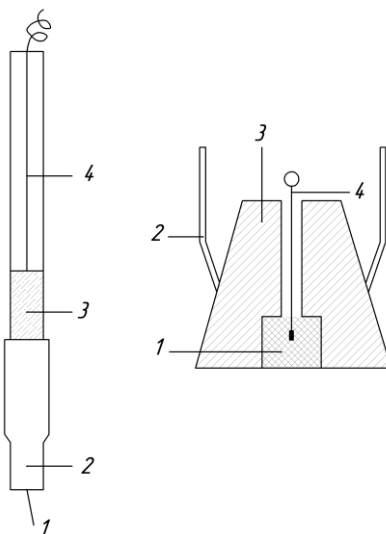


Рис. 8.4. Графітовий (а) і пастовий (б) електроди:
а) 1 – графітовий торець; 2 – ізолюючий матеріал;
3 – вугільний порошок; 4 – мідна дретина.
б) 1 – паста; 2 – тримач; 3 – фторопласт; 4 – контакт.

З інших матеріалів для **твердих** електродів в інверсійній вольтамперометрії застосовують

піролітичний графіт, що отримують піролізом деяких газів, які містять метан або етан при 1900–2500 °С. Піролітичний графіт хімічно чистіший, володіє підвищеною хімічною інертністю і малою пористістю порівняно з полікристалічним графітом.

Ще кращими властивостями володіє **скловуглець**. Його отримують карбонізацією деяких органічних речовин (целюлози, формальдегіду) при підвищеному тиску, а потім піддають температурній обробці при 1300–3000°С. Скловуглець найбільш хімічно інертний серед всіх форм Карбону, він малопористий і непроникний для газів.

Для підвищення чутливості і точності визначення використовують графітовий електрод, на поверхню якого електрохімічно нанесено ртуть у вигляді мікрокрапель. Такий електрод отримав назву **ртутно-графітовий (РГЕ)**.

Електролітичне концентрування мікродомішок можна проводити *на катодах з вугільної пасти – пастових електродах*. **Пастові електроди** являють собою суміш подрібненого вугілля або графіту з органічною рідиною, яка є нелеткою і не змішується з водою. Невелику кількість отриманої пасти поміщають в торець електродного поліетиленового або тефлонового тримача (рис. 8.4б). З протилежного боку в пасту впресовують мідну дротину, яка необхідна для виштовхування пасти і підведення струму. Робоча

область потенціалів для пастового електроду складає від +1,2 до -1,0 В.

Для електроосадження елементів основи на ртутному катоді використовують ячейку, зображену на рис. 8.5. В принципі будова ячейки така ж, як і при виділенні слідів (рис. 8.1).

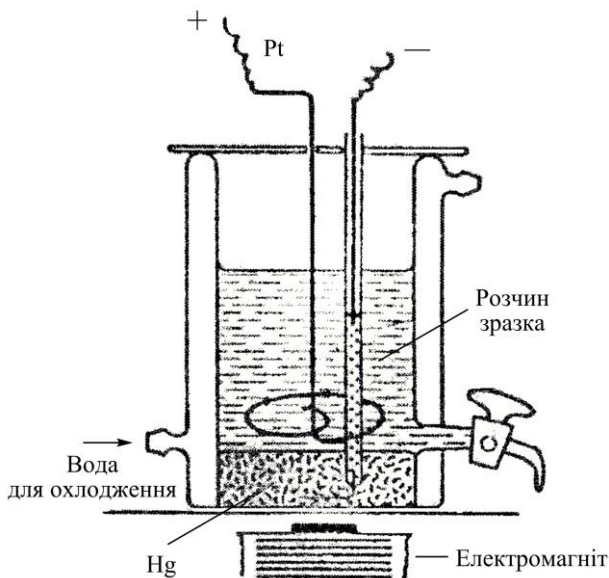


Рис. 8.5. Електролізна ячейка із ртутним катодом для видалення макрокомпонента.

Поверхню контакту ртуті і електроліту енергійно перемішує магнітна мішалка або використовують механічне перемішування. При цьому з поверхні ртуті неперервно видаляються осаджені метали і збільшується швидкість осадження.

Після закінчення електролізу розчин, який містить сліди елементів, що визначаються, видаляють з ячейки і аналізують.

Цей метод широко використовують для відокремлення Феруму – основи сталей, сплавів при аналізі в них U, B, Al, Ti, W, V, Ca і Mg, РЗЕ.

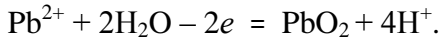
Застосування маскуючих речовин і регулювання потенціалу дозволило відокремити Купрум при аналізі слідів (10^{-4} %) Ni і Zn у міді високої чистоти. Купрум осаджували на ртутному катоді із буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ у присутності гідразину.

Кількість праць, присвячених електролізу на ртутному катоді, продовжує зростати, оскільки цей метод (особливо в поєднанні з контролем катодного потенціалу) дає добрі результати і є єдиним можливим в деяких випадках відносного концентрування.

2.1.2. Концентрування з використанням анодних процесів. Анодне розчинення

Як уже зазначалося раніше, концентрування може бути здійснено, використовуючи анодні процеси. При цьому можливі два випадки:

1. Електроліз розчину, який аналізується, проводиться з нерозчинним анодом в розрахунку на виділення на ньому домішки, яку визначають, у вигляді оксиду. Таким чином можуть бути сконцентровані йони Pb^{2+} і Mn^{2+} , які за відповідних умов осаджуються на аноді у вигляді PbO_2 і MnO_2 .



Таким чином можна концентрувати з багатокомпонентних розчинів малі кількості Плюмбуму. Закінчують визначення у таких випадках частіше всього полярографічним методом після розчинення осаду.

2. Як анод може використовуватися сам метал, який аналізують, що містить домішки (рис. 8.6). В цьому разі домішка, що нас цікавить, може бути переведена у розчин або, навпаки, в розчин можна перевести основний метал (макрокомпонент); домішка залишається у вигляді шламу.

При використанні методу концентрування із застосуванням як аноду металу, який аналізується, доводиться стикатися зі значними утрудненнями. Якщо при анодному процесі проходить розчинення домішок, а основний метал не розчиняється, то процес може припинитися внаслідок того, що основний метал закронує всі домішки. Якщо ж розчиняється основний компонент, то домішки не будуть утримуватися на аноді, а будуть осипатися у вигляді шламу, який необхідно якимсь чином кількісно зібрати. Застосування для цього діафрагменних мішечків не завжди приводить до задовільних результатів, коли мова йде про мікродомішки.

Вказаних вище недоліків можна в багатьох випадках уникнути, якщо анодне розчинення зразка, який аналізують, поєднувати з виділенням

макрокомпоненту на ртутному катоді. При цьому анодному розчиненню підлягають і мікро- і макроскладові аноду. Таким чином визначали сліди Бору у чистому нікелі (рис. 8.6). Розчинення зразка в 0,02 н. розчині H_2SO_4 і осадження елементу основи проходить одночасно. Нема загрози забруднення розчину матеріалом (стороннього) аноду. Крім того, невеликий об'єм сульфатної кислоти зменшує загрозу забруднення розчину, який потім аналізують, домішками, що містяться у самій сульфатній кислоті.

З наступним спектрофотометричним визначенням таким чином визначали до $10^{-4}\%$ Бору в зразку нікелю.

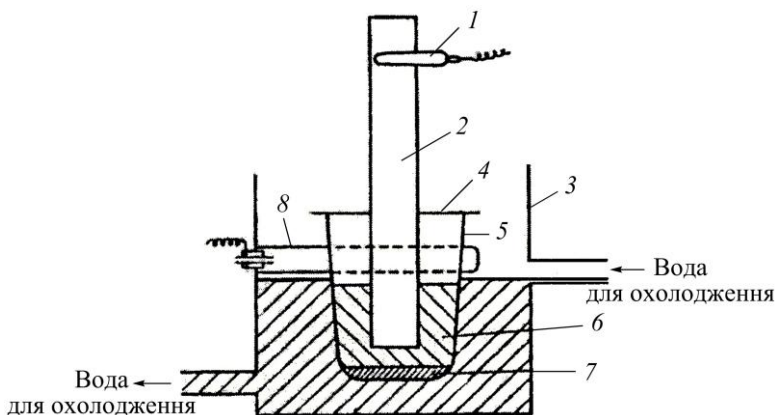


Рис. 8.6. Електролізна ячейка із ртутним катодом і застосуванням як аноду металу, який аналізується:
 1 – зажим для підведення позитивного потенціалу; 2 – зразок металу; 3 – посудина для охолодження; 4 – поліетиленова кришка; 5 – платиновий тигель; 6 – електроліт; 7 – ртуть;
 8 – пружинний зажим для підведення негативного потенціалу, який закріплений у посудині для охолодження.

З наступним спектрофотометричним визначенням таким чином визначали до 10^{-4} % Бору в зразку нікелю.

Цей же метод був застосований при аналізі алюмінію у залізі (використовували 0,5 М хлоратну(VII) кислоту). З наступним полярографічним аналізом визначали до $3 \cdot 10^{-5}$ % алюмінію в залізі.

2.2. Інші різновиди методу електроосадження

Як відмічалось вище, існують інші різновиди електрохімічних процесів, що приводять до утворення твердої фази на поверхні електродів в результаті гетерогенних окисно-відновних реакцій: *хімічне осадження, внутрішній електроліз, цементация.*

Якщо в розчині присутній або спеціально введений реагент, здатний утворювати малорозчинну сполуку з окисненою чи відновленою формою елемента, що утворюється в результаті електрохімічного процесу під дією зовнішнього джерела струму, то на відповідному електроді пройде *хімічне осадження малорозчинної сполуки.* Вибірковість виділення досягається підбором реагента-осаджувача. Як осаджувачі використовують гідроксид-іони або хелатоутворюючі органічні реагенти, наприклад 8-оксихінолін, дитизон, диметилглюксим та ін. Процес електроосадження при цьому протікає у кілька стадій: спочатку перенесені з об'єму розчину до електроду йони змінюють ступінь окиснення за рахунок

перенесення електронів, а потім йони у відновленій чи окисненій формі взаємодіють з реагентом-осаджувачем, утворюючи на електроді осад малорозчинної сполуки. Хімічне осадження на електродах продуктів електрохімічних окисно-відновних перетворень як метод розділення і концентрування не має яких-небудь переваг перед звичайним хімічним осадженням.

Внутрішній електроліз – електроосадження на одному з електродів **гальванічного елементу**. Для його здійснення необхідно взяти два електроди з різних металів, з'єднати їх і опустити в розчин, що аналізується. Іноді, щоб змінити різницю потенціалів між електродами, катод опускають у розчин, що аналізується, а анод занурюють в необхідний електроліт і між катодом і анодом встановлюють пористу перегородку. Катодом зазвичай служить менш активний метал, наприклад, платина, а анодом – цинк, алюміній, свинець. Катод попередньо зважують. При роботі гальванічного елементу анод окиснюється, переходячи в розчин у вигляді йонів, а електрони, які вивільняються, переходять по проводу до катоду, який передає їх йонам визначуваного компонента, відновлюючи їх до вільного металу. Виділятися на катоді можуть лише ті метали, окисний потенціал яких більше, ніж окисний потенціал аноду. Змінюючи матеріал аноду і склад електроліту в анодній камері, можна досягнути вибіркового осадження потрібного компонента з розчину, що аналізується. Внутрішнім

електролізом можна виділяти такі малі кількості металів, які звичайним електролізом виділити неможливо.

3. Концентрування цементациєю

У сучасній аналітичній практиці при концентруванні слідових кількостей металів часто користуються *цементациєю*, тобто *витісненням одних металів із розчинів їх солей іншими металами (наприклад, витіснення міді із розчину її солі залізом)*. При цьому метал, який виділяється, відкладається безпосередньо на металі, що застосовується для його витіснення (мідь відкладається на залізі).

Цементация – електрохімічний процес, який часто називають внутрішнім електролізом. Термодинамічна можливість протікання цементациї визначається співвідношенням величин електродних потенціалів. Метал, що витісняє, повинен мати більш від’ємний електродний потенціал, ніж той, що витісняється, тому за положенням елементу в ряді напруг: **Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Ti, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Au, Pt** можна заздалегідь більш чи менш точно встановити, які метали будуть осаджені, а які залишаться у розчині при застосуванні даного металу-цементатору. Потрібно при цьому згадати основний наслідок із ряду напруг: *кожний метал може витіснити із солей всі інші, розташовані в ряді напруг правіше за нього.*

При зануренні металу-цементатору в розчин, який містить йони металу, що витісняється, починається електрохімічна взаємодія, в результаті якої утворюються ділянки поверхні, покриті металом, що витісняється, – катодні ділянки. Одночасно виникають анодні ділянки, де протікає зворотний процес – йонізація атомів металу, що витісняє, і перехід їх у розчин.

Атоми на поверхні металу енергетично нерівноцінні. Відмінності в рівнях енергії можуть бути пов'язані з присутністю сторонніх атомів у твердому розчині, періодичними флуктуаціями, які обумовлені тепловим коливанням атомів, дефектами в кристалічній решітці. Катодні ділянки, очевидно, будуть переважно виникати в місцях (точках) поверхні з більш високим електродним потенціалом.

Оскільки катодні та анодні ділянки з'єднані, електрони від анодних ділянок переходять до катодних, де проходить розряд йонів металу, що витісняється. Зовнішнім ланцюгом такого короткозамкнутого елемента є електроліт, омичний опір якого залежить від концентрації йонів у розчині. Після утворення катодних ділянок осадження металу продовжується переважно на цих ділянках, і протягом осадження основної маси металу анодні та катодні ділянки розмежовані. Осадження металу на вже утворених катодних ділянках енергетично вигідніше, так як не

потребує затрат енергії на утворення зародків нової фази.

Цементация складається з послідовних стадій:

- 1) підведення йонів до катодної поверхні (і відведення йонів від анодної поверхні) через дифузійний і подвійний шар;
- 2) електрохімічного перетворення (тобто розряду йонів на катодних ділянках, йонізації – на анодних ділянках).

Електрохімічне перетворення, у свою чергу, протікає через проміжні стадії. Так, катодний процес включає: дегідратацію йону і сорбцію його на поверхні; розряд йону з утворенням атома металу; утворення зародку кристалізації і його приєднання до кристалічної решітки металу, що цементується.

Стадії анодного процесу: йонізація атома з утворенням йону металу, сорбованого на поверхні; гідратація сорбованого йону і його десорбція; транспорт йону від поверхні в об'єм розчину.

Процес цементации буде протікати до встановлення рівноваги.

Швидкість цементации залежить від величини питомої поверхні і активності металу, що цементується. Наприклад, цинковий пил, отриманий конденсацією парів цинку, активніший пилу, отриманого розпиленням рідкого цинку струменем стисненого повітря.

У гідрометалургії кольорових і рідкісних металів найбільш поширені процеси цементации

порошкоподібними металами (цинковим пилом, порошками заліза і нікелю). У деяких випадках цементацію проводять на цинкових або алюмінієвих листах (наприклад, цементація індію на алюмінії).

Цементація – вибірковий метод вилучення елементів. Благородні метали Ag, Au, Pt із розчину самовільно осаджуються на ртуті. До розчину 50–500 см³ додають невеликі кількості ртуті (0,5–2 см³) і перемішують магнітною мішалкою. Сліди металів повністю збираються у крапельках ртуті (1–4 см³) протягом від 30 хв до декількох годин, причому менш благородні (такі як Cu) залишаються у розчині. Ртуть потім відділяють відгонкою. Таким шляхом відділяли Ag від Cu і Fe, Au від Cu.

Розроблені методики концентрування Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Nb, Fe цементацією на порошок магнію, Nb і Fe – на порошок цинку, Cu – цементацією на порошок заліза та інші.

Внаслідок того, що у металах-цементаторах завжди міститься деяка кількість металів, які визначаються, необхідно ставити „холості” досліди.

Концентрування цементацією зручно проводити у концентраторі, детально з його будовою і роботою ознайомимося на лабораторних заняттях.

Відновлені метали зазвичай розчиняють разом з металом-цементатором у невеликому об'ємі реактиву. При цьому проходить значне концентрування йонів металів, які визначають. У ряді випадків можливе

вибіркове розчинення мікрокілЬкостей осадженого металу за допомогою сильних окисників без переведення в розчин основної маси цементатору. Це досягається тоді, коли метал-цементатор легко переходить у пасивний стан, а осаджений метал не утворює захисної окисної плівки. Наприклад, осаджену мідь на частинках заліза можна розчинити в суміші 1 *M* розчину NH_4OH і 3% розчину H_2O_2 , в цій суміші залізо практично не розчиняється.

За допомогою цементації йони елементів, що визначаються, можуть бути вилучені із розчинів, які містять великі кількості солей і кислот, при будь-яких малих концентраціях йонів елементів, що вилучаються. Потрібно мати на увазі, що у присутності деяких окисників (наприклад, HNO_3) на поверхні металу-цементатору може утворитися окисна плівка, яка заважає нормальному проходженню процесу цементації.

Для концентрування цементацією можна з успіхом застосовувати не тільки тверді метали, але і різні амальгами. При роботі з амальгами можливості цементації стають набагато ширші, так як у вигляді амальгами як цементатор можна використати навіть такий електронегативний метал, як натрій, який, як відомо, не може бути застосований у водних розчинах. Амальгаму цинку, наприклад, застосовують для видалення домішок із розчинів, які містять Індій, так як

за певних умов Індій, хоча і значно більш позитивний, ніж Цинк, на цинку не виділяється.

ВИСНОВОК

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з електрохімічними методами концентрування, перевагами електрохімічних методів концентрування слідів металів в порівнянні з іншими методами концентрування.

ЛЕКЦІЯ № 9

Тема навчального заняття: „МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ ВИПАРОВУВАННЯМ І КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ”

Мета навчального заняття:

а) *навчальна*: формувати знання про методи концентрування випаровуванням і кристалізацією;

б) *виховна*: розкрити значення методів концентрування випаровуванням і кристалізацією в аналізі мікрокомпонентів;

в) *розвивальна*: розвивати уявлення про фізичні методи концентрування.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, дедукції, метод порівняння), загально-педагогічні методи .

План заняття:

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003 – С. 199–222.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1991. – С. 35–41.

3. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. :Химия, 1982. – С. 93–128.
4. Скороход О. Р. Химический анализ. Основы методов концентрирования и разделения веществ / О. Р. Скороход. – М. : Издательство БГУ им. В. И. Ленина, 1980. – С. 29–34.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– С. 33–60.
6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1999.– Книга 1. – С. 255–263.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Як ви вже знаєте, концентрування застосовують для збільшення концентрації визначуваного компоненту до тієї кількості, яку вже можна визначити тим чи іншим методом. Сьогодні ми більш детально зупинимось саме на методах концентрування випаровуванням і кристалізацією. Вивчення даного питання є дуже важливим, адже отримання достовірних результатів визначення при проведенні різних аналізів є питанням професійної компетентності фахівця у будь-якій галузі.

1. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції:

„МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ ВИПАРОВУВАННЯМ І КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ”

План

1. Методи випаровування.

- 1.1. Дистиляція.
 - 1.2. Відгонка.
 - 1.3. Сублімація.
2. Методи концентрування кристалізацією.
 - 2.1. Класифікація кристалізаційних методів.
 - 2.2. Спрямована кристалізація і зонна плавка.
3. Інші методи концентрування.
 - 3.1. Фільтрація.
 - 3.2. Седиментація та ультрацентрифугування.
 - 3.3. Діаліз.
 - 3.4. Флотація.
 - 3.5. Дифузійні методи.
 - 3.6. Пробірна плавка.

1. Методи випаровування

Випаровування (рос. испарение) – це процес, у якому газоподібні і леткі сполуки переходять із рідкої або твердої фази у газу. Методи концентрування випаровуванням включають в себе **дистиляцію** (проста дистиляція, ректифікація, дистиляція у глибокому вакуумі), **відгонку** (випарювання, відгонка після хімічних перетворень, у тому числі суха і мокра мінералізація) і **сублімацію**.

У основі усіх методів лежить відмінність в тиску пари основної сполуки і домішки або, іншими словами, відмінність в коефіцієнтах розподілу макро- і мікрокомпонентів в системах рідина – пара або тверде тіло – пара (газ).

При дистиляції, звичайному випарюванні, сухій і мокрій мінералізації, сублімації значення температур коливаються від ста до кількох сотень градусів. Селективне випаровування домішок із твердих проб або розплавів проводять при температурах більше 1000 °С.

1.1. Дистиляція

Дистиляція (перегонка) – розділення рідких сумішей на фракції різного складу шляхом часткового випарювання з наступною конденсацією утворених парів.

Методи дистиляції засновані на різній леткості речовин при нагріванні. Якщо дистиляцію використовують для видалення макрокомпонента, то мікрокомпонент концентрується у вихідній рідкій фазі.

При великій різниці у температурах кипіння компонентів достатньо **простої (одностадійної) дистиляції**. У випадку систем з великим числом компонентів, які киплять при близьких температурах, використовують багатоступінчасте розділення (**фракційна дистиляція**), тобто **ректифікація**, яку здійснюють у насадочних колонках. Принцип фракційної дистиляції у ректифікаційній колонці заключається у протитечійному проходженні частини конденсату і пари, що піднімається вгору, між якими проходить інтенсивний обмін. При цьому пара збагачується більш летким компонентом.

При ректифікації рідку вихідну суміш поміщають в нижню частину колони, що нагрівається. Пара, що утворюється, піднімається вгору і конденсується в дефлегматорі, що охолоджується. Частина конденсату (флегма) повертається на зрошення у верхню частину колонки, а рідина, що залишилася, відбирається. Таким чином, флегма, повертається в перегінну колбу, збагачується менш летким компонентом, а газова фаза, що поступає вгору, – більш летким. Багатократне повторення актів випаровування – конденсації при достатній висоті колони призводить до отримання майже чистого найбільш леткого компоненту. Для повнішого розділення поверхню зіткнення флегми з парою збільшують, заповнюючи колонку скляними намистинами або "завитками".

Методом ректифікації розділяють компоненти з дуже близькими властивостями, наприклад ізотопи одного і того ж елементу. Його широко застосовують для технологічного або препаративного розділення різноманітних сумішей органічної і неорганічної природи (бензин, гас, спецоливи), для виділення індивідуальних речовин (кисень, азот, етанол, бензен та ін.). У неорганічному аналізі цей метод застосовують епізодично, бо найчастіше аналізують об'єкти, що помітно різняться за леткістю макро- і мікрокомпонентів.

Дистиляцію речовин, які мають низьку термічну стійкість, проводять при пониженому тиску, температура кипіння розчину при цьому знижується. Якщо речовини розділяють при кінцевому тиску 1,3–1,8 кПа і нижче, то такий процес називають **молекулярною дистиляцією** або **дистиляцією у вакуумі**.

Цей метод використовують, наприклад, для концентрування нелетких мікродомішок в тетрахлориді кремнію SiCl_4 (рідина) і тетрахлориді титана TiCl_4 (рідина) з наступним атомно-емісійним визначенням (межа виявлення домішок $2,0 \cdot 10^{-6} - 6,0 \cdot 10^{-8} \%$).

1.2. Відгонка

Проста відгонка (випарювання) – одноступінчастий процес розділення і концентрування мікрокомпонентів, який заснований на неперервному видаленні пари, яка утворюється при нагріванні розчину. При випарюванні видаляються речовини, існуючі в газоподібному стані при температурі і тиску проведення процесу, а в загальнішому випадку – речовини, що мають високий тиск пари над розчином або над самою речовиною в рідкому або твердому стані. Чим вище тиск пари, тобто чим ближче температура проведення процесу до температури фазового переходу в газоподібний стан, тим ефективніше процес відгонки.

Випарювання можна проводити різними способами, наприклад, нагріванням знизу (за допомогою водяною бані) або зверху (під інфрачервоною лампою). При випарюванні на водяній бані втрати мікрокомпонентів у деяких випадках досягають 50–70 %. При випарюванні під інфрачервоною лампою значно менші.

Найчастіше використовують **відгонку матриці**, особливо в тих випадках, коли вона є більш леткою, ніж леткість визначуваних мікрокомпонентів. Відгонка матриці може супроводжуватися втратами мікрокомпонентів через механічне захоплення проби газовою фазою, випаровування летких форм мікрокомпонентів і сорбції мікрокомпонентів на поверхні посуду, яка використовується для випарювання.

Концентрування випарюванням найбільш доцільне при груповому виділенні, оскільки дозволяє використовувати концентрат для спектрального аналізу майже на весь комплекс визначуваних мікрокомпонентів

Найпростішим методом відгонки основи є випарювання води, летких кислот, органічних розчинників із порівняно розбавлених розчинів. При цьому нагрівають великий об'єм розчину, що аналізують, і по мірі випаровування основи концентрація визначуваного компонента збільшується.

Такий спосіб концентрування застосовують, наприклад, при визначенні важких металів у питній воді.

При випарюванні основи поряд з підвищенням концентрації визначуваної речовини відбувається збільшення концентрації і всіх супутніх речовин, що містяться в досліджуваному розчині, адже відділення домішки від супутніх речовин не відбувається. Отже, концентрування шляхом випарювання слід використовувати у тих небагатьох випадках, коли розчин, що аналізують, складається із розчинника та з невеликих кількостей розподілених в ньому речовин. Така ситуація спостерігається при визначенні домішок у чистих кислотах, в дощовій або дистильованій воді. Проте тут необхідно бути обережним, адже при випарюванні, особливо в скляному посуді, концентрат, що отримується може бути забруднений домішками, що потрапили внаслідок деякої розчинності скла та інших матеріалів.

Іноді при випарюванні необхідно додавати спеціальні реактиви, щоб утримати визначувані елементи у вигляді нелетких сполук. Так, при аналізі кислот високої чистоти (HCl , HNO_3 , HF , CH_3COOH) кислоту упарюють з невеликою кількістю H_2SO_4 . У залишку сульфатів визначають домішки металів Mg , Mn , Cr , Bi , Al , Ni , Mo , Be , In , Zn , Ti , Zr , Co , Fe , Pb і Ga .

Відгонка **мікрокомпонентів** з розчину практично не проводиться, тому що вони рідко знаходяться у формі готових летких сполук. Зазвичай такі сполуки

треба спочатку тим або іншим способом отримати, тобто провести хімічні перетворення.

Відгонка після хімічних перетворень. Для концентрування широко використовується відгонка з попереднім хімічним перетворенням, тобто після переведення макро- чи мікрокомпонента у легколеткі сполуки в результаті хімічних перетворень.

Відгонка основи. Найчастіше у вигляді хімічної сполуки **відганяють основу**. При цьому залишок являє собою концентрат домішок, що визначають. Бор і Силіцій зазвичай відганяють у формі флуоридів, Германій – у формі тетрахлориду, тетрафлуориду (при 84 °С). Крім того, відомі приклади відділення відгонкою таких матричних компонентів, як As, Cr, Se і Sn. Хром відганяють у вигляді – CrO_2Cl_2 ; якщо Арсен – AsH_3 , AsCl_3 (при 122 °С); якщо Станум – SnCl_4 , SnBr_4 (при 113 °С); якщо Селен – SeO_2 , SeCl_4 , SeBr_4 (при 300–320 °С).

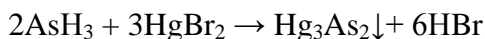
Приклад. При аналізі Германію пробу нагрівають на водяній бані у фторопластовій чашці з сумішню концентрованих кислот HCl і HNO_3 . Леткий GeCl_4 випаровується, а концентрат домішок Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb, Pb, що залишився, поступає на аналіз. При відгонці 1,5 г Ge або As у вигляді летких хлоридів не спостерігалося втрат домішок Хрому, вміст якого був приблизно $10^{-6}\%$; проте, навпаки, при видаленні основної маси As_2O_3 **возгонкою** при 300 °С спостерігалися втрати Хрому до 90%.

Видаляти основний компонент у вигляді леткої сполуки виявляється зручним при отриманні концентрату всіх домішок, які не дають летких сполук з реактивом, що застосовують. Нажаль такий варіант обмежений небагатьма елементами основи, які можуть давати леткі сполуки з неорганічними реактивами. Застосування органічних реактивів для утворення летких сполук розширює кількість елементів, які можна відганяти таким чином, щоб не випаровувалися домішки. Так, наприклад, використання леткості оксалату галію дає можливість визначати в ньому до 10^{-4} % Силіцію.

Відгонка слідів. Відгонкою можна виділити **слід** таких елементів: B, N, Si, Ge, As, Se, Tc, Ru, Sn, Sb, Re, Os і галогени. Наприклад, Бор відганяють у вигляді метилборату (можливо визначати вміст Бору до 10^{-5} % у досліджуваному зразку); Нітроген відганяють у вигляді амоніаку із лужних розчинів (за методом К'ельдаля), який поглинають сульфатною(VI) кислотою (можливо визначати вміст до 10^{-4} ‰); Силіцій відганяють у вигляді SiF_4 (можливо визначати вміст до 10^{-4} ‰ в урані і плутонії); Сульфур – у вигляді H_2S (до 10^{-4} ‰ в Ni та ін. металах); Арсен – у вигляді AsH_3 (можливо визначати вміст до 10^{-4} ‰), Хром – у вигляді CrO_2Cl_2 .

Виділення мікрокомпонентів завжди проводять в закритій системі і при цьому летка сполука, що виділяється, поглинається спеціально підібраним поглиначем. Наприклад, при визначенні Сульфуру

дигідроген сульфід поглинається розчином цинк ацетату; при визначенні Нітрогену амоніак поглинається розчином HCl або H₂SO₄; при визначенні Бору метилборат поглинається розчином натрій гідроксиду. В методі Гутцайта сліди Арсену, що виділяються у вигляді AsH₃, поглинають папером, що змочений реагентом HgBr₂, який дає з AsH₃ кольорову реакцію:



Меркурій(II) арсенід
чорний осад

В кожному випадку необхідно застосовувати газ-носії: H₂, Cl₂, N₂, водяна пара і т. д.

Зв'язування елемента в комплекс іноді дозволяє зменшити його леткість, що можна використовувати для підвищення селективності відділення слідів методом відгонки. Так, наприклад, Германій і Арсен можна відділяти від Стануму відгонкою у вигляді хлоридів після попереднього зв'язування стануму(IV) в нелеткий фосфатний комплекс.

Не зважаючи на те, що метод можна використовувати для гранично малих кількостей слідів елементів, проте кількісного вилучення дуже складно досягти головним чином внаслідок втрат, що обумовлені адсорбцією на стінках апаратури. Неповне переведення слідів елементів в летку форму і повільна дифузія елементів у твердому зразку є ще одними джерелами втрат.

Видалення органічних речовин після *сухого або мокрого окиснення* їх також відносять до відгонки після хімічних перетворень. Цей метод широко використовується при аналізі органічних та біологічних об'єктів на вміст домішок металічних елементів. Органічні речовини при окисненні утворюють леткі сполуки (CO , CO_2 , N_2 , SO_2 , SO_3 , H_2O) і відганяються. В отриманому залишку золи або розчині визначають домішки металічних елементів. При сухому окисненні (суха мінералізація) проби поступово нагрівають до $450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ при доступі повітря або при підведенні кисню. Незважаючи на простоту методу, можлива втрата легколетких компонентів домішок, а нелеткі можуть захоплюватися газовою фазою. Мокре окиснення (мокру мінералізацію) з використанням суміші кислот HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 або за допомогою інших окисників проводять при більш низьких температурах, тому небезпека втрати деяких домішок значно менша. Все ж і в цих умовах може відбуватися повне або часткове випаровування таких домішок, як В, Sb, As, Ge, Se та ін.

1.3. Сублімація

Сублімація (возгонка) є процесом випаровування речовини шляхом безпосереднього переходу її з твердого стану в пароподібний. Тому сублімація можлива у тому випадку, коли речовина, будучи нагрітою до температури нижче за точку її

плавлення, характеризується досить високим тиском пари. При сублімації домішки, що більш леткі, ніж речовина основи, можуть бути відігнані при низькій температурі, а менш леткі домішки зосереджені в залишку.

Позитивним при сублімації є те, що цей процес розділення і очищення може проводитися при відносно низьких температурах і застосовується, зокрема, до тугоплавких металів. Метод ускладнений тривалістю процесу через повільну дифузію цільових мікрокомпонентів з глибини об'єкту до поверхні, а також сорбційними процесами. Ще один недолік сублімації полягає в тому, що якщо відганяти основний леткий компонент від великої кількості мало летких домішок, то в силу певних фізичних процесів з часом буде відбуватися забруднення цільового компоненту, що відганяють, мало леткими сполуками-домішками. Тому сублімацією доцільно відділяти основний леткий компонент від невеликої частки тих, що містяться в ньому менш летких домішок. В іншому ж випадку пробу перед аналізом слід як можна ретельніше подрібнювати.

Сублімація домішок може бути значно прискорена, якщо її здійснювати у вакуумі; це зручно ще і тим, що видаляється повітря, яке через окиснювальні процеси на поверхні проби може вплинути на вихід мікрокомпонентів з твердого зразка.

Обидва прийоми (відгін при атмосферному тиску і у вакуумі) набули поширення в практиці.

Так, для визначення ртуті в ґрунтах запропонований метод, що включає випарювання її при 800 °С, поглинання пари елементної ртуті золотим екраном, нагрівання амальгами, що утворилася, і наступне визначення ртуті в газовій фазі атомно-абсорбційним методом.

Прикладом використання сублимації може служити атомно-емісійне визначення вмісту 16 мікрокомпонентів (Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn) в йоді після сублимації матриці при 60–65 °С. Межа виявлення складає 10^{-5} – 10^{-8} % при наважці аналізованої проби 2–12 г.

Вакуум-возгонка була використана для концентрування мікродомішок Al, Cu, Fe, Mn, що містяться в 8-оксихіноліні. Визначення закінчували емісійним спектральним методом.

Використання методу сублимації обмежується порівняно невеликим числом матриць, які можуть сублимувати.

2. Методи концентрування кристалізацією

2.1. Класифікація кристалізаційних методів

Кристалізація – процес утворення і вирощування кристалів з розплаву або розчину (іноді з газової фази). Кристалізація може бути **некерованою і керованою**.

Якщо рідину (розплав) охолоджувати, то при визначеній температурі вона починає кристалізуватися, причому зародки твердої фази, якщо не прийняті спеціальні заходи, виникають в усьому об'ємі рідкої фази. Такий мимовільний процес називають **об'ємною (ненапрямленою, некерованою) кристалізацією**. На відміну від об'ємної, **керована кристалізація** – це процес твердіння, коли швидкість кристалізації задана зовнішніми умовами (температурою, напрямком руху фаз і т. д.) і може бути керованою. З кристалізаційних методів концентрування мікроелементів найбільше використання отримала керована кристалізація.



Розрізняють два види керованої кристалізації: спрямовану кристалізацію (кристалізація рідини в заданому напрямі) і зонну плавку (переміщення зони рідини в твердому тілі) також у визначеному напрямі. Якщо при спрямованій кристалізації існує одна межа розділу між твердим тілом і рідиною – фронт кристалізації, то в зонній плавці таких меж дві: фронт кристалізації і фронт плавлення.

Залежно від обсягу виробництва, необхідної міри чистоти сполук, що виділяються, і їх властивостей кристалізаційні процеси можуть бути здійснені в апаратах періодичної і безперервної дії, в умовах протитоку фаз, при різних температурах, при нормальному і підвищеному тисках або у вакуумі.

2.2. Спрямована кристалізація і зонна плавка

Спрямована кристалізація і зонна плавка належать до безреактивних методів концентрування і очищення металів і напівпровідникових матеріалів.

Суть методів полягає в повному (при спрямованій кристалізації) або частковому (з одного кінця при зонній плавці) розплавленні твердого тіла.

У разі *спрямованої кристалізації* кристалізацію розплаву проводять з одного кінця. У міру протікання процесу домішки концентруються в тій частині злитка, яка твердне в останню чергу. В умовах *спрямованої кристалізації* можливий рух фронту кристалізації *зверху вниз, знизу вгору і в горизонтальному напрямку*.

Метод *спрямованої кристалізації* успішно застосовують під час аналізу галогенідів лужних і лужно-земельних металів, які плавляться нижче 900–1000 °С. Наприклад, з використанням вертикальної напрямленої кристалізації зверху вниз із наступним атомно-емісійним методом визначення мікродомішок у натрій йодиді досягнуті наступні межі виявлення (%): Li – $1 \cdot 10^{-5}$; K – $3 \cdot 10^{-6}$; Rb і Cs – $2 \cdot 10^{-6}$.

У зонній плавці зону високої температури поступово просувають уздовж зразка (рис. 9.1). При цьому невелика кількість розплаву проходить поступово через увесь злиток, розчиняючи на своєму шляху багато домішок і виносячи їх з собою, тобто із зоною розплаву. Таким чином домішки, розчинні в рідкій фазі, можуть бути відділені і переміщені на один з кінців злитка.

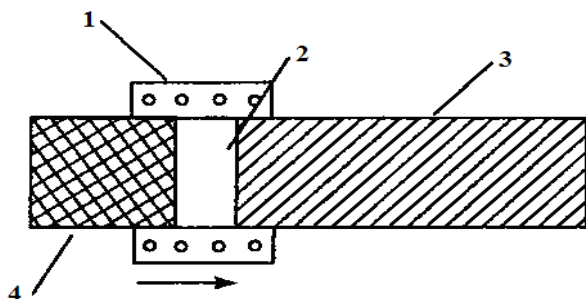


Рис. 9.1. Схема пристрою для проведення зонної плавки
1 – нагрівач; 2 – розплав; 3 – тверда речовина;
4 – речовина, що знову закристалізувалася.

Необхідно зазначити, що використовуючи метод *зонної плавки* можна також забезпечувати проходження вздовж злитку не однієї, а декількох зон одночасно, що збільшує продуктивність методу. Перевагою методу зонної плавки є і те, що вона не потребує реактивів, що у свою чергу виключає забруднення реактивами.

Даний метод концентрування застосовують при роботі з металами, солями тощо. Його можна використовувати як при аналізі вже готових продуктів, так і при аналізі напівпродуктів. Спосіб, деталі та

апаратурне оснащення проведення зонної плавки залежать від природи об'єкту, що очищують. Зонна плавка може бути ефективно використана в будь-яких масштабах – і для очищення декількох грамів органічної або неорганічної речовини, і для рафінування злитків металу масою в десятки кілограмів. Нині успішному зонному очищенню піддано декілька десятків металів і напівпровідникових матеріалів. Зонна плавка є методом групового концентрування домішок.

Порівняно молодий метод зонної плавки знайшов широке застосування при глибокій очистці найрізноманітніших речовин: органічних і неорганічних; простих і складних; тих, що плавляться за від'ємних температур і тих, температура плавлення яких складає сотні градусів.

Наприклад, зонну плавку використовують для концентрування Ag, Cd, Cu, Ni перед емісійним спектральним або вольтамперометричним аналізом високочистого свинцю. Також на основі даного методу розроблені методики визначення Ag, Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Tl, Zn в металічному бісмуті (межа виявлення 10^{-4} – 10^{-7} %) і Ag, Cu в металічному свинці (межа виявлення 10^{-4} – 10^{-5} %). Коефіцієнти концентрування мікрокомпонентів складають при цьому 20–30.

3. Інші методи концентрування

3.1. Фільтрація

Фільтрація, як добре відомо, це процес руху рідини або газу через пористу перегородку, що супроводжується виділенням окремих твердих частинок. Метод знаходить широке застосування головним чином для концентрування твердих частинок, що містяться в атмосферному повітрі і повітряному середовищі промислових приміщень.

У аналітичних лабораторіях для фільтрації використовують, як правило, пристрої періодичної дії, які працюють при нормальному, підвищеному тиску або під вакуумом.

При аналізі повітря як фільтруючий матеріал застосовують папір, графіт, пористе скло і кварц, скловолокно, синтетичні матеріали. Іноді для підвищення ефективності фільтрації їх попередньо обробляють спеціальними речовинами. Наприклад, при визначенні парів ртуті в повітрі її концентрують на скловолокні, просоченому йодом. В результаті утворюється нелеткий меркурій йодид.

Методики визначення мікрокомпонентів у повітрі завжди включають відбір проби, поєднаний із стадією концентрування шляхом пропускання її через фільтр, відбір концентрату з фільтру і наступне визначення мікрокомпонентів. Наприклад, домішки As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn і Zr, які містить атмосферний пил, визначають методом атомно-

емісійної спектроскопії з межею виявлення 10^{-6} – 10^{-7} % шляхом пропускання проби через фільтр, який аналізують після його озолення.

Цим методом можна також виділити частинки з аерозолів і з колоїдних розчинів, а при використанні гель-фільтрації можна навіть розділяти молекули за їх розмірами.

Розділення високо- і низькомолекулярних сполук з рідкій фазі проводять **ультрафільтрацією**, заснованою на використанні селективних мембран з розміром пор 10^{-2} – 10^{-1} мкм, що пропускають лише низькомолекулярні сполуки. Рушійною силою процесу є різниця тисків по обидві сторони мембрани. Метод застосовують переважно при проведенні медико-біологічних аналітичних досліджень.

3.2. Седиментація та ультрацентрифугування

Седиментація – розшарування дисперсних систем під дією сили тяжіння з відокремленням завислої фази у вигляді осаду, «вершків» і т.д.

Седиментацію використовують для розділення речовин у колоїдному стані та у вигляді суспензій.

Осадження рухомих частинок невеликого розміру проводять **ультрацентрифугуванням**. **Ультрацентрифугування** – розділення в полі відцентрових сил, які виникають при обертанні ротора центрифуги з **великим прискоренням**; при цьому тверді частинки

відкидаються на стінки патрону у відповідності зі своєю масою і розмірами.

3.3. Діаліз

Діаліз – метод розділення, який заснований на відмінності швидкостей дифузії різних частинок через напівпроникну мембрану в чистий розчинник. Якщо речовини, які розділяються, – йони, то можна використати різновид методу – електродіаліз (діаліз із накладанням напруги).

Найбільш важлива область застосування методу діалізу – видалення солей і домішок низькомолекулярних сполук із білків.

3.4. Флотація

Флотація – виділення і розділення твердих частинок із суспензій, засноване на відмінності в їх змочуваності. Речовини, що флотуються, володіють гідрофобними властивостями. Для цього водну суспензію обробляють спеціальними реагентами.

Ці реагенти сорбуються на поверхні частинок компоненту, що вилучається, знижуючи їх змочуваність. Потім пропускають повітря у вигляді дрібних бульбашок і утворені гідрофобні частинки прилипають до них. При цьому агрегати, що утворюються, мають густину нижчу густини розчину і виносяться наверх (флотуються). Для затримання флотуючих агрегатів на поверхні розчину в систему

додають поверхнево-активні речовини, які утворюють стабільний шар піни.

Для запобігання винесення на поверхню небажаних речовин вводять реагенти-подавлювачі (депресори), які гідрофілізують поверхню цих частинок. Як наслідок, ці речовини не флотуються, а осідають на дні, а на поверхні утворюється стійкий шар піни, збагачений компонентом, який флотується. Продукти флотації після їх відділення спеціальними пробовідбірниками, піддають аналізу чи використовують для спеціальних цілей.

Концентрування флотацією широко використовують при аналізі вод і речовин різної природи, що містять мікродомішки на рівні 10^{-9} г/дм³. При цьому досягаються значення коефіцієнту концентрування, що рівні $10 \cdot n - 100 \cdot n$. Флотація дозволяє провести групове концентрування йонів важких металів у воді, які знаходяться у самих різних формах. Їх флотують, використовуючи як колектори (збирачі домішок) гідроксиди металів (Al, Fe, In, Bi), деякі органічні сполуки тощо.

Флотацію мікрокомпонентів проводять у спеціальних пристроях, які забезпечують введення і диспергування повітря у завись, її перемішування і підтримання флотуючих частинок у завислому стані, ефективне відділення пульпи від піни, відвід піни і

виділення із неї цільового продукту і його транспортування.

Концентрування мікрокомпонентів флотацією більш зручне, швидке і менш трудомістке, ніж методами осадження і співосадження.

Флотацію часто застосовують у кольоровій металургії для концентрування і відділення рудних матеріалів від пустої породи, а також селективного відділення різних мінералів, які містяться у поліметалічних рудах. Після флотації вміст флотуючого компоненту в концентраті зростає в кілька десятків разів. Флотація знаходить застосування для збагачення вугілля, розділення речовин у хімічній і харчовій промисловості, для очистки водних викидів і газо-аерозольних викидів різних підприємств.

3.5. Дифузійні методи

Дифузія – самочинне проникнення один в одного приведених до зіткнення газів, рідин чи твердих тіл під дією градієнту тиску або концентрації.

Відмінність у швидкостях дифузії газоподібних речовин з різними молекулярними масами через пористу перетинку під дією градієнту тиску або концентрації використовується для розділення і очистки газів.

Можливе розділення і на основі градієнту температур (**термодифузія**).

Термічна дифузія (термодифузія) – процес розділення, заснований на явищі виникнення градієнту концентрації в двокомпонентній *газовій чи рідкій суміші* при створенні в ній температурного градієнту.

Важкі молекули газів або рідин, переміщуючись в напрямку більш низької температури, довше зберігають напрямок і швидкість руху. Методом термодифузії можна розділити частинки не тільки з різною масою, але і різної форми, тому метод термодифузії використовують головним чином для розділення ізомерів органічних сполук та ізотопів.

3.6. Пробірна плавка

Пробірна плавка – метод концентрування благородних металів (золота, срібла, платини та ін.), які містяться в рудах і продуктах їх переробки, з використанням хіміко-металургійного процесу виплавлення.

У пробірній плавці використовують властивість розплавленого свинцю чи іншого колектору (Ag, Cu, Ni, Sn та ін.) розчиняти благородні метали з отриманням легкоплавких сплавів і швидко окиснюватись киснем повітря.

Загальну схему пробірної плавки можна представити наступним чином: *шихтування* (змішування проби з відновником (папір, вугілля, борошно, цукор та ін.) або окисником (селітра, глет (плюмбум оксид)), флюсом (кварц, подрібнене скло, бура, сода та ін.),

який переводить тугоплавкі сполуки в легкоплавкі, і колектором); *сплавлення; купелювання* (спалювання в окисній атмосфері на невеликій пористій вогнестійкій чашці). Купелювання веде до утворення оксидів плумбуму та інших оксидів неблагородних металів, які вбираються капеллю, а на поверхні залишається корольок – сплав благородних металів.

Пробірна плавка – основний метод концентрування благородних металів.

ВИСНОВКИ

Як видно з розглянутого вище, для концентрування мікрокомпонентів застосовують чисельні методи, які мають різну природу процесу розділення (*хімічні методи*: екстракція, співосадження, відгонка після хімічних перетворень, пробірна плавка, хімічні транспортні реакції; *фізико-хімічні методи*: сорбція, електрохімічні методи; *фізичні методи*: дистиляція, кристалізація, сублімація, фільтрація, гель-фільтрація, ультрацентрифугування). Більшість методів концентрування трудомісткі і потребують високої кваліфікації виконавця.

Методи концентрування мікрокомпонентів продовжують інтенсивно розвиватися. Постійно з'являються нові методи або варіанти існуючих методів. Об'єкти, під час аналізу яких застосовуються методи концентрування, надзвичайно різноманітні.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Загальні методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Методи концентрування неорганічних речовин»

Перш ніж приступити до виконання лабораторних робіт, необхідно ознайомитися із наступними рекомендаціями.

1. Прочитати (уважно) методику виконання лабораторної роботи.
2. Перевірити чистоту робочого місця.
3. Ретельно вимити посуд, в якому буде проводитися підготовка речовини до аналізу і концентрування речовин.
4. Кювети, в яких проводять вимірювання світлопоглинання, ретельно миють концентрованою HCl, ополіскують дистильованою водою, витирають зовні фільтрувальним папером, потім промивають спиртом або досліджуваним розчином.
5. Підготовку речовини до аналізу (розчинення, випарювання і т.п.) проводять в боксах.
6. Перш ніж проводити вимірювання на приладах, необхідно уважно прочитати інструкцію до приладу. Включити прилад тільки з дозволу викладача.
7. Результати роботи студент обов'язково повинен показати викладачу після закінчення роботи.

8. Після закінчення роботи необхідно вимкнути прилад, вимити посуд і здати лаборанту. Робоче місце привести в порядок.

9. В робочому журналі рекомендується наступний порядок записів:

- 1) назва роботи, що виконується;
- 2) сутність роботи, рівняння реакцій;
- 3) коротка методика, попередні розрахунки;
- 4) результати вимірювань;
- 5) градувальні графіки (виконуються на міліметровому папері або на комп'ютері і обраховуються за методом найменших квадратів);
- 6) розрахунок вмісту домішок.

Результати роботи (звіт) студент здає викладачу.

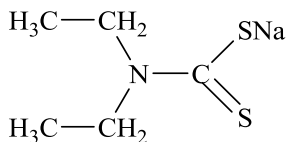
Робота 1

Розділення суміші мікрокількостей катіонів методом екстракції

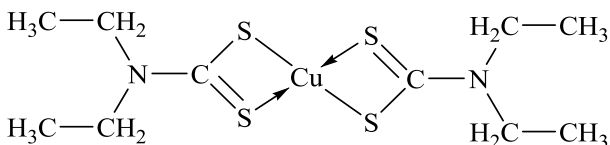
Мета: Засвоїти техніку проведення розділення екстракцією і реекстракцією. Провести розділення суміші катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} з використанням органічних реагентів методом екстракції у вигляді внутрішньокмлексних сполук.

I. Характеристика екстракційних реагентів

Натрій диетилдитіокарбамат – біла кристалічна речовина, розчинна у воді



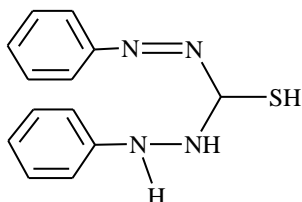
Натрій диетилдитіокарбамат взаємодіє з багатьма йонами металів: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} та ін. Структуру утворених комплексних сполук з йонами металу можна представити таким чином:



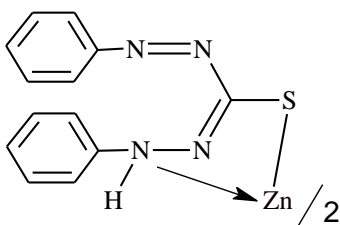
Для екстракції диетилдитіокарбаматів металів використовують звичайно тетрахлорометан або

трихлорометан (хлороформ); при цьому екстракт забарвлений в жовто-коричневий колір. Використовуючи маскуючі реагенти (ЕДТА, органічні оксикислоти) і змінюючи значення рН, можна провести дробне відкриття йонів. Так, у присутності цитратної або тартратної кислот і ЕДТА при рН 8–9 реагент натрій диетилдитіокарбамат селективний для йонів Cu^{2+} .

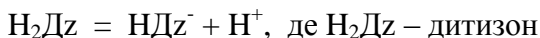
Дитизон (дифенілтіокарбазон)



реагує з багатьма йонами металів і утворює внутрішньокмплексні сполуки – дитизонати:



В аналітичній практиці застосовують розчини дитизону в тетрахлорометані або трихлорометані. Дитизон практично не розчинний у воді і мінеральних кислотах. В лужних розчинах він розчиняється і при цьому дисоціює:



У вигляді дитизонатів екстрагуються ті елементи, які мають значну спорідненість до Сульфуру і утворюють сульфіді. З кислих розчинів екстрагуються Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , із розчинів з рН 5–7 екстрагуються Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} . Змінюючи рН розчину і вводячи маскуючі реагенти, можна використовувати дитизон для дробного визначення елементів і для їх розділення.

З йонами Цинку дитизон утворює нерозчинну у воді ВКС червоного кольору, яка легко екстрагується органічними розчинниками (трихлорометан, тетрахлорометан), забарвлюючи органічну фазу також у червоний колір. Межа відкриття Цинку – 1 мкг. Вибірковість екстракції підвищують маскуючими речовинами ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN) і зміною рН. Дитизонат цинку екстрагують при рН 5–6.

II. Схема розділення суміші мікрокількостей катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} методом екстракції

1. Попереднє визначення йонів Cu^{2+} у вигляді купрум діетилдитіокарбамата в окремій пробі екстракцією хлороформом.
2. Відокремлення Купруму у вигляді купрум діетилдитіокарбамата екстракцією хлороформом із сильнокислого розчину.

Органічна фаза: купрум диетил- дитіокар- бамат. Органічну фазу відкидають	Водна фаза: йони Mn^{2+} і Zn^{2+}		
	3. Попереднє відкриття йонів Mn^{2+} в окремій пробі водної фази екстракцією у вигляді манган диетилдитіокарбамату сумішню хлороформу і ацетону		
	4. Відокремлення Mn^{2+} і Zn^{2+} у вигляді $Mn(ДДТК)_2$ і $Zn(ДДТК)_2$ екстракцією сумішню хлороформу і ацетону при рН 5–6		
	Органічна фаза: диетилдитіокарбамати Мангану і Цинку		Водну фазу відкидають
	5. Розділення Mn^{2+} і Zn^{2+} реекстракцією 1 M розчином HCl		
	Органічна фаза: манган диетилдітіо- карбамат. Органічну фазу відкидають	Водна фаза: йони Zn^{2+}	
		6. Відкриття йонів Zn^{2+} екстракцією у вигляді цинк дитизонату	
	Органічна фаза: цинк дитизонат	Водна фаза: відкидають	

III. Техніка виконання розділення

Розділення йонів екстракцією проводять у ділительних лійках. Після зливання всіх необхідних реагентів і екстрагента ділительну лійку закривають скляною пробкою і, притримуючи пробку вказівним пальцем, збовтують або плавно перевертають лійку на протязі певного часу, звичайно 2–3 хв. Після розшарування фази розділяють за допомогою крана (не забути відкрити пробку). Якщо водна фаза – нижній шар, її зливають через кран у другу ділительну лійку і проводять екстракцію інших елементів. Якщо водна фаза – верхній шар, органічну фазу зливають, а водну фазу залишають в тій же лійці.

Для видалення речовини із органічної фази застосовують реекстракцію. Для цього до органічної фази в ділительній лійці додають реекстрагент, закривають ділительну лійку пробкою і збовтують або плавно перевертають впродовж певного часу. Після розшарування фази розділяють і в реекстраті знаходять елемент, який виявляють.

IV. Практична частина

Розділення суміші катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} методом екстракції

Лабораторне обладнання та реактиви:

Суміш катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} (в досліджуваному розчині повинно бути не більше 10–20 мкг кожного йону).

Натрій діетилдитіокарбамат, 1% водний розчин (зберігають у склянці з темного скла).

Дитизон, розчин у тетрахлорометані або трихлорометані (хлороформі).

Трихлорометан (хлороформ), ч.д.а.

Ацетон.

Хлоридна кислота, 2 М розчин.

Пробірки з притертою пробкою на 5–10 см³.

Ділильні лійки ємністю 250 см³.

Папір індикаторний, універсальний.

Амоніак, ч.д.а., 2 М розчин.

Піпетка крапельна.

Промивалка на 500 см³.

Порядок виконання роботи

1. Виявлення йонів Cu^{2+} . До 2–3 крапель досліджуваного розчину в окремій пробірці з притертою пробкою додають 2–3 краплі 2 М розчину HCl , 1–2 краплі 1 % водного розчину натрій диетилдитіокарбамату і 5 крапель хлороформу. Закривають пробірку і збовтують 1 хв. В присутності йонів Cu^{2+} органічна фаза забарвлюється в коричнево-жовтий колір.

2. Відокремлення йонів Cu^{2+} . Якщо йони Cu^{2+} присутні, їх відокремлюють цією ж реакцією в сильноокислому середовищі (рН 1–3,5). Катіони Mn^{2+} і Zn^{2+} при цьому не екстрагуються і залишаються у водній фазі.

До 20–30 крапель досліджуваного розчину в ділильній лійці добавляють 20 крапель 2 М розчину HCl , декілька крапель 1 % розчину натрій диетилдитіокарбамату до припення утворення осаду купрум диетидитіокарбамату, 20–30 крапель хлороформу і, закривши лійку пробкою, збовтують

2-3 хв., а потім дають можливість фазам розшаруватися (органічна фаза внизу, так як густина хлороформу 1,489 г/см³). Після розшарування фази розділяють, зливаючи органічну фазу. Пробка ділильної лійки при зливанні розчину повинна бути відкрита. Екстракцію повторюють, для цього до водної фази, що залишилась в цій ділильній лійці додають 2–3 краплі розчину натрій диетилдитіокарбамату і 10 крапель хлороформу. Збовтують 2–3 хв. і після розшарування фази розділяють. Органічну фазу відкидають; водна фаза містить катіони Mn^{2+} і Zn^{2+} .

3. Виявлення йонів Mn^{2+} . В окремій пробірці з притертою пробкою до 5 крапель водної фази, одержаної в п. 2, додають 2 M розчин амоніаку по краплям до рН 5–6 (рН оптимальної екстракції манган диетилдитіокарбамату), додють краплю 1 % водного розчину натрій диетилдитіокарбамату і 5 крапель суміші хлороформу і ацетону. Збовтують 2–3 хв. У присутності Mn^{2+} органічна фаза забарвлюється в коричнево-фіолетовий колір.

4. Відокремлення йонів Mn^{2+} і Zn^{2+} . У ділильну лійку до водної фази після відокремлення йонів Cu^{2+} по п. 2 додають 2 M розчин амоніаку по краплям до рН 5–6, 2–3 краплі розчину натрій диетилдитіокарбамату, 20 крапель суміші хлороформ – ацетон і збовтують 2–3 хв. Після розшарування фази розділяють, зливаючи органічну фазу в другу ділильну

лійку, а водну фазу відкидають. Органічна фаза містить манган диетилдитіокарбамат і цинк диетилдитіокарбамат.

5. Розділення йонів Mn^{2+} і Zn^{2+} реекстракцією йонів Zn^{2+} . До органічної фази, яка містить манган диетилдитіокарбамат і цинк диетилдитіокарбамат (п. 4) в ділильній лійці додають 5 см^3 1 M розчину HCl для реекстракції Zn^{2+} і збовтують 2–3 хв. Після розшарування фази розділяють. Органічна фаза забарвлена в коричнево-фіолетовий колір і містить манган диетилдитіокарбамат, а реекстракт (водна фаза) містить йони Zn^{2+} .

6. Виявлення йонів Zn^{2+} екстракцією у вигляді дитизонату цинку. До кількох крапель реекстрата в пробірці додають 2 M водний розчин амоніаку до рН 5–6, додають 5 крапель $CHCl_3$ або CCl_4 . Закривають пробірку пробкою і енергійно збовтують 2–3 хв. В присутності Цинку органічна фаза забарвлюється в малиново-червоний колір (органічна фаза знаходиться знизу, тому що густина CCl_4 $1,595\text{ г/см}^3$, густина $CHCl_3$ $1,49\text{ г/см}^3$).

Контрольні запитання

1. Напишіть рівняння екстракції йону металу M^{n+} органічним реагентом HL у вигляді хелату MeL_n .
2. Наведіть вираз константи рівноваги (K_{ex}) при екстракції йонів металу у вигляді хелату MeL_n .
3. Чи залежить величина K_{ex} від рН середовища? Який між даними величинами зв'язок?

4. Назвіть органічні розчинники, які найбільш часто використовуються в екстракції.
5. Назвіть типи сполук, у вигляді яких екстрагуються йони металів. Наведіть приклади.
6. У чому полягає суть реекстракції досліджуваної речовини в водну фазу?
7. Як можна виявити йони Cu^{2+} в суміші?
8. Опишіть методику розділення суміші катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} методом екстракції.
9. Як можна виявити йони Zn^{2+} ?

Домашнє завдання:

1. Опанувати матеріал лекцій 3–5.
2. Опанувати методику виконання роботи „Розділення суміші катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} методом екстракції.
3. Розв'язати задачі 1–5 з розділу: Задачі для самостійного розв'язування з теми „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”.

Робота 2

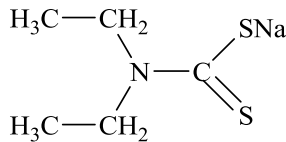
Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей купрум(II)-іонів у природних водах з натрій диетилдитіокарбаматом

***Мета:** Засвоїти техніку періодичної екстракції. Провести екстракційне концентрування купрум(II)-іонів із досліджуваного розчину. Визначити в екстракті вміст Купруму фотоелектроколориметричним методом.*

Сутність методу

Купрум зустрічається у природних водах як у вигляді йонів Cu^{2+} , так і у вигляді комплексних сполук з різними органічними речовинами. Вміст Купруму у воді зазвичай не перевищує декількох мкг/дм^3 і підвищується до десятків (сотень) мкг/дм^3 у місцях рудних копалин. Більш високі концентрації зустрічаються у глибинних розсолах і в кислих рудних водах.

При визначенні мікрокількостей Купруму у воді і у водних розчинах найчастіше застосовують солі диетилдитіокарбамінової кислоти (ДДТК).



Натрій диетилдитіокарбамат

Йони Купруму реагують з натрій диетилдитіокарбаматом $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}$ у нейтральному, слабкокислому і амоніачному середовищах (рН 3–9) з утворенням внутрішньокмлексної сполуки – купрум(II) диетилдитіокарбамату (рис. 1).

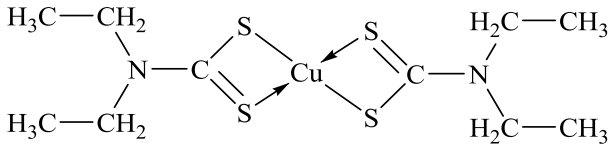


Рис. 1. Структурна формула внутрішньокомплексної сполуки купруму(II) з натрій диетилдитіокарбаматом.

З водних розчинів купрум(II) диетилдитіокарбамат добре екстрагується хлороформом (трихлорометаном), тетрахлорометаном, ксилолом, аміловим спиртом, забарвлюючи шар органічного розчинника у жовто-коричневий колір.

Визначення Купруму проводять безпосереднім колориметруванням у шарі органічного розчинника*. Оптична густина отриманих розчинів у широких межах пропорційна концентрації Купруму. Забарвлення екстрактів стійкіше у темряві, тому визначення рекомендують проводити при слабкому денному або при штучному освітленні.

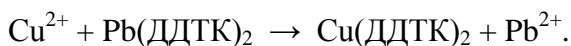
Реакція купруму(II) з NaДДТК (натрій диетилдитіокарбаматом) не вибіркова. Визначенню Купруму в основному заважають Ni^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} ,

* Розрізняють комбіновані і гібридні методи аналізу. У комбінованих методах концентрування та визначення – послідовні стадії аналізу і концентрат необхідно переводити у форму, придатну для визначення. У гібридних методах концентрування та визначення тісно пов'язані, концентрат аналізується без додаткової обробки, як у цій роботі.

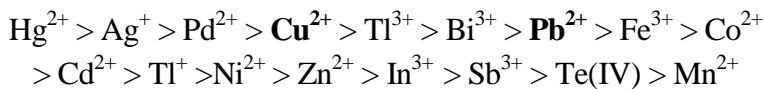
Fe^{3+} -іони. Для усунення заважаючого впливу цих йонів застосовують маскування і підбирають оптимальне значення рН. Ферум(III) у кислому і нейтральному середовищах утворює з NaДДТК буро-чорний осад, але у невеликих кількостях в амоніачному розчині, який містить цитрат-іон, при $\text{pH} \geq 9$ ферум(III) не реагує з NaДДТК . Застосування ЕДТА як маскуючого реагенту усуває заважаючий вплив Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Fe^{3+} -іонів. Меркурій і Аргентум також вступають у реакцію з NaДДК , але їх комплекси практично безбарвні і на визначення Купруму не впливають. Комплекс Бісмуту з NaДДТК забарвлює органічний шар у жовтий колір, але цей колір має у 15 разів слабше забарвлення, ніж те, яке отримується від розчину комплексу Купруму тієї ж концентрації. У більшості випадків заважаючим впливом Бісмуту можна знехтувати, якщо ж останнього багато, то як маскуючий агент використовують ціанід-іон, який руйнує купрум карбамат і не впливає на стійкість бісмут карбамату. У випадку використання ціанід-іону вимірюють оптичну густину двох розчинів: одного без обробки ціанід-іоном, другого – після обробки ціанід-іоном, і кількість Купруму визначають за різницею.

Суттєве збільшення вибірковості визначення Купруму з натрій диетилдитіокарбаматом може бути досягнуте шляхом використання обмінних екстракційних реакцій. Якщо для визначення йонів Купруму замість натрій диетилдитіокарбамату

застосувати безбарвний розчин плюмбум діетилдитіокарбамату у тетрахлорометані або у трихлорометані (хлороформі), то купрум(II), витискуючи плюмбум(II), переходить у шар органічного розчинника у вигляді внутрішньокмплексної сполуки $\text{Cu}(\text{ДДТК})_2$, забарвлюючи шар органічного розчинника у жовтий колір:



У цьому випадку визначенню Купруму заважають тільки Hg^{2+} -, Ag^{+} -, Tl^{3+} -, Bi^{3+} -іони, які утворюють з NaДДТК більш стійкі внутрішньокмплексні сполуки, які краще екстрагуються ніж внутрішньокмплексні сполуки купруму(II). Здатність йонів металів вступати у реакції обміну при екстракції можна оцінити за положенням елемента в емпірично знайденому обмінному ряді. Прикладом може бути ряд, в який розташовуються йони металів при екстракції натрій діетилдитіокарбаматом, розчиненим у CCl_4 (тетрахлорометані) (рН 8,5–11):



Витискувати даний йон із його внутрішньокмплексної сполуки здатні тільки ті йони, які стоять лівіше в обмінному ряді.

Метод екстракції Купруму з натрій диетилдитіокарбаматом дозволяє визначати тільки йони Cu^{2+} . Якщо потрібно визначити загальний вміст Купруму, проводять попереднє руйнування органічних сполук Купруму.

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви:

Натрій диетилдитіокарбамат, 1% та 0,1% водний розчин (зберігають у склянці з темного скла).

Трихлорометан (хлороформ), ч.д.а.

Амоній цитрат, ч.д.а., 40% водний розчин. (Можна використовувати натрій цитрат).

Двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетрацетатної кислоти (ЕДТА), 0,1 M розчин. Розчиняють 37,2 г ЕДТА у дистильованій воді й доводять нею об'єм до 1 дм³.

Тимоловий синій, індикатор, 0,1% розчин у 20% етиловому спирті.

Папір індикаторний, універсальний.

Амоніак, ч.д.а., 15% розчин.

Кальцій хлорид. Розчиняють 55 г CaCl_2 х.ч. в 1 дм³ води. Очищують його від слідів Купруму струшуванням з натрій диетилдитіокарбаматом і тетрахлорометаном.

Сульфатна кислота, розведений 1:1 розчин.

Стандартний розчин солі Купруму, який містить 10 мкг купруму(II) в 1 см³.

Піпетки градуйовані на 1, 2, 10 см³.

Ділильні воронки ємністю 250 і 1500 см³.

Мірні колби з притертими пробками на 25 см³.

Конічні колби з притертими пробками на 500 см³.

Піпетка крапельна.

Мірний циліндр ємністю 25 см³.

Мірна пробірка на 10 см³.

Промивалка на 500 см³.

Фотоелектроколориметр ФЕК-56М, КФК-2 або колориметричні пробірки з притертою пробкою ємністю 25 см³.

Для приготування всіх реактивів, для розбавлення проб й для миття посуду застосовують бідистиллят або деіонізовану воду.

Порядок виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину солі купруму(II).

Стандартний розчин А (запасний), який містить 100 мкг (Cu^{2+})/ см^3), готують розчиненням наважки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 0,1964 г (вибирають прозорі кристали, які не вивітрилися) у мірній колбі на $0,5 \text{ дм}^3$ у невеликій кількості дистильованої води. Додають 5 см^3 H_2SO_4 (1:1) для запобігання гідролізу солі Купруму і доводять водою до мітки.

Робочий стандартний розчин Б, який містить 10 мкг (Cu^{2+})/ см^3 , готують розведенням бідистилятом запасного стандартного розчину А в 10 разів в день проведення аналізу.

2. Приготування серії стандартних розчинів та побудова градуувального графіка. Для приготування серії стандартних розчинів у конічні колби з притертою пробкою наливають бідистилят в об'ємі досліджуваної проби (200 см^3) і поміщують 0 (холостий розчин); 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 см^3 стандартного розчину Б, що відповідає масі Купруму **0, 4, 8, 12, 16, 20 мкг**. Додають 2 краплі індикатора тимолового синього* і розчин амоніаку краплинами до зміни забарвлення в блакитне

* Кислотно-основний індикатор тимоловий синій має два інтервали переходу: 1 перехід – в області рН 1,2 – 2,8 (червоно – жовте забарвлення); 2 перехід – в області рН 8,0 – 9,6 (жовто – синє забарвлення).

(рН 8–9). Перемішують вміст колби і приливають 5 см³ хлороформу CHCl₃, 5 см³ 0,1% розчину натрій диетилдитіокарбамату, 1 см³ розчину кальцій хлориду (кальцій хлорид додають для покращення екстракції („висолювання”) купрум диетилдитіокарбамату). Далі струшують розчин 5 хвилин (рекомендується застосовувати механічний струшувач), зливають його в ділильні воронки, дають відокремитися органічній фазі (**нижній шар**) і зливають хлороформний шар у мірну колбу ємністю 25 см³, пропускаючи крізь маленький фільтр середньої щільності. Наливають в ділильну лійку 2 см³ хлороформу і зразу ж зливають його крізь фільтр у мірну колбу, ополіскуючи таким чином трубку лійки і отвір у крані.

Зливають водну фазу, що залишилась (верхній шар), в конічну колбу і проводять ще дві екстракції таким же чином, наливаючи в конічну колбу по 5 см³ хлороформу. Зібрані у мірну колбу екстракти доливають хлороформом до мітки і перемішують. ***Якщо в мірні колби з екстрактом потрапила вода, то екстракт перефільтровують. Кювети також повинні бути ретельно висушені.***

Вимірювання оптичної густини отриманих стандартних розчинів проводять на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М або КФК-2 в кюветах з товщиною шару 50 мм (кювети накривають кришкою). Вимірювання проводять як можна швидше, щоб не випаровувався розчинник. Світлофільтр синьо-

фіолетовий ($\lambda = 420\text{--}450$ нм). *Як розчин порівняння використовують холостий розчин.*

Чутливість фотоколориметричного визначення Купруму $0,5\text{--}1$ мкг Купруму у 25 см^3 кінцевого об'єму при товщині шару розчину в кюветі 50 мм.

Градувальний графік будують в координатах: оптична густина (A) – маса Купруму ($m(\text{Cu}^{2+})$, мкг) та обробляють методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

3. Концентрування іонів Cu^{2+} . В конічну колбу з притертою пробкою поміщують певний об'єм досліджуваної води (200 см^3), яка містить від 1 до 20 мкг Купруму. рН розчину контролюють за індикатором тимоловим синім. Додають 2 краплі індикатору тимолового синього і амоніаку по краплям до переходу забарвлення індикатора у блакитне (рН $8\text{--}9$).*

Потім до водного розчину приливають 5 см^3 хлороформу CHCl_3 і 10 см^3 1% розчину натрій диетилдитіокарбамату, 1 см^3 розчину кальцій хлориду, струшують 5 хвилин, дають відокремитися шару CHCl_3 і зливають його у мірну колбу ємністю 25 см^3 , пропускаючи крізь маленький фільтр середньої

* Для видалення розчинних у CHCl_3 органічних речовин, які своїм забарвленням могли б заважати визначенню на кожні 100 см^3 взятої проби води додають 5 см^3 розчину амоній цитрату, 10 см^3 розчину ЕДТА, 10 см^3 розчину амоніаку і 10 см^3 хлороформу. Сильно струшують протягом 1 хв, дають суміші розшаруватися й видаляють нижній шар хлороформу. Якщо він забарвлений, обробку хлороформом повторюють.

щільності. Наливають в ділильну лійку 2 см³ хлороформу і зразу ж зливають його крізь фільтр у мірну колбу, ополіскуючи таким чином трубку лійки і отвір у крані.

Продовжують всі операції як описано в п. 2.

4. Визначення Купруму в концентраті. Вимірювання оптичної густини отриманих стандартних розчинів і концентрату проводять на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М або КФК-2 в кюветах з товщиною шару 50 мм (кювети накривають кришкою). Вимірювання проводять як можна швидше, щоб не випаровувався розчинник. Світлофільтр синьо-фіолетовий ($\lambda = 420\text{--}450$ нм). ***Як розчин порівняння використовують холостий розчин.***

Кількість Купруму (мкг) у пробі води, що аналізують, розраховують за градувальним графіком або за рівнянням градувального графіка. Вміст Купруму у мкг/дм³ визначають перерахунком.

Для менш точних визначень вмісту Купруму використовують візуальне колориметрування за методом стандартних серій. Інтенсивність забарвлених розчинів порівнюють на фоні білого екрану.

Контрольні запитання

1. Поясніть, в чому полягає суть методу екстракції. Які задачі вирішуються за допомогою цього методу?

2. Які умови необхідно створити для переходу речовини з водної фази в органічну?
3. Що таке константа розподілу (K_D) речовини А? Від яких факторів залежить її значення?
4. Що таке коефіцієнт розподілу речовини А? За якою формулою його визначають?
5. Вкажіть відмінності між константою і коефіцієнтом розподілу.
6. Які з перерахованих параметрів (концентрація, рН розчину, маскуючі речовини, температура) впливають на значення коефіцієнта розподілу?
7. При яких значеннях коефіцієнтів розділення і коефіцієнтів розподілу досягається кількісне розділення речовин?
8. Опишіть методику екстракційного концентрування купрум(II)-іонів з натрій диетилдитіокарбаматом.
9. Як можна отримати рівняння градуовального графіка, використовуючи метод найменших квадратів?

Домашнє завдання:

1. Повторити матеріал лекцій 3–5.
2. Опанувати методику виконання роботи „Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей купрум(II)-іонів у природних водах з натрій диетилдитіокарбаматом”.
3. Розв’язати задачі 6–10 з розділу: Задачі для самостійного розв’язування з теми „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”.

Робота 3

„Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей Цинку у природних водах дитизоновим методом”

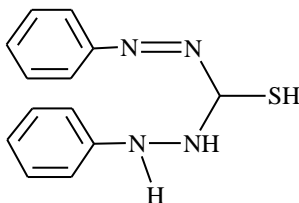
Мета: Провести екстракційне концентрування Цинку із досліджуваного розчину у вигляді внутрішньокмплексної сполуки з дитизоном. Визначити в екстракті вміст Цинку фотоелектроколориметричним методом.

Сутність методу

Цинк знаходиться в природних водах головним чином у вигляді йонів Zn^{2+} . У водах зазвичай міститься $n \cdot 100$ мкг (Zn^{2+})/дм³, іноді цей вміст підвищується до сотень мкг/дм³. Більш високі концентрації Цинку зустрічаються, як правило, в кислих водах.

Найбільш зручним методом визначення мікрокількостей Цинку в природних водах є дитизоновий. Метод можна застосовувати для аналізу прісних і солоних вод (до мінералізації 100 г/дм³).

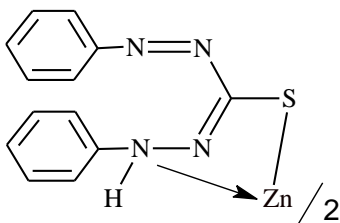
Дитизон (дифенілтіокарбазон)



реагує з багатьма йонами металів, утворюючи внутрішньокмплексні сполуки – дитизонати.

При збовтуванні з водним розчином солі металу дитизон, розчинений в органічному розчиннику, що не змішується з водою (тетрахлорометан, хлороформ), утворює дитизонат металу, розчинний в органічному розчиннику. Таким чином, проходить екстракція невеликих кількостей йонів металу з водного розчину в шар органічного розчинника, у якому їх визначають колориметричним або іншим чутливим методом.

Цинк утворює з дитизоном внутрішньокмплєксну сполуку червоного кольору,



що екстрагується найкраще з тетрахлорометаном. Подібним же чином реагують ще близько 20 йонів металів (манган(II), ферум(II), кобальт(II), нікель(II), купрум(II), купрум(I), аргентум(I), аурум(III), паладій(II), платина(II), кадмій(II), меркурій(II), меркурій(I), галій(III), індій(III), талій(I), станум(II), плюмбум(II), бісмут(III), телур(IV) і плутоній(IV)). Для окремих йонів металів реакція може проводитись специфічно шляхом регулювання рН розчину і додавання маскуючих агентів. При рН 4,0–5,5 натрій тіосульфат заважає утворенню дитизонатів Купруму, Плюмбуму, Аргентуму, Ауруму, Бісмуту, Кадмію,

Нікелю, Стануму(II), Кобальту, якщо ці йони присутні в не дуже великих кількостях (менше 5 мг/дм^3), але не заважає протіканню реакції дитизону з Цинком. Якщо вміст зазначених елементів перевищує значення 5 мг/дм^3 , то пробу рекомендується розбавити. Лише тоді, коли відношення концентрацій заважаючий елемент – Цинк перевищує $5 : 0,05$, доводиться вводити в розчин, що аналізують, невелику кількість калій ціаніду.

Слід мати на увазі, що Цинк з натрій тіосульфатом також утворює комплексну сполуку, хоча і відносно малостійку. Це призводить до уповільнення і деякої неповноти реакції утворення цинк дитизонату. Тому побудову градувального графіка і саме визначення треба проводити в абсолютно однакових умовах щодо обсягу проби, кількостей натрій тіосульфату і дитизону, тривалості збовтування проби з розчином дитизону і т.д.

Визначенню заважають окисники (хлор, бром, гідроген пероксид); їх усувають кип'ятінням проби до проведення аналізу. Метод виключно чутливий (молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює $94 \cdot 10^3$), тому слід особливо ретельно стежити за чистотою реактивів і посуду. Реактиви, включаючи дистильовану воду, треба піддавати спеціальному очищенню від слідів Цинку, використовувати посуд, який служить тільки для цих визначень, і також ґрунтовно його промивати.

Колориметричне визначення цинк дитизонату проводиться методом змішаного забарвлення, при якому надлишок дитизону залишається в органічній фазі разом з цинк дитизонатом. Метод дозволяє визначити від 0,5 до 5 мкг Цинку в пробі.

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви:

Катіонована вода (готується пропусканням дистильованої води через H^+ -катіонітну колонку). Для приготування стандартних розчинів і всіх реактивів користуються цією водою.

Тетрахлорометан, перегнаний.

Хлоридна кислота (1:1), перегнана.

Амоніак (1:100). Концентрований розчин амоніаку з масовою часткою (%) 25 розбавляють водою.

Дитизон, 0,01 % і 0,002 % розчини чистого дитизону в тетрахлорометані. 0,0500 г чистого дитизону поміщають у мірну колбу ємністю 500 см^3 , розчиняють у невеликій кількості тетрахлорометану і доводять тетрахлорометаном об'єм до мітки. Отримують 0,01% розчин. Розчин зберігають у склянці з темного скла в холодильнику. З 0,01 % розчину готують 0,002 % розчин розведенням тетрахлорометаном безпосередньо перед використанням.

Дитизон випробовують на чистоту наступним чином. 10 см^3 0,01 % розчину дитизону збовтують з 10 см^3 розведеного розчину амоніаку (1:100). Якщо шар CCl_4 має слабо жовте забарвлення, то препарат можна не очищати. В іншому випадку реактив очищають наступним чином. Наважку ≈ 30 мг дитизону розчиняють в 100 см^3 органічного розчинника (CCl_4), відфільтровують нерозчинний залишок і збовтують розчин з кількома порціями розведеного розчину амоніаку. Всі амоніачні екстракти збирають в ділільну лійку, додають $50\text{--}100\text{ см}^3$ CCl_4 , підкисляють вміст лійки

хлоридною кислотою (1:1) до кислої реакції і струшують. Дитизон, що виділився, переходить в шар органічного розчинника. (Щоб уникнути утворення продуктів окиснення дитизону, обробку амоніачних екстрактів бажано проводити відразу після їх отримання, уникаючи тривалого стояння лужних розчинів на повітрі). Відокремлюють отриманий розчин дитизону і розбавляють його тетрахлорометаном до 250 см³. Отриманий розчин буде $\approx 0,01$ %.

Ацетатний буферний розчин, рН = 4,75. Змішують рівні об'єми 2 М розчину натрій ацетату і 2 М розчину ацетатної кислоти і очищають від домішок йонів металів збовтуванням в ділильній лійці з 5 см³ 0,01 % розчину дитизону. Збовтування розчину повторюють з новими порціями екстрагенту (по 5 см³ кожна) до тих пір, поки зелений колір екстракту залишиться без змін; надлишок дитизону вилучається тетрахлорометаном. Для цього до буферного розчину додають 5 см³ ССl₄, збовтують і забарвлений екстракт видаляють; цю операцію повторюють до отримання безбарвного екстракту.

Натрій тіосульфат, 25 % розчин. Розчиняють 25 г Na₂S₂O₃·5H₂O х.ч. в 100 см³ води; очищають від домішок йонів металів так, як і ацетатний буфер. (Всі інші реактиви перевіряють на чистоту при приготуванні холостого розчину). Реактиви, навіть очищені дитизоном, через 2–3 тижні підлягають повторному очищенню, якщо вони містяться в скляному посуді, з якого вилужнюються мікроелементи.

Цинк металічний.

Ділильні лійки.

Піпетки градуйовані на 2 і 5 см³.

Піпетка крапельна.

Фотоколориметр ФЕК-56М або КФК-2 або пробірки для колориметрування з притертими пробками на 15 см³.

Порядок виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину Цинку

Стандартний розчин А (запасний) який містить **100 мкг (Zn^{2+})/см³** готують розчиненням наважки чистого металічного цинку масою 0,1000 г у пробірці розчином HCl (1:1) об'ємом 2 см³. Розчин переносять у мірну колбу ємністю 1 дм³ і доводять водою до мітки.

Робочий стандартний розчин Б, який містить **1 мкг (Zn^{2+})/см³**, готують розведенням бідистилятом запасного стандартного розчину А в 100 разів в день проведення аналізу.

2. Приготування серії стандартних розчинів та побудова градуювального графіка.

Для приготування серії стандартних розчинів у конічні колби з притертою пробкою наливають бідистилят в об'ємі досліджуваної проби (200 см³) і поміщують 0 (холостий розчин); 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного розчину Б, що відповідає масі Цинку **0; 1; 2; 3; 4; 5 мкг**, приливають 5 см³ ацетатного буферного розчину, перемішують вміст колби, приливають 1 см³ 20 % розчину натрій тіосульфату і знову перемішують. Додають 5 см³ 0,002 % робочого розчину дитизону в тетрахлорометані і енергійно струшують протягом 2 хв. (рекомендується застосовувати механічний струшувач). Забарвлення розчину дитизону в тетрахлорометані залежно від вмісту Цинку змінюється від зеленого до червоного.

Зливають розчини в ділильні лійки, дають відокремитися органічній фазі (**нижній шар**) і зливають органічну фазу у мірні колориметричні пробірки ємністю 10 см³.

До водного розчину в ділильній лійці доливають нову порцію розчину дитизону (2,0 см³), енергійно струшують протягом 2-х хвилин і після розшарування фаз зливають органічний шар в ту ж пробірку, перемішують.

Якщо концентрація Цинку в досліджуваній пробі не перевищує 5 мкг, весь Цинк переходить в органічну фазу у вигляді дитизонату при першому струшуванні, колір другої порції розчину дитизону залишається зеленим.

Зібрані у мірні пробірки екстракти перемішують. ***Якщо в мірні пробірки з екстрактом потрапила вода, то екстракт перефільтрують. Кювети також повинні бути ретельно висушені.***

Вимірювання оптичної густини отриманих стандартних розчинів проводять на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М або КФК-2 в кюветах з товщиною шару **5,0 мм** (кювети накривають кришкою). Вимірювання проводять як можна швидше, щоб не випаровувався розчинник (світлофільтр зелений, $\lambda = 540$ нм). ***Як розчин порівняння використовують холостий розчин.***

Градувальний графік будують в координатах: оптична густина (A) – маса Цинку ($m(\text{Zn}^{2+})$, мкг) та

обробляють методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

3. Концентрування йонів Zn^{2+} . В конічну колбу з притертою пробкою вносять певний об'єм досліджуваної води (200 см^3), який містить від 1 до 5 мкг Цинку, підкисленої 2–3 краплями розчину HCl (1:1). Приливають 5 см^3 ацетатного буферного розчину, перемішують вміст колби, приливають 1 см^3 20 % розчину натрій тіосульфату і знову перемішують. Додають 5 см^3 0,002 % робочого розчину дитизону в тетрахлорометані і енергійно струшують протягом 2 хв. (рекомендується застосовувати механічний струшувач). Продовжують всі операції як описано в п. 2 (Приготування серії стандартних розчинів).

Якщо концентрація Цинку в досліджуваній пробі не перевищує 5 мкг, весь Цинк переходить в органічну фазу у вигляді дитизонату при першому струшуванні, колір другої порції розчину дитизону залишається зеленим. Якщо друга порція екстракту матиме інше забарвлення, то в досліджуваній пробі міститься Цинку більше 5 мкг. У цьому випадку аналіз повторюють, відбираючи меншу пробу води і розбавляючи її водою. При цьому кількість буферного розчину і натрій тіосульфату залишаються незмінними.

4. Визначення Цинку в концентраті. Вимірювання оптичної густини отриманого концентрату проводять як описано в п. 2. Кількість

Цинку (мкг) у пробі води, що аналізують, знаходять за градувальним графіком або розраховують за рівнянням градувального графіка. Вміст Цинку у мкг/дм³ визначають перерахунком.

Для менш точних визначень вмісту Цинку використовують візуальне колориметрування за методом стандартних серій. Стандартні розчини повинні мати таку ж кількість дитизону, як і досліджувана проба.

Інтенсивність забарвлених розчинів порівнюють на фоні білого екрану.

Контрольні запитання

1. Опишіть методику екстракційного концентрування мікрокількостей Цинку з дитизоном.
2. Наведіть вираз константи рівноваги (K_{ex}) при екстракції йонів металу у вигляді хелату MeL_n .
3. Чи може бути досягнуто кількісний розподіл речовин А і В, якщо їх коефіцієнти розподілу дорівнюють відповідно 10^3 і 10^{-1} ?
4. Що таке ступінь вилучення речовини А? В яких одиницях виражається дана величина? Від яких факторів залежить ступінь вилучення речовини?
5. Який зв'язок між ступенем вилучення $R(A)$ компонента А та його коефіцієнтом розподілу $D(A)$?
6. Як можна отримати рівняння градувального графіка, використовуючи метод найменших квадратів?

Домашнє завдання.

1. Повторити матеріал лекцій 3–5.
2. Опанувати методику виконання роботи „Екстракційно-фотометричне визначення мікрокілько-стей Цинку у природних водах дитизоновим методом”.
3. Розв’язати задачі 11–13 з розділу: Задачі для самостійного розв’язування з теми „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”.

Приклади розв’язування задач з теми: „Застосування екстракції для розділення і концентрування елементів”

Приклад 1. При екстракційному концентруванні Паладію його екстрагували дихлоретаном у формі нітрон-йодидного комплексу при рівності об’ємів органічної та водної фаз. Розрахувати коефіцієнт розподілу (D) та ступінь вилучення (R , %), якщо вихідна концентрація Pd^{2+} -іонів у водній фазі дорівнює $2,5 \text{ мкг/см}^3$, а концентрація Pd^{2+} -іонів у водній фазі після екстракції дорівнює $0,020 \text{ мкг/см}^3$.

Дано:

$$\begin{array}{l|l} c(\text{Pd}^{2+})_{\text{вих.}} = 2,5 \text{ мкг/см}^3 & \\ c(\text{Pd}^{2+})_{\text{зал.}} = 0,020 \text{ мкг/см}^3 & \\ \hline D - ? & \\ R - ? & \end{array}$$

Розв'язування:

$$D = \frac{c(A)_{орг.}}{c(A)_{водн.}}$$

$$R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{водн.}}{V_{орг.}}} \cdot 100.$$

1. Яка концентрація Pd^{2+} -іонів у органічній фазі?

$$c(Pd^{2+})_{орг.} = c(Pd^{2+})_{вих.} - c(Pd^{2+})_{зал.};$$

$$c(Pd^{2+})_{орг.} = 2,5 - 0,020 = 2,48 \text{ мкг/см}^3.$$

2. Яке значення коефіцієнту розподілу?

$$D = \frac{2,48}{0,020} = 124.$$

3. Яке значення ступеня вилучення?

$$R(\%) = \frac{124}{124 + 1} \cdot 100 = 99,2.$$

Відповідь: $D = 124$; $R(\%) = 99,2$.

Приклад 2. Розрахувати константу екстракції (K_{ex}) однозарядного йону металу, який екстрагували з водного розчину об'ємом 100 см^3 з концентрацією йонів M^+ , що дорівнює $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ при $pH = 7$ у вигляді хелату ML . Як екстрагент використовують дихлоретан об'ємом 20 см^3 , концентрація реагенту HL дорівнює $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Ступінь вилучення йонів металу складає 45%.

Дано:

$$V_{\text{водн.}} = 100 \text{ см}^3$$

$$c(\text{M}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

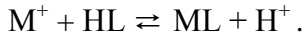
$$V_{\text{орг.}} = 20 \text{ см}^3$$

$$c(\text{HL}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 7$$

$K_{\text{ex}} - ?$

Розв'язання:



$$K_{\text{ex}} = \frac{\text{ML}_{\text{орг.}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн.}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{водн.}} \cdot \text{HL}_{\text{орг.}}^n}$$

$$K_{\text{ex}} = \frac{D \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн.}}^n}{[\text{HL}]_{\text{орг.}}^n}$$

1. Яка концентрація H^+ -іонів у водній фазі?

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$-\lg[\text{H}^+] = 7$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

2. Яке значення коефіцієнту розподілу D ?

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{водн.}}}{V_{\text{орг.}}}}$$

$$45 = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{100}{20}}$$

$$45D + 225 = 100D$$

$$55D = 225$$

$$D = 4,1$$

3. Яке значення константи екстракції?

$$K_{ex} = D \cdot \frac{[H^+]_{водн.}}{HL_{орг.}}$$

$$K_{ex} = 4,1 \cdot \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = 4,1 \cdot 10^{-2}$$

Відповідь: $K_{ex} = 4,1 \cdot 10^{-2}$.

Приклад 3. Визначити ступінь вилучення (R_m , %) купферонату стануму(IV) і залишкову рівноважну концентрацію стануму(IV) у водній фазі ($[Sn(IV)]$) при дворазовому струшуванні водної фази об'ємом 25 см^3 з 2 см^3 бензену, якщо коефіцієнт розподілу (D) в системі бензен–вода дорівнює 350. Початкова концентрація стануму(IV) дорівнює $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$V_{водн.} = 25 \text{ см}^3$$

$$c_{поч.} = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{орг.} = 2 \text{ см}^3$$

$$D = 350$$

$$R_m - ?$$

$$[Sn(IV)] - ?$$

Розв'язування:

$$R_m = 1 - \frac{1}{\left(D \cdot \frac{V_{орг.}}{V_{водн.}} + 1 \right)^m}$$

$$m = \frac{\lg \frac{c^o(\text{A})}{[\text{A}]_{\text{водн.}}}}{\lg \left(D \cdot \frac{V_{\text{орг.}}}{V_{\text{водн.}}} + 1 \right)}$$

1. Який ступінь вилучення стануму(IV) при двохразовому струшуванні?

$$R_m = \left(1 - \frac{1}{\left(350 \cdot \frac{2}{25} + 1 \right)^2} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{841} \right) \cdot 100 = 99,9\%$$

2. Яка залишкова концентрація стануму(IV) у водній фазі?

$$2 = \frac{\lg \frac{0,05}{[\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}}}}{\lg \left(350 \cdot \frac{2}{25} + 1 \right)}$$

$$\lg \frac{0,05}{[\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}}} = 2 \cdot \lg \left(350 \cdot \frac{2}{25} + 1 \right)$$

$$\lg \frac{0,05}{[\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}}} = 2,925$$

$$\lg 0,05 - \lg [\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}} = 2,925$$

$$-\lg [\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}} = 4,226$$

$$\text{Sn(IV)}_{\text{водн.}} = \text{ant} \lg -4,226$$

$$[\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

Відповідь: $R_m = 99,9\%$, $[\text{Sn(IV)}]_{\text{водн.}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

**Задачі для самостійного розв'язування з теми
„Застосування екстракції для розділення і
концентрування елементів”**

1. Коефіцієнт розподілу хімічної сполуки становить 20. Провівши розрахунки, покажіть що більш ефективно: а) екстракція з 10 см^3 водного розчину органічним розчинником об'ємом 20 см^3 або б) двократна екстракція з 10 см^3 водного розчину органічним розчинником порціями по 10 см^3 кожна.

Відповідь: а) 97,6%; б) 99,9%.

2. З 6–9 М розчину нітратної кислоти рівним об'ємом метилізобутилкетону нептуній(VI) екстрагується на 78%. Яка масова частка (%) Нептунію буде вилучена трьохкратною екстракцією?

Відповідь: 98,9%.

3. Визначити ступінь вилучення (%) пікринової кислоти з водного 0,05 М розчину при трьохкратній екстракції бенzenом, якщо відношення об'ємів органічної і водної фаз дорівнює 1:10. Коефіцієнт розподілу в системі бензен – вода складає 35. Яка залишкова концентрація пікринової кислоти в водному розчині?

Відповідь: 98,9%, $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

4. Чи можна досягти 99%-го вилучення розчиненої речовини з константою розподілу 20 в результаті а) однократної обробки 100 см^3 водного розчину цієї

речовини бенzenом об'ємом 25 см^3 ; б) трьохкратною екстракцією таким же об'ємом бензену?

Відповідь: а) $R_1 = 83,3 \%$, б) $R_3 = 99,5 \%$.

5. За наведеними експериментальними даними розрахувати коефіцієнт розподілу D та ступінь екстракції $R(\%)$ йонів Pd^{2+} дихлоретаном у вигляді нітрон-йодидного комплексу Паладію $(\text{NytH})_2[\text{PdL}_4]$ при однократній екстракції, якщо об'єми водної і органічної фази однакові. $c(\text{Pd}^{2+})_{\text{вих}}$ – вихідна концентрація Pd^{2+} в водній фазі; $c(\text{Pd}^{2+})_{\text{кінц}}$ – концентрація Pd^{2+} в водній фазі після екстракції (кінцева концентрація):

$c(\text{Pd}^{2+})_{\text{вих}}$, мкг / см^3	50	100	500	700
$c(\text{Pd}^{2+})_{\text{кінц}}$, мкг / см^3	0,5	1,2	13,5	23,0

Відповідь: D : 99,0; 82,3; 36,0; 29,3. R : 99,0; 98,8; 97,3; 96,7.

6. Розрахувати ступінь екстракції двозарядних йонів металу з водної фази об'ємом 50 см^3 з концентрацією йонів M^{2+} , що дорівнює $1 \cdot 10^{-6}$ моль/ дм^3 при $\text{pH} = 8$. Як екстрагент використовують 20 см^3 дихлоретану з концентрацією реагента HL , що дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 . Константа екстракції хелату MeL_2 дорівнює $3,3 \cdot 10^{-6}$.

Відповідь: 45,8%.

7. Двозарядні йони металу екстрагують з водного розчину об'ємом 100 см^3 з концентрацією йонів M^{2+} $1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 при $\text{pH} = 6$ у вигляді хелату MeL_2 . Як екстрагент використовують хлороформ об'ємом 10 см^3 з концентрацією реагента HL , що дорівнює $1 \cdot 10^{-2}$ моль/ дм^3 . Розрахувати константу екстракції K_{ex} , якщо ступінь вилучення йонів металу складає 70 %.

Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-7}$.

8. Розрахувати ступінь вилучення комплексу бенzenом із водного розчину, якщо початкова концентрація комплексу $0,0025$ моль/ дм^3 , а вміст комплексу в органічній фазі $0,040$ моль/ дм^3 . Відношення об'ємів органічної і водної фаз в процесі екстракції складає 1:20.

Відповідь: 80 %.

9. До 100 см^3 розчину, що містить $1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 Ni^{2+} , додали 10 см^3 розчину 8-оксихіноліну у CCl_4 і довели pH до 6, при якому коефіцієнт розподілу Нікелю дорівнює 1200. Знайти ступінь вилучення, ступінь концентрування Нікелю в органічній фазі і залишкову концентрацію його у водній фазі.

Відповідь: $R = 99,2 \%$; 9,92 рази; c (Ni^{2+}) в.ф. = $8,3 \cdot 10^{-7}$ моль/ дм^3 .

10. Яким повинен бути мінімальний коефіцієнт розподілу, який би забезпечив вилучення 95 % розчиненої речовини з $100,0 \text{ см}^3$ водного розчину

екстракцією: 1) двома порціями по $25,00 \text{ см}^3$, 2) п'ятьма порціями по $10,0 \text{ см}^3$?

Відповідь: 1) 21,88; 2) 8,2.

11. Коефіцієнт розподілу фенолу в системі вода – октиловий спирт дорівнює 31. Об'єм водної фази, з якої екстрагують фенол, дорівнює $100,0 \text{ см}^3$. Розрахуйте і порівняйте ступінь вилучення фенолу при:
а) одноразовій екстракції $5,0 \text{ см}^3$ октилового спирту,
б) одноразовій екстракції $25,0 \text{ см}^3$ октилового спирту;
в) 5 кратній екстракції порціями октилового спирту по $5,0 \text{ см}^3$.

Відповідь: а) $R = 60,8 \%$, б) $R = 88,6 \%$; в) $R = 99,1 \%$.

12. Коефіцієнт розподілу речовини А в системі $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ дорівнює 10. За скільки послідовних екстракцій речовину А з $25,0 \text{ см}^3$ водної фази можна перевести в шар CHCl_3 на $99,8 \%$, якщо об'єм CHCl_3 дорівнює $2,0 \text{ см}^3$.

Відповідь: $n = 4$.

13. Чи можна домогтися 99% -ого вилучення розчиненої речовини з константою розподілу 20 в результаті: а) одноразової обробки $100,0 \text{ см}^3$ водного розчину цієї речовини бенzenом об'ємом $25,0 \text{ см}^3$, б) трьохразової такої ж обробки?

Відповідь: а) ні; $R_1 = 83 \%$, б) так; $R_3 = 99,5 \%$.

Робота 4

Концентрування мікрокількостей Купруму із природних вод співосадженням з кальцій карбонатом з наступним фотоколориметричним визначенням Купруму з натрій диетилдитіокарбаматом

Мета: Провести концентрування йонів Cu^{2+} із природної води співосадженням. Визначити вміст Купруму в концентраті екстракційно-фотоколориметричним методом з натрій диетилдитіокарбаматом.

I. Сутність методу

Осад кальцій карбонату, який утворюється при додаванні до досліджуваного розчину спочатку кальцій хлориду (носія), а потім натрій карбонату (осаджувача), є колектором не тільки для елементів, присутніх у природних водах у вигляді катіонів (Купрум, Аргентум, Плюмбум, Цинк та інші), а і для ряду аніонів (VO_3^- , MoO_4^{2-} , NbO_3^-).

Дрібні частинки кальцій карбонату мають дуже велику сумарну поверхню, тому співосадження елементів проходить швидше, ніж при використанні інших співосаджувачів. Осад карбонатів легко розчиняється у кислотах. Присутність Кальцію в більшості випадків не заважає визначенню інших елементів. Співосадження доцільно проводити у два прийоми. Спочатку в розчин з кальцій хлоридом додають половину тієї кількості натрій карбонату, яку необхідно для осадження йонів Кальцію. При цьому

утворюються в достатній концентрації колоїдні частинки, які швидко захоплюють мікрокомпонент. Потім додають весь осаджувач, при цьому проходить коагуляція і швидке випадання осаду. В отриманому осаді визначають співосаджувані мікроелементи.

Cu^{2+} -іони визначають фотоколориметричним методом з натрій диетилдитіокарбаматом. Вибірковість визначення Cu^{2+} -іонів досягається шляхом маскування йонів, які заважають, і вибором оптимального значення рН при екстракції.

При аналізі природних вод концентрування мікрокомпонентів співосадженням проводиться із 1 дм³ води (і менше) в осади, маса яких становить десятки-сотні міліграмів. В стаціонарних умовах співосадження рекомендується проводити в стаканах ємністю 1–2 дм³, співосаджують декілька проб одночасно. У польових умовах співосадження проводять біля вододжерела, користуючись спеціальним приладом – концентратором або літровою пляшкою з резиною муфтою і пробірками.

Співосадження – більш простий та зручний метод концентрування у польових умовах, ніж екстракція, тому що дозволяє у ході робочого дня відібрати та обробити велику кількість проб води і отримати компактні, практично незмінні з часом концентрати, замкнені у невеликі пробірки. Аналіз концентратів можна проводити у похідній і стаціонарній лабораторіях. Реагенти, які використовуються для

співосадження, підлягають додатковій очистці екстракцією або частковим співосадженням.

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви:

Кальцій хлорид, 1 н. розчин, очищений частковим співосадженням. Розчиняють 111,0 г CaCl_2 ч.д.а. або 219,0 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. у 700 см^3 дистильованої води. Окремо розчиняють 53 г Na_2CO_3 безводного, ч.д.а. у 300 см^3 води. Обидва розчини зливають при перемішуванні. Після відстоювання розчин декантують. Розчин містить приблизно 1 моль/ дм^3 Кальцію.

Натрій карбонат, 0,5 н. розчин, очищений частковим співосадженням. Розчиняють 53,0 г Na_2CO_3 , безводного, ч.д.а., в 700 см^3 дистильованої води. Окремо розчиняють 27,8 г CaCl_2 ч.д.а. в $300 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Обидва розчини зливають при перемішуванні. Після відстоювання розчин декантують. Він містить приблизно 0,5 моль/ $\text{дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$.

Хлоридна кислота, х.ч., 10% розчин.

Мірні циліндри ємністю 25 см^3 – 2 шт.

Стакан $1,2\text{--}1,5 \text{ дм}^3$.

Скляна паличка.

Натрій диетилдитіокарбамат, 1% та 0,1% водний розчин (зберігають у склянці з темного скла).

Тимоловий синій, індикатор, 0,1% розчин у 20% етиловому спирті.

Папір індикаторний, універсальний.

Амоніак, ч.д.а., 15% розчин.

Кальцій хлорид. Розчиняють 55 г CaCl_2 х.ч. в 1 дм^3 води. Очищують його від слідів Купруму струшуванням з натрій диетилдитіокарбаматом і тетрахлорометаном.

Сульфатна кислота, розведений 1:1 розчин.

Стандартний розчин солі Купруму, який містить 10 мкг купруму(II) в 1 см^3 .

Піпетки градуйовані на 1, 2, 10 см^3 .

Ділильні воронки ємністю 250 і 1500 см^3 .

Мірні колби з притертими пробками на 25 см^3 .

Конічні колби з притертими пробками на 500 см^3 .

Піпетка крапельна.

Мірний циліндр ємністю 25 см^3 .

Мірна пробірка на 10 см³.

Промивалка на 500 см³.

Фотоелектроколориметр ФЕК-56М, КФК-2 або колориметричні пробірки з притертою пробкою ємністю 25 см³.

Для приготування всіх реактивів, для розбавлення проб й для миття посуду застосовують бідистилят або деіонізовану воду.

Порядок виконання роботи

1. Концентрування йонів Cu²⁺. До 1 дм³ досліджуваної води додають 10 см³ розчину кальцій хлориду, перемішують, потім додають 15 см³ розчину натрій карбонату при енергійному перемішуванні розчину в стакані протягом 5 хвилин скляною паличкою. Після відстоювання протягом 5 хвилин додають при перемішуванні ще 15 см³ розчину натрій карбонату. Отриманий розчин з осадом залишають на 1,5–2 години. Після того, як відбулося повне відстоювання, розчин обережно зливають декантацією. Осад розчиняють у 5 см³ розчину HCl.

2. Визначення Купруму в концентраті. В отриманому розчині-концентраті визначають вміст Cu²⁺-іонів за методикою, яка викладена в роботі 2 (п. 2, п. 4) “Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей купрум(II)-іонів у природних водах з натрій диетилдитіокарбаматом”.

Контрольні запитання з теми

„Концентрування, засноване на співосажденні”

1. Дайте визначення терміну „співосаждення”.
2. Які способи проведення концентрування співосажденням вам відомі?

3. Як класифікують колектори?
4. Які вимоги висувають до колекторів?
5. Наведіть приклади співосадження мікрокомпонентів з неорганічними колекторами.
6. Поясніть переваги аморфного осаду перед кристалічним при співосажденні мікрокомпонентів.
7. Яка різниця між адсорбцією розчинених речовин на твердій поверхні і оклюзією?
8. Які види адсорбційних процесів, що відбуваються на поверхні осаду, вам відомі?
9. Сформулюйте закон ізоморфного співосадження Хлопіна. У яких випадках він застосовується?
10. Дайте визначення терміну „коефіцієнт співкристалізації”. Як його визначають?
11. Які умови необхідні для кількісного виділення мікрокомпонента з розчину при ізоморфному співосажденні?
12. Які переваги мають органічні колектори при співосажденні мікрокомпонентів перед неорганічними?
13. Які типи органічних співосаджувачів вам відомі?
14. У чому сутність концентрування співосадженням з органічними колекторами за сольовим механізмом?
15. Опишіть методику концентрування мікрокількостей Купруму із природних вод співосадженням з кальцій карбонатом.
16. Як проводять визначення йонів Купруму в концентраті?

Домашнє завдання.

1. Опанувати матеріал лекції 6.
2. Опанувати методику виконання роботи 4 „Концентрування мікрокількостей Купруму із природних вод співосадженням з кальцій карбонатом з наступним фотоколориметричним визначенням Купруму з натрій диетилдитіокарбаматом”.
3. Розв’язати задачі 1–4 з розділу: Задачі для самостійного розв’язування з теми „Концентрування, засноване на співосажденні”.

Приклад розв’язування задачі з теми: „Концентрування, засноване на співосажденні”

До 1 дм³ розчину, що містить 0,1 моль йонів Sr²⁺ і 1·10⁻⁴ моль йонів Pb²⁺, додали 5 см³ концентрованої (18 моль/дм³) сульфатної кислоти. Знайти ступінь співосадження і залишкові концентрації йонів Sr²⁺ і Pb²⁺ у розчині.

$$DP(\text{PbSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-8}, \quad DP(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}.$$

Розв’язування:

1. Яке значення коефіцієнта співкристалізації D ?

$$D = \frac{DP(\text{SrSO}_4)}{DP(\text{PbSO}_4)} = 26,4.$$

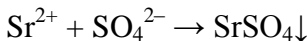
2. Яка кількість сульфатної кислоти міститься в 5 см³?

У 1000 см³ міститься 18 моль,

5 см³ – x моль.

$$x = 0,09 \text{ моль.}$$

3. Яка залишкова концентрація йонів Sr^{2+} у розчині?



Як видно з рівняння, на 1 моль йонів SO_4^{2-} припадає 1 моль йонів Sr^{2+} . Отже, 0,09 моль йонів SO_4^{2-} провзаємодіє з 0,09 моль йонів Sr^{2+} . Залишкова концентрація йонів Sr^{2+} у розчині дорівнює 0,01 моль/дм³.

$$c_{\text{зал.}}(\text{Sr}^{2+}) = 0,1 - 0,09 = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. З рівняння Хлопіна знайдемо розподіл мікрокомпонента (йонів Pb^{2+}) в кристалах колектора SrSO_4 .

$$\frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}$$

$$\frac{x}{a-x} = 26,4 \cdot 0,09/0,01 = 237,6.$$

$$\frac{x}{0,0001-x} = 237,6.$$

5. Після перетворень знаходимо концентрацію співосаджених йонів Pb^{2+} :

$$x = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{осад.}} = 9,96 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

6. Яка залишкова концентрація йонів Pb^{2+} у розчині?

$$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{розч.}} = 1 \cdot 10^{-4} - 9,9 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

7. Яка масова частка (%) Плюмбуму співосаджена?

$$1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 - 100 \%$$

$$9,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 - R \%$$

$$R = 99 \%$$

Відповідь: $R = 99 \%$.

**Задачі для самостійного розв'язування з теми
„Концентрування, засноване на співосажденні”**

1. Розчини, отримані після розчинення відпрацьованого ядерного пального в сульфатній кислоті, очищають від радіоактивного елементу Радію повільним співосажденням його з барій сульфатом. Знайдіть ступінь співосаждення йонів Ra^{2+} , якщо до 1 м^3 розчину, що містить $0,001 \text{ моль/дм}^3$ сульфатної кислоти і $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ йонів Ra^{2+} , додано 250 г барій хлориду.

$$ДР (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad ДР (RaSO_4) = 4,3 \cdot 10^{-11},$$

$$M(BaCl_2) = 208,23 \text{ г/моль}.$$

Відповідь: $R = 93 \%$.

2. Для співосаждення слідових кількостей Стронцію до 50 см^3 розчину з молярною концентрацією йонів Sr^{2+} $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, додали деяку кількість сульфатної кислоти і 50 см^3 розчину йонів Ca^{2+} з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Розрахувати ступінь співосаждення Стронцію, якщо відомо, що після осаждення молярна концентрація йонів Ca^{2+} в розчині стала рівною $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

$$ДР (CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; \quad ДР (SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Відповідь: $D = 78,1; R = 99,7 \%$.

3. Для визначення мікродомішок Плюмбуму у розчині натрій хлориду до 1 дм^3 розчину додали 30 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину кальцій хлориду і 10 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину натрій фосфату. Яка частина Плюмбуму

співосаджена з кальцій фосфатом? Чи достатньо додано розчинів CaCl_2 і Na_3PO_4 для кількісного ($> 99,9\%$) співосадження Плюмбуму?

ДР ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) = $1 \cdot 10^{-25}$, ДР ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) = $1 \cdot 10^{-32}$.

Відповідь: $D = 1 \cdot 10^7$; $R = 100\%$.

4. До 100 см^3 розчину з молярною концентрацією йонів Ca^{2+} $0,1 \text{ моль/дм}^3$ і йонів La^{3+} $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, додали 1 см^3 концентрованого розчину (10 моль/дм^3) флуоридної кислоти. Чи достатньо доданих реактивів для кількісного ($>99,9\%$) співосадження йонів La^{3+} ? Яка ступінь співосадження і кінцева концентрація йонів Ca^{2+} у розчині?

ДР (LaF_3) = $1,4 \cdot 10^{-18}$; ДР (CaF_2) = $3,4 \cdot 10^{-11}$.

Відповідь: $D = 2,4 \cdot 10^7$; $c(\text{Ca}^{2+})_{\text{розч.}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Робота 5

„Концентрування Купруму з розведених розчинів сорбцією на синтетичному іоніті КУ-2-8”

Мета: Йонним обміном на іоніті КУ-2-8 сконцентрувати йони Cu^{2+} , які містяться у дуже розведеному розчині. Визначити вміст йонів Cu^{2+} у концентраті фотоелектроколориметричним методом у вигляді амоніачного комплексу. Отриманий результат порівняти з вмістом йонів Cu^{2+} у вихідному розчині.

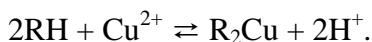
I. Сутність методу

Концентрування йонів із розчину може бути проведено застосуванням йонообмінних смол. Якщо

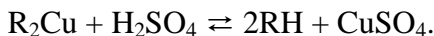
через колонку, заповнену катіонообмінною смолою, пропускати досліджуваний розчин, то досліджувані катіони можна сконцентрувати у невеликому об'ємі сорбенту на колонці. При наступному промиванні катіонообмінника невеликим об'ємом відповідного елюенту можна всі поглинуті йони перевести в розчин (елюат). Зазвичай в умовах аналітичних визначень пропускають 1–2 дм³ досліджуваного розчину, а об'єм елюенту коливається в межах 50–100 см³. Відповідно отримуємо ступінь концентрування 20. В більшості випадків поряд з абсолютним концентруванням ми маємо справу з процесом розділення, тобто з відносним концентруванням.

Йоннообмінне концентрування застосовують при визначенні вмісту йонів деяких важких металів у промислових і природних водах. Цей же спосіб застосовують при визначенні йонів Fe²⁺, Cu²⁺ і Pb²⁺ у вині, йонів Ca²⁺ і Mg²⁺ в молоці, різноманітних йонів металів у сечі та інших біологічних рідинах.

При концентруванні йонів Cu²⁺ з дуже розведених розчинів вихідний розчин, який аналізують, пропускають через сильнокислотний катіонообмінник КУ-2-8 в Н⁺-формі. Обмін йонів Н⁺ на Cu²⁺ відбувається за рівнянням:



При наступному промиванні катіонообмінника *малим* об'ємом сульфатної або хлоридної кислоти йони Cu^{2+} десорбуються з катіонообмінника:



У розчині, який витікає з колонки, досягається підвищення концентрації йонів Cu^{2+} у порівнянні з їх концентрацією у вихідному розчині, що дозволяє використовувати для визначення вмісту купруму(II) доступні методи аналізу (фотоелектроколориметрію або титриметричний аналіз).

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви:

Хроматографічна колонка (діаметр 15 мм, довжина 300 мм), яка містить 10 г катіонообмінника КУ-2-8 в H^+ -формі.

Фотоелектроколориметр.

Кювети з товщиною 10 мм.

Мірна колба на $100,0 \text{ см}^3$ (2 шт.); мірна колба на $500,0 \text{ см}^3$; мірні колби на $25,00 \text{ см}^3$ (7 шт.).

Лабораторний штатив.

Мірна пробірка на 10 см^3 .

Розчин амоніаку, концентрований.

Сульфатна кислота, 1 М розчин.

Купрум(II) сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), стандартний розчин, який містить $2 \text{ мг } (\text{Cu}^{2+})/\text{см}^3$; розчин, який аналізують, що містить $0,06 \text{ мг } (\text{Cu}^{2+})/\text{см}^3$.

Градуйовані піпетки на $2,00 \text{ см}^3$; $5,00 \text{ см}^3$.

Аліквотні піпетки на $10,00 \text{ см}^3$; аліквотні піпетки на $50,0 \text{ см}^3$.

Колба для титрування на 300 см^3 (500 см^3).

Розчин крохмалю (0,2%).

Порядок виконання роботи

1. Підготовка йонообмінника до роботи

Товарні йонообмінники зазвичай містять домішки йонів металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} та інших (включення, що утворюються при синтезі внаслідок корозії апаратури), а також низькомолекулярні і розчинні продукти, які перед початком аналітичних робіт слід видалити за допомогою кислот і лугів, а також органічними розчинниками. Після очищення йонообмінник переводять в необхідну йонну форму, застосовуючи для цього розчини відповідних реагентів і воду, яка не містить домішок. Як реагенти використовують розчин HCl для переведення катіонообмінника в H^+ -форму, розчин лугу для переведення аніонообмінника в OH^- -форму, розчин хлоридів або інших розчинних солей для отримання відповідних сольових форм (Na^+ -форма, Cl^- -форма і т. д.). *Йонообмінник буде заряджений в ту чи іншу форму, якщо концентрації реагенту на вході в колонку з йонообмінником і в елюаті рівні.*

2. Приготування стандартного розчину купрум(II). Стандартний розчин купрум(II), що містить 2 мг (Cu^{2+})/ cm^3 , готують розчиненням наважки масою 7,8586 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі на 1 dm^3 (вибирають прозорі кристали, які не вивітрились). Для розчинення використовують дистильовану воду.

3. Приготування розчину купруму(II), який аналізують, що містить 0,06 мг Cu^{2+} в 1 cm^3 . Наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,3580 г розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі на 1 dm^3 . 50,00 cm^3 одержаного розчину в день проведення аналізу розводять до 500 cm^3 . Одержаний розчин містить 0,06 мг Cu^{2+} в 1 cm^3 .

4. Концентрування йонів Cu^{2+} . 500,0 cm^3 розчину, який аналізують, що містить 0,06 мг Cu^{2+} в 1 cm^3 , наливають у ділильну воронку або склянку з краном (рис. 1) і пропускають через колонку з катіонообмінником КУ-2-8 в H^+ -формі зі швидкістю 2 краплі/с. Звертають увагу на зникнення блакитного забарвлення розчину, який витікає з колонки.

Для десорбції йонів Cu^{2+} з колонки через колонку пропускають 100 cm^3 1 М розчину H_2SO_4 зі швидкістю 1-2 краплі/с, збирають розчин, який витікає з колонки, в мірну колбу на 100,0 cm^3 (до мітки). *Слідкуємо за тим, щоб над шаром катіонообмінника завжди знаходилась рідина!*

В концентраті, який отримали, визначають вміст купруму(II) фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ методом градуювального графіка.

5. Побудова градуювального графіка. Для побудови градуювального графіка в мірні колби на 25,00 cm^3 відбирають **0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 cm^3** стандартного розчину, який містить 2 мг (Cu^{2+})/ cm^3 , що відповідає масі Купруму **1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мг**.

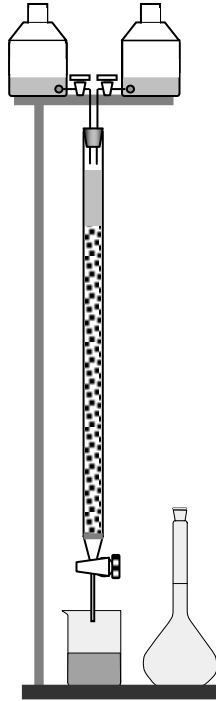


Рис. 1. Схема установки для концентрування йонів Cu^{2+} з розведених розчинів сорбцією на іоніті.

В кожну колбу приливають концентрований розчин амоніаку (10 см^3), доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густина (A) розчину амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 з червоним світлофільтром ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$) в кюветах з товщиною шару $l = 10 \text{ мм}$. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Будують градувальний графік залежності оптичної густини розчину (A) від маси Купруму ($m(\text{Cu}^{2+})$), мг. Проводять обробку градувального графіка методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

6. Визначення вмісту йонів Cu^{2+} у концентраті фотометричним методом. Розчин, який аналізують, що знаходиться в мірній колбі на 100 см^3 , попередньо ретельно перемішують. Для визначення Купруму в концентраті у мірну колбу ємністю $25,00 \text{ см}^3$ вводять $10,00 \text{ см}^3$ концентрату, що аналізують. Розчин в мірній колбі на $25,00 \text{ см}^3$ доводять до мітки концентрованим розчином амоніаку і вимірюють оптичну густину. За рівнянням градувального графіка визначають масу Купруму в 1 см^3 концентрату, а потім – в 100 см^3 концентрату.

За отриманими даними розраховують вміст Купруму (мг/см^3) в досліджуваному *дуже розведеному розчині*. Отриманий результат порівнюють з вмістом йонів Cu^{2+} у вихідному розчині ($0,06 \text{ мг } \text{Cu}^{2+}$ в 1 см^3).

7. Визначення вмісту йонів Cu^{2+} у концентраті методом йодометричного титрування. Якщо концентрат йонів в подальшому не використовується, то іоніт з колонки, що містить йони Cu^{2+} (іоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування. Для виділення йонів Cu^{2+} з іоніту в розчин в колбу для титрування додають сульфатну кислоту. Вміст купруму(II) в розчині визначають

йодометричним титруванням. Для цього необхідно простандартизувати робочий розчин натрій тіосульфату за калій дихроматом.

За отриманими даними розраховують вміст Купруму (ммоль/см^3) в концентраті, а потім – в досліджуваному *дуже розведеному розчині* (ммоль/см^3 і мг/см^3). Отриманий результат вмісту Купруму (мг/см^3) порівнюють з вмістом іонів Cu^{2+} у вихідному розчині ($0,06 \text{ мг Cu}^{2+}$ в 1 см^3).

Контрольні запитання

1. Дайте визначення терміну „сорбція”.
2. Як класифікують сорбційні методи за механізмом взаємодії речовин з сорбентом?
3. Які види взаємодій існують між речовиною і сорбентом?
4. Як класифікують сорбційні методи за способом здійснення процесу сорбції?
5. Які рівняння застосовують для опису різних сорбційних процесів?
6. Які вимоги висувають до сорбентів?
7. Як класифікують сорбенти?
8. Назвіть найбільш поширені сорбенти.
9. Які з органічних сорбентів знайшли найбільш широке застосування для розділення і концентрування речовин?
10. За якими величинами можна оцінити селективність сорбента при вилученні елемента із водних розчинів?

11. Які типи іонообмінників ви знаєте? У чому перевага синтетичних органічних іонообмінників перед неорганічними?
12. Які функціональні групи входять до складу катіонітів і аніонітів?
13. Опишіть методику концентрування йонів Cu^{2+} на катіонообміннику КУ-2-8.
14. Опишіть методику визначення вмісту йонів Cu^{2+} у концентраті фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
15. Як отримати рівняння градуувального графіка, використовуючи метод найменших квадратів?
16. Опишіть методику визначення вмісту йонів Cu^{2+} у концентраті методом йодометричного титрування.
17. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при стандартизації розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом. Визначте фактор еквівалентності речовини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у реакції з йодом.
18. Напишіть рівняння реакцій, що проходять при йодометричному визначенні Cu^{2+} в концентраті. Який спосіб титрування використовують при визначенні Cu^{2+} ? Визначте фактор еквівалентності речовини Cu^{2+} .
19. За якою формулою розраховують вміст купруму(II) в концентраті і в досліджуваному дуже розведеному розчині?

Домашнє завдання.

1. Опанувати матеріал лекції 7.
2. Опанувати методику виконання роботи 5 „Концентрування Купруму з розведених розчинів сорбцією на синтетичному іоніті КУ-2-8”.
3. Розв’язати задачі 1–6 з розділу: Задачі для самостійного розв’язування з теми „Сорбційні методи концентрування”.

Робота 6

„Концентрування мікрокількостей йонів Ni^{2+} з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилгліоксимом”

Мета: Засвоїти метод тонучих частинок, який застосовують для концентрування мікрокількостей йонів Ni^{2+} , та методику фотоколориметричного визначення Нікелю з диметилгліоксимом методом градуувального графіка.

I. Сутність методу

Вміст йонів Ni^{2+} в природних водах зазвичай малий і становить $n \cdot 10^0 - n \cdot 10^1$ мкг/дм³. У водах нікелевих родовищ кількість йонів Ni^{2+} становить $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^3$ мкг/дм³. Для визначення йонів Нікелю в природних водах використовується реакція з диметилгліоксимом, яка дозволяє визначити йони Ni^{2+} колориметричним методом з великою чутливістю. При невеликому вмісті йонів Ni^{2+} (менше 5 мкг/дм³) його

попередньо концентрують співосадженням або йонним обміном.

Метод тонучих частинок є прискореним і пристосованим до польових умов варіантом йонообмінного методу концентрування. Суть методу полягає в тому, що частинки іоніту досить малого розміру тонуть, проходячи крізь весь об'єм розчину, в той час, коли розчин залишається нерухомим. Пробірка, заповнена підготовленим катіонітом КУ-2-8, за допомогою гумової муфти кріпиться впритул до концентратора (рис. 6.1). Після заповнення досліджуваною водою концентратор перевертають пробіркою догори і частинки смоли тонуть, осідаючи на пробку. Зворотним поворотом концентратора їх повертають у початкове положення.

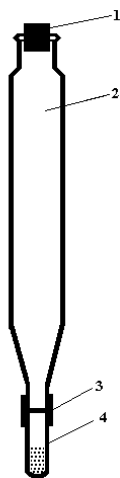


Рис. 6.1. Концентратор.

- 1 – гумова пробка;
- 2 – скляна ємність, об'ємом 1 дм³;
- 3 – гумова муфта;
- 4 – пробірка.

Величина наважки смоли, розмір її частинок і концентратора такі, що під час двократного осідання частинок проходить практично повне поглинання йонів Ni^{2+} (поряд з поглинанням інших катіонів). (Наважка вологої смоли \sim в 50 разів менша маси досліджуваного розчину, час катіонування 15–20 хв).

Після проведення концентрування пробірку знімають, відокремлюють смолу від води і обробляють її невеликою кількістю кислоти. Катіони переходять у кислотну витяжку. Після випарювання надлишку кислоти одержують концентрат вивільнених з проби води катіонів, їх концентрація зростає у стільки разів, у скільки разів об'єм концентрата менший за об'єм проби води (наприклад, у 200 разів, якщо об'єм проби 1 дм^3 і об'єм концентрата 5 см^3). Це дає можливість визначити мікрокількості вивільнених катіонів методами, чутливість яких є недостатньою для визначення даних елементів без концентрування.

Колориметричне визначення вмісту йонів Ni^{2+} з диметилглюксимом ґрунтується на утворенні в лужному середовищі у присутності окисника забарвленої у винно-червоний колір внутрішньокмлексної сполуки. Механізм реакції точно не встановлений, припускають утворення диметилглюксимату нікелю(IV). Для підлужування розчину можна використати розчини натрій гідроксиду, калій гідроксиду або амоніаку. Для окиснення придатні амоній гексаоксопероксодисульфат, бром, йод.

Визначенню заважають йони Купруму та Кобальту, якщо вони присутні в кількостях, які рівні і більше, ніж вміст іонів Нікелю, а також йони Феруму та Алюмінію. Відокремлення великих кількостей іонів, що заважають аналізу, проводиться шляхом екстракції комплексу Нікелю з диметилгліоксимом хлороформом з наступною реекстракцією розведеною хлоридною кислотою. (Розчин внутрішньокмплесної сполуки Нікелю з диметилгліоксимом у хлороформі має блідо-жовте забарвлення.) Внутрішньокмплесна сполука купруму(II) з диметилгліоксимом також видаляється хлороформом із водного розчину, але наступним промиванням екстракту розведеним амоніаком (1 : 50) видаляється велика частина Купруму із хлороформного шару. Маскування ферум(III)-іонів та іонів Алюмінію можна провести також шляхом додавання до аналізованого розчину-концентрату сегнетової солі (калій-натрій тартрату) або натрій цитрату, які утворюють міцні комплекси з вказаними йонами.

Для приготування всіх реактивів, для розведення проб і миття посуду використовують катіоновану воду.

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви

Катіонообмінна смола марки КУ-2.

Хлоридна кислота, х.ч., розведений катіонованою водою розчин 1:1, 15% та 0,5 *M* водний розчин.

Калій тіоціанат, х.ч., 10% водний розчин.

Метилловий оранжевий, 0,1% водний розчин.

Амоніак, 25% та розведений 1:50 розчин.
Диметилгліоксим, 1% спиртовий розчин.
Хлороформ;
Бромна вода, насичена (або амоній персульфат (гексаоксопероксодисульфат), 5% розчин, або йод, водний розчин в калій йодиді).
Стандартний розчин солі нікелю(II), який містить 10 мкг йонів Ni^{2+} в 1 cm^3 .
Катіонована дистильована вода.
Індикаторний папір універсальний.
Фільтрувальний папір.
Концентратор.
Пробірка на 20 cm^3 .
Стакани на 150 cm^3 , 1 dm^3 .
Лійки скляні.
Фарфорові чашки.
Промивалка на 500 cm^3 .
Піпетки градуйовані на 1, 2, 5, 10 cm^3 .
Пробірки колориметричні.
Мірні колби на 50,00 cm^3 (7 шт.).
Кювети з товщиною шару 10 мм.
Плитка електрична.
Піщана баня.
Технохімічні терези.
Фотоелектроколориметр ФЕК 56-М або КФК-2.

Порядок виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину солі нікелю(II).

Стандартний розчин А (запасний). Наважку солі $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ масою 0,0810 г (вибирають невивітрені кристали) поміщають в мірну колбу ємністю 200,0 cm^3 , розчиняють в невеликій кількості катіонованої води, приливають 4 cm^3 розчину HCl (1:1) і доводять до

мітки катіонованою водою. Одержують запасний розчин, який містить 100 мкг/см^3 йонів Ni^{2+} .

Стандартний розчин В, який містить 10 мкг/см^3 йонів Ni^{2+} , готують розведенням запасного розчину в 10 разів у день проведення аналізу. При розведенні розчин підкислюють (1–2 краплі розчину HCl (1:1) на кожні 100 см^3 розчину).

2. Підготовка катіоніту. Катіоніт марки КУ-2 подрібнюють в фарфоровій ступці. Порошок іоніту просіюють через сито з отворами 0,1–0,2 мм. Залишок, що не проходить через сито, повертають для подрібнення. Частинки іоніту, розмір яких менше 0,05 мм, просівають на ситі з отворами 0,05–0,1 мм і відкидають. Фракції з розміром частинок 0,05–0,2 мм залишають на 10–12 годин для набрякання у воді, потім обробляють теплою 15% хлоридною кислотою в стакані ємністю 1 дм^3 або в спеціальній колонці. Обробку кислотою продовжують до тих пір, доки в порції промивної рідини об'ємом 50 см^3 реакція на йони феруму(III) з калій тіоціанатом не стане негативною. Зазвичай, після відмивання ферум(III)-іонів відмиті і інші йони важких металів, тому негативна реакція на ферум(III)-іони є ознакою повного видалення слідів нікелю(II) із катіоніту. Приготування порції 20 г катіоніту потребує приблизно $0,5 \text{ дм}^3$ кислоти і займає близько 2 годин.

Після обробки кислотою катіоніт промивають теплою водою до нейтральної реакції фільтрату на

метиловий оранжевий. Порцію вологого іоніту масою 16–20 г (маса іоніту у вологому стані) поміщують в пробірку концентратора, заливають водою так, щоб рівень води був на 2–3 мм вище шару іоніту.

3. Концентрування йонів Нікелю. Після приєднання пробірки з катіонітом до концентратора його заповнюють доверху досліджуваним розчином і закривають пробкою, не залишаючи під нею пухирців повітря. Проводять концентрування як описано вище (сутність методу). Не виймаючи пробки концентратора, від'єднують пробірку з катіонітом і дають розчину із приладу витекти (над раковиною!!!).

Катіоніт, який містить поглинуті йони, переносять в стакан і промивають теплою 15% хлоридною кислотою (трьома порціями по 10 см³) декантацією на скляний фільтр № 1 або обеззолений паперовий фільтр, збираючи фільтрат у невеликий стакан або чашку. Потім катіоніт двічі промивають порціями гарячої води по 5–6 см³. Хлориднокислі витяжки та промивні води з'єднують і випарюють до об'єму 3–5 см³. В рідкому концентраті визначають вміст йонів Нікелю візуальною колориметрією (методом стандартних серій) або методом фотоелектроколориметрії.

4. Приготування серії стандартних розчинів та побудова градуувального графіка. Для приготування стандартних розчинів у мірну колбу об'ємом 50,00 см³ (або колориметричну пробірку) наливають 5–6 см³

0,5 М розчину хлоридної кислоти та відповідний об'єм стандартного розчину (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 см³, що відповідає 0–12 мкг йонів Ni²⁺), додають 5 крапель йоду, 25% розчин амоніаку до зникнення забарвлення йоду і ще 2 краплі. Потім приливають 0,5 см³ розчину диметилглюксиму і доводять об'єм водою до мітки.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 в кюветах з товщиною шару 50 мм. Світлофільтр – синій (область максимального пропускання 460–480 нм). Також можна використовувати зелено-синій, синьо-зелений і зелений світлофільтри (область максимального пропускання 460–550 нм). Як розчин порівняння використовують холостий розчин.

Чутливість визначення – 2 мкг Нікелю в 50 см³ кінцевого об'єму при товщині шару розчину 50 мм.

Градувальний графік будують в координатах: оптична густина (*A*) – маса Нікелю (*m*(Ni), мкг) та обробляють методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

5. Визначення йонів Нікелю в концентраті. До одержаного концентрату солі Нікелю приливають 5 крапель насиченого розчину йоду, потім краплинами додають 25% розчин амоніаку до зникнення забарвлення йоду і ще 3 краплі розчину амоніаку. Після додавання кожного з реактивів розчин перемішують. Потім додають 0,5 см³ розчину диметилглюксиму, доводять об'єм водою до мітки в мірній колбі об'ємом

50,00 см³ (в колориметричній пробірці – до 10 см³) і через 10 хвилин за допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину забарвленого розчину (винно-червоне забарвлення) або порівнюють забарвлення із серією стандартних розчинів, спостерігаючи забарвлення через всю висоту колориметричної пробірки на фоні білого паперу.

Масу Нікелю в концентраті (мкг) визначають за допомогою градувального графіка або за рівнянням градувального графіка. Вміст Нікелю в досліджуваній воді розраховують в мкг/дм³.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення термінам „теоретична питома ємність йонообмінника”, „практична питома ємність йонообмінника”.
2. Що називають статичною і динамічною обмінною ємністю? У яких одиницях вона вимірюється? Від яких параметрів і умов залежить?
3. Які галузі використання йонного обміну?
4. Обґрунтуйте переваги хелатоутворюючих сорбентів перед йонообмінними.
5. У чому сутність йонообмінного концентрування за методом тонучих частинок?
6. У чому сутність колориметричного визначення вмісту іонів Ni²⁺ з диметилглюксимом у присутності окисника? Які йони заважають визначенню іонів Ni²⁺ і як усувається їх заважаючий вплив?

7. Опишіть методику підготовки катіоніту до проведення концентрування за методом тонучих частинок.

8. Як проводять визначення йонів Нікелю в концентраті?

Домашнє завдання.

1. Повторити матеріал лекції 7.

2. Опанувати методику виконання роботи 6 „Концентрування мікрокількостей йонів Ni^{2+} з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилглюксимом”.

3. Розв’язати задачі 7–10 з розділу: Задачі для самостійного розв’язування з теми „Сорбційні методи концентрування”.

Задачі для самостійного розв’язування з теми „Сорбційні методи концентрування”

1. Відомо, що Силіцій сорбується аніонітом із розчину HF з концентрацією $0,005 \text{ моль/дм}^3$ на 80 %. При аналізі питної води її підкислили до заданого значення концентрації флуоридною кислотою і пропустили через колонку з аніонітом. Потім аніоніт десорбували 10 см^3 розчину NaOH і фотометричним аналізом виявили, що в останньому розчині концентрація Силіцію складає $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Знайти вміст Силіцію в питній воді і ступінь концентрування його у лужному розчині.

Відповідь: $c(\text{Si}) = 0,00125 \text{ мг/дм}^3$; 160 разів.

2. У два стакани помістили по 0,5 г повітряно-сухого катіонообмінника КУ-2 в H^+ -формі і по $1,00 \text{ см}^3$ розчинів титан сульфату и ферум сульфату, які містять по 1 мг Fe (Ti) і $49,00 \text{ см}^3$ 0,5 M розчину H_2SO_4 . Після встановлення рівноваги маса непоглинутих йонів Феруму склала 0,004 мг, йонів Титану – 0,025 мг. Визначте коефіцієнт розділення вказаних елементів за даних умов.

Відповідь: $\alpha = 6,4$.

3. Наважку 5100 г золотовмісної руди повністю розчинили в 10 дм^3 розчину, який містить ціанід-іони. Потім 1000 см^3 цього розчину пропустили через колонку, що містить 10 г активованого вугілля, яке кількісно сорбує Аурум. Вугілля спалили. Його маса після спалювання склала 0,5378 г. Золу піддали аналізу методом пробірної плавки і визначили, що вона містить 0,0015 г золота. Знайдіть вміст Ауруму у руді, вугіллі і золі, а також ступінь концентрування його вугіллям.

Відповідь: $w(\%) (\text{Au})_{\text{у руді}} = 2,94 \cdot 10^{-4}$; $w(\%) (\text{Au})_{\text{у вугіллі}} = 0,015$; $w(\%) (\text{Au})_{\text{у золі}} = 0,279$; ступінь концентрування: 948 разів.

4. Для визначення повної динамічної обмінної ємності катіоніту через колонку з катіонітом в H^+ -формі масою 5 г пропустили $350,00 \text{ см}^3$ 0,05000 н. розчину $CaCl_2$. При визначенні Ca^{2+} в елюаті в порціях об'ємом $50,00 \text{ см}^3$ були отримані наступні значення концентрацій Ca^{2+} : 0,0030; 0,0080; 0,0150; 0,0250; 0,0400; 0,0500 і

0,0500 моль екв./дм³. Визначити ПДОЄ катіоніту за Кальцієм.

Відповідь: 3,18 ммоль (1/2 Ca²⁺)/г.

5. Через колонку, що заповнена 100 см³ смоли марки КУ-2, пропустили воду з твердістю, що дорівнює 12,4 ммоль екв./дм³. Об'єм пропущеної води до появи Ca²⁺-іонів в елюаті виявився рівним 12,0 дм³. Визначити динамічну обмінну ємність смоли до проскоку.

Відповідь: 1,49 ммоль екв./см³.

6. Розрахувати кількість сульфокатіоніту в Н⁺-формі і аніоніту в ОН⁻-формі, яка необхідна для очистки 1000 м³ природної води, що містить 0,025 г/дм³ NaCl, 0,04 г/дм³ MgSO₄, 0,12 г/дм³ Ca(HCO₃)₂. Повна обмінна ємність катіоніту 4,2 моль екв./кг, аніоніту – 3,5 моль екв./кг.

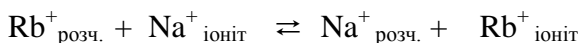
Відповідь: 610,4 і 732,5 кг.

7. Визначити, скільки кг морської води можна знесолити за допомогою 1 кг катіоніту і 1 кг аніоніту, якщо динамічна обмінна ємність кожного іоніту дорівнює 3,5 моль екв./кг. Концентрація солей, які переважають у воді, у % (мас.): NaCl – 2,74; MgCl₂ – 0,33; MgSO₄ – 0,23.

Відповідь: 6,07 кг.

8. У розчин, який містить 0,028 моль/дм³ RbCl, ввели 5 г сульфокатіоніту в Na⁺-формі і суміш витримали до досягнення рівноваги йонного обміну. Розрахувати, яка

частина Рубідію буде адсорбуватись, якщо константа рівноваги йонного обміну:



дорівнює 4,3, повна обмінна ємність катіоніту 3,5 моль/кг (Na^+ -форма іоніту), об'єм розчину 0,21 дм³.

Відповідь: 90,8 %.

9. Скільки грамів аніоніту АВ-17 в Cl^- -формі необхідно для видалення NO_3^- -іонів із 500,0 см³ розчину NaNO_3 з титром 0,008500 г/см³, якщо статична обмінна ємність аніоніту становить 5 ммоль екв./г?

Відповідь: 10 г.

10. До 100,0 см³ розчину цинк нітрату з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05000 моль/дм³ ($f_{\text{екв.}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/2$) додали 10,00 г сухого катіоніту в H^+ -формі. Після встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ зменшилась до 0,006000 моль/дм³. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: $\text{СОЕ} = 0,44$ (ммоль $(1/2 \text{Zn}^{2+})/\text{г}$).

Робота 7

Концентрування Феруму, що знаходиться в розчині у вигляді комплексу $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, цементацією на цинку з наступним колориметричним визначенням йонів Fe^{3+} з амоній тіоціанатом

Мета: Засвоїти техніку концентрування цементацією. Методом цементації сконцентрувати йони Fe^{3+} , які містяться у розведеному розчині, і визначити вміст йонів Fe^{3+} у концентраті

фотоколориметричним методом з амоній тіоціанатом.

I. Сутність методу

Концентрування цементациєю засноване на витісненні мікрокомпонентів з розчинів чистими металами. При цьому метал, що виділився, безпосередньо відкладається на металі, який використовують для його витіснення.

Цементация – досить вибірковий метод вилучення металів. За положенням елемента в ряді напруг:

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, **Zn**, Cr, **Fe**,

Cd, Ti, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Au

можливо попередньо встановити, які метали будуть осаджені, а які йони залишаться в розчині при використанні даного металу-цементатору. ***(Кожний метал здатний витіснити із солей всі інші, які розміщені у ряді напруг правіше за нього).***

Цементатори доцільно використовувати у вигляді порошків, так як швидкість вилучення мікроелементів сильно збільшується при зменшенні розмірів частинок цементатору. Внаслідок того, що в металах-цементаторах завжди міститься деяка кількість визначуваних елементів, необхідно проводити „холості” досліді. Концентрування цементациєю зручно проводити в концентраторі.

Відновлені метали зазвичай розчиняють разом з металом-цементатором в невеликому об'ємі реактиву, при цьому проходить значне концентрування йонів

металів, що визначають. У ряді випадків можливе вибіркове розчинення мікрокількостей осажденного металу за допомогою сильних окисників без переведення в розчин основної маси цементатору. Це можливо тоді, коли метал-цементатор легко переходить в пасивний стан, а осаджений метал не утворює захисної оксидної плівки.

За допомогою цементації йони визначуваних елементів можуть бути вилучені з розчинів, що містять велику кількість кислот і сторонніх солей при будь-яких малих концентраціях йонів елементів, що вилучають. Слід мати на увазі, що в присутності деяких окисників (наприклад, нітратної кислоти) на поверхні металу-цементатору може утворюватися оксидна плівка, що заважає нормальному протіканню цементації.

У природних водах сполуки Феруму містяться у вигляді Fe(II) і Fe(III). Вміст Феруму може коливатися від мікрограмів до десятків міліграмів у 1 дм³.

Ферум(III) у водах звичайного складу знаходиться у формі неорганічних і органічних колоїдів. У водах, що містять ціанід-іон, Fe(III) може бути присутнім у вигляді комплексу $K_3[Fe(CN)_6]$. Малі кількості феруму(III) визначають колориметричним тіоціанатним методом. Ферум(III), зв'язаний в комплекс, концентрують цементацією; наступне визначення проводять також колориметричним тіоціанатним методом. Великі кількості феруму(III), що знаходяться

в йонній формі (у кислих водах), визначають комплексонометричним титруванням.

Ферум(II) в природних водах зазвичай зустрічається в йонному вигляді і в більших, ніж ферум(III), кількостях. Сполуки феруму(II) у присутності кисню легко окиснюються і утворюють осад у вигляді ферум(III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Тому визначення сполук феруму(II) необхідно виконувати відразу після відбору проби. У тих випадках, коли немає можливості виконувати визначення на місці відбору проб, їх слід консервувати. Для цього проби підкислюють розчином HCl (1:1) з розрахунку 10 см^3 хлоридної кислоти на 250 см^3 відібраної проби води. Консервовані проби можна зберігати в холодильнику до 72 годин.

Малі кількості феруму(II) визначають колориметричним методом з α, α' -дипіридилем. $\text{Fe}(\text{II})$ також може бути визначений і менш чутливим колориметричним методом з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Великі кількості феруму(II) визначають перманганатометричним або комплексонометричним титруванням.

Ферум у складі комплексу $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вилучається порошком цинку з розчинів, що містять значну кількість хлоридів і сульфатів (до 30 г/дм^3). Концентрування проводять у пристосованому для цієї мети концентраторі. Процес цементації протікає згідно величин стандартних окисно-відновних потенціалів елементів.

Концентратор, пристосований для цементації, зображений на рисунку 1.

Відновлений метал (залізо) розчиняють разом з металом-цементатором (цинком). В отриманому концентраті визначають ферум(III) колориметрично з амоній тіоціанатом або з сульфосаліциловою кислотою.

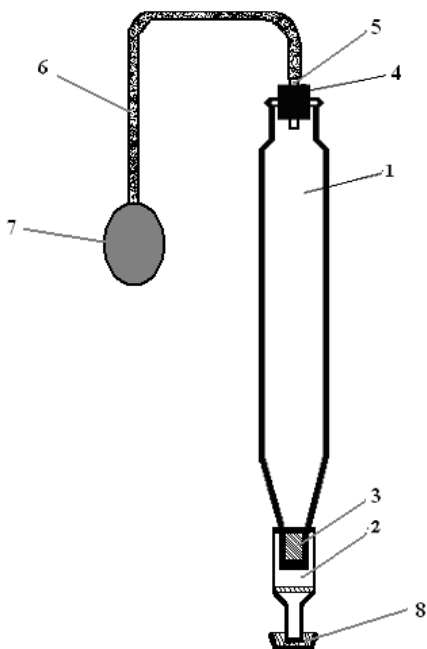
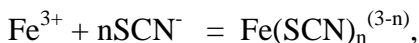


Рис. 1. Концентратор для цементації:

- 1 – скляна трубка концентратора; 2 – скляний фільтр;
- 3 – гумова муфта; 4 – гумова пробка з отвором
- 5 – скляна трубка (діаметр 5 мм); 6 – гумова трубка
- 7 – гумова груша; 8 – гумова пробка.

Колориметричне визначення феруму(III) з амоній тіоціанатом засноване на утворенні в кислому середовищі комплексних йонів криваво-червоного кольору. Залежно від концентрації йонів тіоціанату спостерігається утворення ряду комплексних йонів, які обумовлюють різну інтенсивність забарвленого розчину



де n – число йонів тіоціанату, зв'язаних в тіоціанатний комплекс Феруму(III) (n може змінюватись від 1 до 6).

Для колориметрування необхідні строго певні співвідношення в розчині між концентрацією різних комплексних йонів. Це досягається додаванням реактиву (амоній тіоціанату) в кількості, що дає можливість створювати постійний надлишок йонів тіоціанату. Червоне забарвлення розчину нестійке. Розчин втрачає забарвлення внаслідок відновлення йонів Феруму йонами тіоціанату, особливо в присутності каталізаторів. Різні окисники можуть руйнувати тіоціанат-іон. Тому колориметрувати розчин необхідно відразу ж після приготування.

II. Практична частина

Лабораторне обладнання та реактиви:

Концентратор, пристосований для цементації;

Фотоелектроколориметр ФЕК-56М або КФК-2.

Сульфатна кислота, х.ч. концентрована.

Хлоридна кислота, х.ч. концентрована; розчин 1:1; 1 М розчин.

Металічний цинк, який не містить слідів заліза, подрібнений до діаметра частинок 0,01–0,015 мм.

Гідроген пероксид, 30% розчин.

Амоніак, 25% розчин.

Амоній тіоціанат (або калій тіоціанат, 20% розчин).

Стандартний розчин залізоамонійних галунів $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що містить 10 мкг феруму(III) в 1 см^3 .

Стакан на 150 см^3 .

Мірні колби ємністю 50 см^3 – 8 шт; ємністю 1000 см^3 – 1 шт.

Піпетки градуйовані на 1 і 10 см^3 .

Порядок виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину солі феруму(III).

Стандартний розчин А (запасний), який містить 100 мкг (Fe(III))/ см^3 , готують розчиненням наважки масою 0,8634 г залізоамонійних галунів в мірній колбі об'ємом 1 дм^3 в невеликій кількості дистильованої води, для попередження гідролізу солі додають 5 см^3 концентрованої сульфатної кислоти (густина $1,84 \text{ г/см}^3$) і доводять б'єм водою до мітки.

Робочий стандартний розчин Б, що містить 10 мкг/см^3 феруму(III), готують розбавленням бідистилятом стандартного розчину А в день виконання аналізу.

2. Приготування серії стандартних розчинів та побудова градувального графіка. Для приготування стандартних розчинів в мірні колби об'ємом $50,00 \text{ см}^3$ наливають відміряний об'єм стандартного розчину феруму(III) (**0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 см^3** , що відповідає

масі феруму(III) **0; 4; 8 12; 16; 20 мкг**), додають 1 см³ 1 М розчину хлоридної кислоти, 3 см³ 20 % розчину амоній тіоціанату, доводять об'єм водою до мітки. Після додавання кожного розчину вміст колби перемішують.

Вимірюють світлопоглинання стандартних розчинів на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М або КФК-2 в кюветах з товщиною шару 50 мм. Світлофільтр – синьо-зелений ($\lambda = 490-508$ нм). **Як розчин порівняння використовують холостий розчин.**

Чутливість визначення – 2,5 мкг феруму(III) в 50 см³ кінцевого об'єму при товщині шару забарвленого розчину 50 мм.

Градувальний графік будують в координатах: оптична густина (A) – маса Феруму(III) ($m(\text{Fe(III)})$, мкг) та обробляють методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

3. Концентрування Феруму(III). Досліджуваний розчин наливають в прилад (концентратор) до мітки, додають 4,5 см³ конц. хлоридної кислоти закривають концентратор пробкою і перемішують. Через верхній патрубок приладу вносять наважку металу-цементатора (цинку), закривають прилад пробкою (4) і перевертають прилад пробкою вниз і вгору протягом певного часу (5–20 хв.) зі швидкістю один поворот в 3–4 с.

Потім відкривають гумову пробку (8), що закриває скляний фільтр (2), і за допомогою груші (7)

продавлюють розчин через скляний фільтр. Метал-цементатор, що містить вилучені з розчину мікроелементи, залишається на фільтрі. По закінченню концентрування та продавлювання розчину через скляний фільтр № 3, осад цинку на фільтрі розчиняють в розведений хлоридній кислоті (1:1) з декількома краплями гідроген пероксиду, помістивши фільтр в маленький стаканчик. Фільтр промивають кілька разів водою. Фільтрат і промивні води випаровують у стаканчику до об'єму 10–15 см³, нейтралізують амоніаком за універсальним індикаторним папірцем, додають 1 см³ 1 M розчину хлоридної кислоти і переносять розчин в мірну колбу на 50 см³. Додають 3 см³ 20 % розчину амоній тіоціанату і доводять водою об'єм до 50 см³, вміст колби ретельно перемішують і відразу колориметрують.

Масу Феруму в концентраті (мкг) визначають за допомогою градуовального графіка або за рівнянням градуовального графіка, попередньо вираховуючи з результатів аналізу досліджуваного розчину результат аналізу холостого дослідження, проведеного паралельно через всі операції (концентрування та наступного визначення).

У разі відсутності фотоколориметра колориметрування можна виконувати методом стандартних серій в пробірках, доводячи об'єм до 25 см³.

Вміст Феруму, що знаходиться в складі комплексу, обчислюють в мкг на 1 дм^3 досліджуваної води.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення терміну „цементация”.
2. У чому сутність концентрування за методом цементации?
3. Опишіть методику проведення концентрування Феруму, що знаходиться в розчині у вигляді комплексу $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, цементацией на цинку?
4. Як проводять визначення йонів Феруму(III) в концентраті?
5. Вкажіть різницю між дистиляцією і відгонкою.
6. Вкажіть різницю між напрямленою кристалізацією і зонною плавкою.

Домашнє завдання.

1. Опанувати матеріал лекції 7.
2. Опанувати методику виконання роботи 7 „Концентрування Феруму, що знаходиться в розчині у вигляді комплексу $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, цементацией на цинку з наступним колориметричним визначенням йонів Fe^{3+} з амоній тіоціанатом”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия. – 1982. – 288 с.
2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия. – 1991. – 256 с.
3. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Химия. – 1988. – 256 с.
4. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / А. Мицуике. – М. : Химия, 1986.– 152 с.
5. Коренман И. М. Аналітична хімія малих концентрацій / И. М. Коренман. – М. : Химия. – 1967. – 168 с.
6. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.
7. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, 1979. – 480 с.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
9. Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 82 с.
10. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1968. – 313 с.

11. Золотов Ю. А. Экстракционное концентрирование / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин – Л. : Химия, 1971. – 272 с.
12. Золотов Ю. А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин. – М. : Наука, 1973. – 380 с.
13. Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003 – 243 с.
14. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1999.– Книга 1. – 351 с.
15. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М. : Мир : Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
16. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова; пер. с чешского, под ред. д.х.н. Б. Я. Каплана. – М. : Мир, 1980. – 279 с.
17. Скороход О. Р. Химический анализ. Основы методов концентрирования и разделения веществ / О. Р. Скороход. – М. : Издательство БГУ им. В. И. Ленина, 1980. – 272 с.
18. Минаева В. А. Методы концентрирования и определения микроэлементов природных вод, почв и растительных материалов при геохимических поисках рудных месторождений : методическое руководство / В. А. Минаева. – Караганда : Издательство КГУ, 1980. – 84 с.
19. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

1. **Розділення** – це операція або процес, в результаті якого компоненти зі співмірними концентраціями, що складають вихідну суміш, відділяються один від одного.
2. **Концентрування** – це операція або процес підвищення вмісту мікрокомпоненту, який визначається, або підвищення вмісту групи речовин (мікрокомпонентів) по відношенню до матриці (макрокомпоненту).
3. **Абсолютне концентрування** – це переведення домішок із великого об'єму в малий.
4. **Відносне концентрування** – зменшення співвідношення між макро- і мікрокомпонентами (тобто відділення „слідів” від основи).
5. **Фактор вилучення домішок** – це величина, яка показує частку виділених в концентрат домішок від загальної маси домішок у зразку.
6. **Фактор розділення (ступінь відділення)** – це величина, на яку потрібно помножити початкове відношення кількості (або маси) двох досліджуваних компонентів, щоб отримати їх відношення після розділення.
7. **Екстракція** – процес розподілу речовини між двома фазами, що не змішуються.

8. **Екстрагент** – органічний розчинник, що містить або не містить інші компоненти, який вилучає речовину із водної фази.
9. **Реагент** – це складова частина екстрагенту, що хімічно взаємодіє з елементом, що вилучається.
10. **Екстракт** – це відділена органічна фаза, що містить речовину, яка вилучається з іншої фази.
11. **Реекстракція** – процес зворотнього вилучення екстрагованої речовини із екстракту в нову фазу (зазвичай у водну фазу).
12. **Розбавлювач** – інертний органічний розчинник, що застосовується для покращення фізичних властивостей екстрагенту, або екстракційних властивостей екстрагенту (вибірковість).
13. **Висолювання** – це покращення екстракції речовини додаванням електроліту у водну фазу.
14. **Константа екстракції** – це константа рівноваги процесу екстракції.
15. **Константа розподілу** – це відношення рівноважної концентрації речовини, що екстрагується, в органічній фазі до рівноважної концентрації її у водній фазі.
16. **Закон розподілу**: за постійних температури і тиску відношення рівноважних концентрацій речовини, що розподілена в двох фазах, які не змішуються між собою, є величина постійна (стала), що не залежить від початкової концентрації речовини і називається константою розподілу.

17. **Коефіцієнт розподілу (D)** – це відношення сумарної концентрації речовини, що екстрагується в органічній фазі до сумарної концентрації її у водній фазі.

18. **Коефіцієнт розділення (α)** – це відношення коефіцієнтів розподілу двох речовин, що розділилися.

19. **Ступінь вилучення речовини (R) (фактор вилучення або ступінь екстракції)** – це відношення кількості речовини, що екстрагувалась в органічну фазу, до початкової кількості речовини у водній фазі.

20. **Внутрішньокмплексні сполуки (ВКС)** – циклічні комплексні сполуки йонів металів з органічними реагентами, в яких йон металу зв'язаний з реагентом двома зв'язками або більше і при утворенні яких витісняється хоча б один гідроген-іон.

21. **Дентатність ліганду** – це число атомів реагенту, які беруть участь в утворенні зв'язків з комплексоутворювачем.

22. **Співосадження** – випадання в осад сполук, добуток розчинності яких ще не досягнутий, і тому вони не повинні осаджуватися.

23. **Колектор** – збирач домішок.

24. **Адсорбція** – поглинання речовини поверхнею твердого тіла (адсорбенту).

25. **Оклюзія** – механічне або інше захоплення домішок всередину частинок осаду.

26. **Тверді розчини** – однорідні кристалічні або аморфні фази змінного складу, які мають два чи більше

компонентів і зберігають однорідність при зміні відношень між ними.

27. **Ізоморфізм** – властивість атомів, йонів чи молекул заміщувати один одного в кристалічних структурах.

28. **Сорбція** (від лат. sorbeo – поглинаю) – поглинання газів або розчинених речовин твердими і рідкими поглиначами.

29. **Абсорбція** – поглинання газів або розчинених речовин всією масою сорбенту (всім об'ємом твердої або рідкої фази).

30. **Хемосорбція** – поглинання, засноване на проходженні хімічних реакцій між сорбентом і речовиною, що сорбується, з утворенням хімічних сполук за рахунок йонного обміну, комплексоутворення, окисно-відновних процесів та ін.

31. **Капілярна конденсація** – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні пари речовини.

32. **Фізична сорбція** – взаємодія між сорбентом і речовиною, що сорбується (сорбатом), обумовлена міжмолекулярними силами (дисперсійними, орієнтаційними, індукційними силами).

33. **Хроматографія** – динамічний процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома, і пов'язаний з багаторазовим повторенням актів сорбції і десорбції.

34. **Йонообмінна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінності у здатності компонентів, що розділяються, до йонного обміну.
35. **Йонообмінник** – тверда або рідка речовина (неорганічна або органічна), що містить іони, здатні до обміну з іншими іонами того ж знаку заряду в розчині.
36. **Йонний обмін** процес обміну іонами між розчином і іонообмінником.
37. **Протиіони** – рухливі іони іонообмінника, здатні до обміну.
38. **Фіксовані іони** – нездатні до обміну іони іонообмінника із зарядом, протилежним за знаком заряду протиіонів.
39. **Йоногенні групи** – фіксовані групи іонообмінника, здатні до дисоціації на фіксовані іони і рухливі протиіони.
40. **Катіонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є катіони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін „катіонообмінна смола”.)
41. **Аніонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є аніони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін „аніонообмінна смола”.)
42. **Матриця смоли** – молекулярна сітка іонообмінної смоли, що є носієм іоногенних груп.
43. **Катіонний обмін** – процес обміну катіонами між розчином і катіонообмінником.

44. **Аніонний обмін** – процес обміну аніонами між розчином і аніонообмінником.

45. **Кислотна форма катіонообмінника** – форма катіонообмінника, в якій протиіонами є Гідроген-іони (H-форма).

46. **Основна форма аніонообмінника** – форма аніонообмінника, в якій протиіонами є гідроксид-іони (OH-форма) або йоногенні групи, що утворюють незаряджені основи (наприклад, $-\text{NH}_2$)

47. **Сольова форма йонообмінника** – форма йонообмінника, в якій протиіонами не є іони Гідрогену або гідроксид-іони. Якщо у протиіона можливий лише один валентний стан, а також якщо форма протиіона або його заряд точно не відомі, в символі або назві протиіона заряд не вказують, наприклад, пишуть: натрієва форма або Na-форма, тетраметиламонієва форма, ортофосфатна форма. Коли присутня одна з двох (або більшого числа) можливих форм, можна вказати ступінь окиснення римськими цифрами, наприклад Fe(II)-форма, Fe(III)-форма.

48. **Монофункціональний йонообмінник** – йонообмінник, що містить тільки один тип йоногенних груп.

49. **Поліфункціональний йонообмінник** – йонообмінник, що містить більше одного типу йоногенних груп.

50. Макропористий йонообмінник – йонообмінник з порами, розміри яких великі в порівнянні з розмірами атомів.

51. Колонкова хроматографія – розділення, яке проводять у спеціальних колонках.

52. Об'єм колонки – загальний об'єм частини колонки, що містить йонообмінник. Рекомендується приводити розміри колонки у вигляді внутрішнього діаметра та висоти або довжини частини колонки, зайнятої іонообмінником в умовах застосування. У випадках зміни об'єму через набрякання, слід вказати умови визначення висоти. Розміри слід наводити в мм або см.

53. Теоретична питома ємність йонообмінника, Q_0 – кількість речовини еквівалента йоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого йонообмінника. Якщо немає інших вказівок, слід наводити ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в Н-формі і аніонообмінника в СІ-формі.

54. Об'ємна ємність йонообмінника Q_v – кількість речовини еквівалента йоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 см³ набряклого йонообмінника (слід вказувати форму йонообмінника та середовище).

55. Практична питома ємність йонообмінника, Q_A – загальна кількість ммоль еквівалента йонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов (завжди повинна наводитися із зазначенням цих умов).

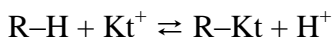
56. Ємність шару йонообмінника до проскоку, Q_B – практична ємність шару йонообмінника, отримана

експериментально шляхом пропускання розчину з деякою йонною або молекулярною формою через колонку з йонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого йонообмінника або 1см^3 об'єму шару.

57. Вагове набрякання в розчиннику, w_s (наприклад, $w_{\text{H}_2\text{O}}$) – маса розчинника, яку поглинув 1 г сухого йонообмінника.

58. Відносне об'ємне набрякання – відношення об'ємів йонообмінника в набряклому та в істинно сухому стані.

59. Концентраційна константа рівноваги йонного обміну, $K_{обм}$ – це відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції йонного обміну до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



$$K_{обм} = \frac{[\overline{\text{Kt}^+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\overline{\text{H}^+}] \cdot [\text{Kt}^+]},$$

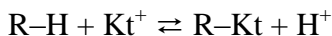
де $[\overline{\text{Kt}^+}]$, $[\overline{\text{H}^+}]$ – рівноважні концентрації іонів у фазі йонообмінника, $[\text{H}^+]$, $[\text{Kt}^+]$ – рівноважні концентрації іонів у розчині.

60. Термодинамічна константа рівноваги йонного обміну, $K^a_{обм}$ – це відношення добутку активних

концентрацій продуктів реакції йонного обміну до добутку активних концентрацій вихідних речовин:

$$K_{обм}^a = \frac{\overline{a(Kt^+)} \cdot a(H^+)}{a(H^+) \cdot a(Kt^+)}$$

61. Концентраційний коефіцієнт розподілу, D_c – це відношення аналітичних концентрацій йона в нерухомій і рухомій фазах. Слово „концентраційний” часто пропускають. Умова рівноваги не обов’язкова. Концентрація йону в нерухомій фазі зазвичай виражається в моль на 1 см³ набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/см³ розчину. Для реакції катіонного обміну:



$$D_c = \frac{[\overline{R-Kt}]}{[Kt^+]}$$

62. Фактор розділення, $\alpha (A/B)$ – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу двох компонентів **A** і **B**, виміряних в однакових умовах, або відношення *масових відношень розподілу* двох компонентів **A** і **B**, виміряних в однакових умовах $\alpha (A/B) = D_c (A)/D_c (B) = D_m (A)/D_m (B)$.

63. Фронтальна хроматографія – методика хроматографічного розділення, відповідно до якої зразок (рідину або газ) безперервно вводять у хроматографічний шар до появи проскоку суміші, що розділяють. Ця методика може бути застосована для

очистки, наприклад, для знесолювання води або осушування розчинників.

64. Елюентна хроматографія – методика хроматографічного розділення, відповідно до якої **елюент** пропускають через хроматографічний шар після введення зразка, що міститься в рухомій фазі, доки речовини, що розділяють, не будуть детектовані на виході із колонки.

65. Витискувальна хроматографія – методика **елюювання**, відповідно до якої елюент містить сполуку, яка ефективніше утримується хроматографічним шаром, ніж компоненти досліджуваного зразка, і витісняє компоненти, які найменш міцно сорбуються.

66. Елюент – рідина або газ, які вводять в хроматографічний шар і використовують для проведення розділення шляхом елюювання.

67. Елюат – рідина, що виходить з хроматографічного шару під час елюювання. Кожна порція елюату містить крім сполук, що розділяли, також елюент.

68. Елюювати – хроматографувати методом елюентної хроматографії. Процес елюювання можна продовжувати до виходу компонентів з хроматографічного шару.

69. Селективне елюювання – методика елюювання з використанням специфічного елюенту, наприклад комплексотворюючого реагенту, який утворює стійкі

комплекси, що не сорбуються, з однією із сполук, що розділяються, або з їх групою, а на інші компоненти впливає лише незначною мірою.

70. Ступінчасте елюювання – методика елюювання, у відповідності з якою використовують по черзі два або більше елюентів різного складу, щоб елюювати всі компоненти за один хроматографічний цикл.

71. Йонообмінна мембрана – тонкий лист або плівка йонообмінного матеріалу, які можна використати для розділення двох розчинів і які забезпечують переважне перенесення катіонів (у разі катіонообмінної мембрани) або аніонів (у разі аніонообмінної мембрани). Мембрани можуть бути виготовлені повністю з йонообмінного матеріалу (в цьому випадку їх називають *гомогенними йонообмінними мембранами*) або йонообмінний матеріал може бути включений в інертний матеріал (*гетерогенні йонообмінні мембрани*).

72. Електролітичне виділення – осадження речовини з рідкої фази на електроді в результаті протікання окисно-відновних реакцій з гетерогенним перенесенням електронів.

73. Електроліз – хімічний розклад речовини (відновлення чи окиснення) *під дією зовнішнього джерела електричного струму*.

74. Внутрішній електроліз – хімічний розклад речовини (відновлення чи окиснення) за рахунок внутрішньої енергії системи.

75. **Цементация** – самочинне (без застосування струму) витіснення одних металів із розчинів їх солей іншими, більш електронегативними металами.

76. **Поляризация** – зміщення потенціалу електроду від рівноважного значення, що відбувається при проходженні струму через гальванічний елемент.

77. **Перенапруга** – надлишкова напруга, яку треба створити на електроді, щоб протікав електроліз.

78. **Електрофорез** – метод розділення, заснований на різних швидкостях руху заряджених частинок (йонів чи колоїдних частинок) у рідкій або твердій фазі під дією зовнішнього електричного поля.

79. **Випаровування (пароутворення)** – перехід речовини з конденсованої (твердої чи рідкої) фази в газоподібну (пар). Випаровування твердого тіла називають **сублімацією (возгонкою)**, а пароутворення в об'ємі рідини називають **кипінням**. Зазвичай під випаровуванням розуміють пароутворення на вільній поверхні рідини в результаті теплового руху її молекул за температури нижче точки кипіння.

80. **Дистиляція (перегонка)** – розділення рідких сумішей на фракції різних складів шляхом їх часткового випаровування з наступною конденсацією утворених парів.

81. **Ректифікація** – багатоступеневий процес розділення рідких сумішей і концентрування – здійснюється багатократним випаровуванням і

конденсацією в насадочних, тарілчастих або плівкових колонках при протитечії пари і рідини з частковим поверненням дистилляту (флегми) за сталих масо- і теплообміну.

82. Проста відгонка (випарювання) – одноступінчатий процес розділення і концентрування мікрокомпонентів, заснований на неперервному видаленні пари, що утворюється під час кипіння розчину.

83. Відгонка після хімічних перетворень – концентрування, засноване на переведенні мікрокомпоненту або матриці в легколеткі сполуки в результаті хімічних реакцій і наступній відгонці їх.

84. Сублімація (возгонка) – процес випаровування речовини шляхом безпосереднього переходу її з твердого стану в пароподібний.

85. Кристалізація – процес утворення і вирощування кристалів з розплаву або розчину (іноді з газової фази) при пересиченні або переохолодженні.

86. Некерована кристалізація – процес кристалізації, при якому виникнення кристалів проходить самочинно у всьому об'ємі.

87. Керована кристалізація – це процес утворення твердої фази, коли швидкість кристалізації задана зовнішніми умовами (температура, напрямок руху фаз і т. д.) і може бути керованою.

88. **Зонна плавка** – процес переміщення зони рідини в твердому тілі у визначеному напрямку.

89. **Фільтрація** – це процес руху рідини або газу через пористу перегородку, що супроводжується відділенням окремих твердих частинок.

90. **Гель-хроматографія** – розділення, засноване на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою. Гель-хроматографічні системи можуть бути розділені на **гель-фільтраційну** і **гель-проникаючу хроматографію**. У **гель-фільтраційній хроматографії** проводять розділення водорозчинних речовин на гідрофільних сорбентах. При цьому використовуються водні елюенти. У **гель-проникаючій хроматографії** застосовуються гідрофобні сорбенти і відповідно неполярні органічні розчинники.

91. **Гель-фільтрація** – розділення водорозчинних речовин, засноване на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гідрофільного гелю.

92. **Седиментація** – розшарування дисперсних систем під дією сили тяжіння з відокремленням завислої фази у вигляді осаду, „вершків” і т.д.

93. **Центрифугування** – розділення в полі відцентрових сил, що виникають при обертанні ротора центрифуги; при цьому тверді частинки відкидаються

на стінки патрону у відповідності зі своєю масою і розмірами.

94. **Флотація** – метод виділення і розділення сумішей твердих частинок речовин, заснований на відмінності у їх змочуваності.

95. **Пробірна плавка** – метод концентрування благородних металів (золота, срібла, платини та ін.), що містяться в рудах і продуктах їх переробки, з використанням хіміко-металургійного процесу виплавлення.

96. **Діаліз** – процес і метод розділення, заснований на відмінності швидкостей дифузії різних частинок через напівпроникну мембрану у чистий розчинник.

97. **Електродіаліз** – діаліз із накладанням напруги.

98. **Дифузія** – самочинне проникнення один в одного газів, рідин чи твердих тіл, які знаходяться у контакті, під дією градієнту тиску чи концентрації.

99. **Термічна дифузія (термодифузія)** – процес розділення газоподібних речовин, заснований на явищі виникнення градієнту концентрації в двохкомпонентній газовій чи рідкій суміші при створенні в ній температурного градієнту.

100. **Хімічні транспортні реакції** – гетерогенні оборотні реакції за участю газової фази, за допомогою яких можна здійснити перенесення речовини з одної частини системи в іншу, якщо між цими частинами має місце різниця температур чи тисків.




ДОДАТОК 1


Характеристики деяких синтетичних іонообмінних
СМОЛ

Катіоніти					
Марка	Активні групи	Насипна маса сухого іоніту, г/см ³	СОС, ммоль·екв./г		Вихідна сировина
			за 0,1М розчином NaOH або HCl	за 0,1н. розчином CaCl ₂	
<i>а) сульфокислотні</i>					
КУ-2	-SO ₃ H	0,72	4,9-5,1	4,3-4,9	Стирен, дивінілбензен
КУ-3	-SO ₃ H	0,65	5,5	5,2	Вінілнафтален, дивінілбензен
КУ-4	-SO ₃ H	0,65	5,6	5,4	Аценафтілен, дивінілбензен
КУ-5	-SO ₃ H	0,55	3,0	2,5	Нафтален-сульфокислоти, формальдегід
НСФ	-SO ₃ H	0,45	3,0	2,4	Нафтален, формальдегід
СДВ	-SO ₃ H	0,60	4,2	4,0	Стирен, дивінілбензен
КУ-21	-SO ₃ H	0,55	5,5	4,5	Нафтален-сульфокислоти, формальдегід
СБС	-SO ₃ H	0,75	3,0	2,3	Стирен, бутадієн
КУ-1	-SO ₃ H, -OH	0,74	4,5 - 5,1	1,5 - 1,8	п-Фенол-сульфокислота, формальдегід
КУ-7	-SO ₃ H, -OH	0,75	5,5	3,2	Фенол, бензальдегід-2,4-дисульфо-

					кислота, формальдегід
КУ-8	-SO ₃ H, -OH»	0,65	6,0	4,0	Фенол, сульфо- кислоти аліфатичних альдегідів, формальдегід
КУ-9	-SO ₃ H, -OH	0,60	6,0	3,5	Фенол, сульфо-кислоти аліфатичних кетонів, формальдегід
МСФ-3	-SO ₃ H, -OH	0,65	4,3	1,8	<i>n</i> -Хлорбензен- сульфо-кислота, формальдегід
СН	-SO ₃ H, -OH	0,65	6,5	3,9	Фенольні новолаки
СНФ	-SO ₃ H, -OH	0,65	6,1	3,1	Фенольні новолаки, формальдегід
КУ-6	-SO ₃ H, -COOH	0,75	5,5	3,4	Аценафтен, формальдегід
КУ-6Ф	-SO ₃ H, -COOH	0,8	5,6	3,8	Аценафтен, фенол, формальдегід
СМ-12	-SO ₃ H, -COOH	0,35	4,5	—	Стирен, малеїновий ангідрид, дивінілбензен
<i>б) карбоксильні</i>					
КБ-1	-COOH	0,6	10,0	0	Метакрилова кислота, дивінілбензен
КБ-2	-COOH	0,7	10 – 11	—	Метилметакри- лат, дивінілбензен
КБ-3	-COOH	0,6	6,7	0,1	Акрилонітрил, дивінілбензен
КБ-4	-COOH	—	9 – 10	0,1	Метил- метакрилат, дивінілбензен
КС-1	-COOH	0,7	10,0	1,0	Малеїновий ангідрид,

					метилакрилат, дивінілбензен
КН	-COOH	0,6	6,0	0	Акрилонітрил, дивінілбензен
КМ	-COOH	0,3	7,4-7,6	0	Метакрилова кислота
КМД	-COOH	0,35	7,8-8,8	0	Метакрилова кислота
КМГ	-COOH	0,35	7,6-7,8	0	Метакрилова кислота
СГ-1	-COOH	0,45	8,9	0	
КР	-COOH	0,7	6,4-6,8	0	Метакрилова кислота, резорцин
КБ-5	-COOH, -OH	0,6	7,5	0	Резорцин, монохлораце- татна кислота, формальдегід
КРФУ	-COOH, -OH	0,45	2,5-4,0	0	Феноксиаце- татна кислота, резорцин, фенол
КФУ	-COOH, -OH	0,6	4,8-6,0	0	Хлорацетатна кислота, фенол, формальдегід
в) фосфатні					
КФ-1	-PO ₃ H ₂	0,7	5,0	0,5	Стирен, дивінілбензен
КФ-2	-PO ₃ H ₂ , -CH ₂ PO ₃ H ₂	0,7	7,0	1,0	Стирен, дивінілбензен
КФ-3	-PO ₃ H ₂	0,65	3,5	0,5	Вінілнафтален, дивінілбензен
КФ-4	-PO ₃ H ₂	0,65	5,5	1,0	Вінілнафтален, дивінілбензен

Аніони					
Марка	Активні групи	Насипна маса сухого іоніту, г/см ³	СОС, ммоль·екв./г		Вихідна сировина
			за 0,1 М розчином НСІ	за 0,1 М розчином NaCl	
а) сильноосновні					
АВ-15	$-N^+(CH_3)_3$	0,59	3,8	1,62	Стирен, дивінілбензен, триметиламін
АВ-16*	$=NH; \equiv N;$ 	0,69	9,8 – 10,5	—	Піридин, поліетилен- поліаміни, епіхлоргідрин
АВ-17*	$-N^+(CH_3)_3$	0,74	4,8	—	Стирен, дивінілбензен
АВ-18		0,7	3,0	1,5	Стирен, дивінілбензен, піридин
АВ-19	$-N^+(CH_3)_3$	0,6	3,0	2,5	Вінілнафтаден, дивінілбензен, триметиламін
АВ-20		0,5	6,0	1,5	Вінілпіридин, дивінілбензен
ПЕК	$\equiv N; =NH;$ $-N^+(R)_3$	0,65	6,0	1,88	Поліетилен- поліаміни, епіхлоргідрин

<i>б) слабкоосновні</i>					
ЕДЕ-10П*	=NH; ≡N; -N ⁺ (R) ₃	0,72	9,0 – 9,5	—	Поліетилен-поліаміни, епіхлоргідрин
АН-1*	=NH; ≡N	0,8	4,0 – 4,5	—	Меламін, формальдегід
АН-9*	=NH; ≡N;	0,45	4,5	—	Фенол, формальдегід, амонійні солі
АН-4К	≡N; =NH	0,35	6,5	—	Полівінілхлорид, амоніак
АН-7К	≡N; =NH	0,42	7,4	—	Полівінілхлорид
АН-10	-NH ₂	0,6	10,0	—	Аліламін
АН-15	-NH ₂	0,6	5,5	—	Стирен, дивінілбензен
АН-23		0,6	6,5	—	Вінілпіридин, дивінілбензен
НО	≡N; =NH	0,63	3,9	—	Сечовина, меламін, гуанідин
Н	≡N; =NH	0,53	4,4	—	Сечовина, меламін, гуанідин

*Примітка: СОС аніонів, позначених зірочкою, визначено за 0,1 н. розчином H₂SO₄.

ДОДАТОК 2

Підготовка до роботи і правила роботи з фотоелектроколориметром КФК-2

1. Ввімкнути колориметр на 15 хв. для прогрівання, при цьому кюветне відділення повинно бути відкритим.

2. При роботі зі світлофільтром, що має довжину хвилі 490 нм, встановити найменшу чутливість колориметра. Для цього ручку чутливості встановити в положення „1” на панелі з червоним кольором позначень чутливості. Ручку „Установка 100-грубо” встановити в крайнє ліве положення, а ручку перестановки кювет – в положення „1”.

3. В кюветотримач помістити кювети з досліджуваним розчином і розчинником (або холостим розчином) так, щоб кювета з розчинником знаходилася навпроти віконця, через яке проходить світловий промінь і закрити кришку приладу. Потім ручками „Чутливість”, „Установка 100-грубо” і „Точно” встановити „0” по шкалі відліку оптичної густини (нижня шкала – D). Ручка чутливості може стояти в положенні 3, 2, 1.

4. Кювету із розчинником замінити кюветою з досліджуваним розчином. Для цього ручку зміни кювет перевести з положення „1” в положення „2”. Значення оптичної густини зняти по нижній шкалі приладу.

5. Після кожного вимірювання ручку зміни кювет потрібно переводити в положення „1” і проводити контроль установки нуля при закритому кюветному відділенні.

6. Після закінчення роботи ручку чутливості встановити в положення 1, позначене чорним кольором на панелі, а ручку „Установка 100-грубо” – в крайнє ліве положення, після цього колориметр відключити від електричної мережі.

**Оптимізація лінійної залежності
методом найменших квадратів з використанням
комп'ютерної програми „APROXIM”**

Запустити програму „APROXIM” можна за допомогою ярлика, розташованого на робочому столі або у робочій папці „APROXIM”, що знаходиться на диску С.

Вхідні дані:

1. Ввести число пар експериментальних значень x_i, y_i

Це число відповідає числу експериментальних точок на градувальному графіку. Натискуємо клавішу „Enter”.

2. Ввести значення x і y у кожній парі.

Вводяться значення x і y у кожній парі через кому. При введенні десяткового дробу десятковий знак відокремлюють від цілого числа крапкою. Наприклад: 1.0, 7.63. Після введення значень x і y у кожній парі натискуємо клавішу „Enter” та вибираємо апроксимуючу функцію.

Вихідні дані:

Після введення номера вибраної функції на екран виводиться рівняння градувального графіка $Y = a + bx$. Одержане рівняння використовують для знаходження вмісту компонента (x) у досліджуваній пробі за значенням аналітичного сигналу (y). Для наочності будують градувальний графік. Для цього підставляють у знайдене емпіричне рівняння вихідні значення x_i , знаходять обчислені значення Y_i і одержують точки (x_i, Y_i) , за якими будують градувальний графік. Одержана залежність буде відповідати прямій, яка найкращим чином апроксимує наявні експериментальні дані.

Дана програма передбачає також перевірку значимості коефіцієнта a .

Вихід із програми:

Для виходу з програми використовуємо клавішу „Esc” або „Alt + Space”.

ДОДАТОК 4

Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами

Неорганічні речовини

Нітратна кислота. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична і вибухонебезпечна. Пожежу, яка сталася від дії нітратної кислоти, гасять розпилюванням води. Зберігають окремо, захищають від механічних ушкоджень.

Бром. Температура кипіння 58,8°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний. Під час пожежі гасять водою. Зберігають окремо, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

Калій та натрій гідроксиди. Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

Калій та амоній нітрати. Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

Дигідроген пероксид (30–50% -вий розчин). Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Сульфатна кислота. Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи. При пожежі гасять сухими порошками, зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

Хлоридна кислота. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять водою і спеціальними порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Флуоридна кислота. Температура кипіння 12,4°C. Роз'їдає шкіру, подразнює очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Хлоратна кислота. Подразнює очі, шкіру, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять розпилюванням води. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Органічні речовини

Ацетон. Температура спалаху 538°C, температура кипіння 56,2°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, має високий ступінь вибухонебезпечності. При горінні гасять порошковими сумішами, вуглекислим газом, розпиленням води. Зберігають окремо, захищають від механічних ушкоджень.

Ацетатна кислота (оцтова, льодяна). Температура спалаху 428°C, температура кипіння 118°C, має високий ступінь вибухонебезпечності. Під час пожежі гасять розпилюванням води, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Дія парів викликає риніти, фарингіти, ларингіти, кон'юнктивіти. При прийманні всередину викликає опіки стравоходу, шлунку. Дія на шкіру проявляється в опіках. Дія очей небезпечні розчини кислоти з масовою часткою 2 % і більше. При потраплянні на шкіру промивають уражені місця, в тому числі і очі великою кількістю води.

Бензен. Температура спалаху 562°C, температура кипіння 80,1°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний (особливо для жінок), у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять вуглекислим газом, розпиленням води, піною, сухими порошками. При

зберіганні ретельно ізолюють і оберігають від механічних ушкоджень.

Бутиловий спирт (первинний). Температура спалаху 363°C, температура кипіння 117,5°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінними засобами, вуглекислим газом. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень.

Диетиловий етер. Температура спалаху 186°C, температура кипіння 34,5°C. Подразнює дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять вуглекислим газом, сухими порошками. Не можна гасити водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

Гексан (нормальний). Температура спалаху 261°C, температура кипіння 69°C. Подразнює очі, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінами, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

Метиловий спирт. Температура спалаху 464°C, температура кипіння 64,5°C. Подразнює дихальні шляхи, дуже токсичний і вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять водою, вуглекислим газом, сухими порошками, зберігають у спеціальних ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та іскри.

Етиловий спирт. Наркотик, який викликає з часом параліч ЦНС. Довготривале прийняття великих доз етилового спирту може викликати тяжкі захворювання нервової системи, печінки, серцево-судинної системи, шлункового тракту.

Толуен. Температура спалаху 536°C, температура кипіння 110,6°C. Токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять розпилюванням води, піною, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих

приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень тари, нагрівання та іскри.

Симптоми отруєння толуеном: головний біль, нудота, блювота, втрата свідомості, подразнення очей і горла, порушення координації руху, безсоння, збільшення лейкоцитів у крові. При дії толуена на шкіру виникають тріщини шкіри, можливі дерматити.

Тетрахлорометан. Наркотик, що порушує обмін речовин, уражує печінку, нирки. Алкоголь, підвищений вміст кисню у повітрі прискорюють токсичну дію.

Наслідком отруєння CCl_4 може бути виразка дванадцятипалої кишки, некрози підшлункової залози, анемія, зміни в міокарді, гострий психоз, цироз печінки, бронхіт, запалення легень.

При відносно легких випадках отруєння – втома, запаморочення, головний біль, тремтіння м'язів, схуднення, погіршення пам'яті. При дії CCl_4 на шкіру виникають дерматити, іноді екземи, кропивниця.

Трихлорометан (хлороформ). Наркотик, який токсично діє на обмін речовин, внутрішні органи, особливо на печінку.

**Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії
аналітичної хімії**

Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.

Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку та правил техніки безпеки. Поспішність та неохайність призводять до тяжких наслідків.

Кожний працівник повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (калій перманганат, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластр, мазь від опіків).

Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, палити.

Не можна приступати до виконання лабораторної роботи, доки не засвоєна техніка її виконання.

Всі досліди виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити.

Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луки тощо) викликають пошкодження шкіри та слизових оболонок.

Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна лише обережно, направляючи на себе гази чи пару легкими рухами рук. Не нахилитися над посудом і не вдихати на повні груди!

Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинні мати етикетки з назвою речовин.

Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.

Відходи виливають у банки для зливання, а реактиви, що дорого коштують, – у спеціально призначений посуд.

У лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик із просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, йодом, оксидами нітрогену тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі.

Досліди з вогнебезпечними речовинами (наприклад, ефіром, ацетоном, бензеном тощо) виконувати якомога далі від вогню та увімкнутих електроплиток, нагрівати легкозаймисті речовини можна лише у спеціальному посуді на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при нещасних випадках

При всіх нещасних випадках повинен бути негайно викликаний лікар. Все описане нижче треба розглядати тільки як надання першої допомоги.

1. Опіки першого ступеня – почервоніння шкіри. На обпечену ділянку покласти вату, змочену медичним спиртом (90-96%-ним етиловим спиртом), продовжувати зволожувати вату спиртом.

Опіки другого ступеня – пухирі – шкіру обробляють спиртом, як вказано вище, або 3-5%-вим розчином калій перманганату, або 5%-вим свіжоприготовленим розчином таніна, поки шкіра не стане коричневою.

Опіки третього ступеня – руйнування тканин. Рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

2. Великі порізи. Не промивати водою! Кров сама очищує рану. Чужорідні тіла, що знаходяться глибоко в рані,

наприклад, скло, не можна видаляти без лікаря. На рану накласти стерильну пов'язку. Не використовувати вату! При сильній кровотечі накласти жгут вище рани.

3. Опіки шкіри кислотами, лугами, бромом, фосфором. Промивають обпечену ділянку шкіри сильним потоком води з водопроводу. Після цього промивають 1%-вим розчином ацетатної кислоти при опіках лугом, або 1%-вим розчином натрій гідрогенкарбонату при опіках кислотою. При опіках бромом шкіру ретельно промивають бенzenом. При опіках фосфором багаторазово занурюють обпечене місце у ванночку з 1%-вим розчином купрум(II) сульфату або ж накладають марлю, змочену розчином купрум(II) сульфату, і багато разів змінюють її.

4. Опіки очей. Очі промивають великою кількістю води з водопроводу, намагаючись тримати очі весь час відкритими. негайно викликати лікаря. У випадку опіку очей лугом необхідно промити 2%-вим розчином борної кислоти, а при опіку кислотою – 3%-вим розчином натрій гідрогенкарбонату.

5. Опіки рота і губ лугом, кислотою та розчинами важких металів. Прийняти протиотруту, наприклад, молоко, білок, вівсяний відвар. При опіках кислотами прополоскати порожнину рота водними суспензіями крейди або магній оксиду, а при опіках лугами прополоскати 1%-вим розчином ацетатної (оцтової) кислоти або водним розчином лимонного соку.

6. Отруєння газами, які подразнюють дихальні шляхи (хлором, бромом, гідроген хлоридом, оксидами нітрогену). Повний спокій і свіже повітря! При сильному отруєнні потерпілого виносять на свіже повітря. Необхідні інгаляції водними парами або розчином натрій гідрогенкарбонату. Бажано вдихати кисень та його суміш з

карбон(IV) оксидом (6%! CO_2). При зупинці дихання зробити потерпілому штучне дихання.

7. Отруєння сірководнем (H_2S), карбон(II) оксидом (CO). Винести на свіже повітря, надати спокій! У важких випадках застосовувати штучне дихання (бажано з киснем).

8. Отруєння амоніаком. Дати випити велику кількість води з додаванням оцту або лимонного соку. Викликати блювання. Випити рослинної олії, молока або яєчного білка. При отруєнні парами амоніаку винести потерпілого на свіже повітря і надати йому спокій.

9. Отруєння хлороформом. Необхідне свіже повітря, спокій, дієта, введення глюкози і вітамінів, при необхідності штучне дихання.

Валентина Олександрівна Мінаєва

**МЕТОДИ КОНЦЕНТРУВАННЯ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

*Навчально-методичний посібник для студентів
вищих навчальних закладів*

Підписано до друку 19.12.2013. Формат 60×84/16.

Ум. друк. арк. 10,1. Тираж 300 пр.

Видавець Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м.Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн.117.

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Белінська О. Б.

Україна, м. Черкаси, вул. Університетська, 33, оф. 6

Тел/факс: (0472) 33-03-46.