

Федеральное агентство по образованию  
Восточно–Сибирский государственный  
технологический университет

ББК 24.4  
УДК 542.61:543.544

Печатается по решению редакционно-издательского совета Восточно –  
Сибирского государственного технологического университета.

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент БГУ **Л.Н. Корсун**,  
Доктор биологических наук, профессор ., ВСГТУ  
**Т.П. Анцупова**

**Б.Б.Танганов, Н.В.Сячинова, М.В.Славгородская**

## Методы выделение и определение (экстракция и хроматография)

Рекомендовано Дальневосточным региональным учебно-методическим центром в качестве учебного пособия для студентов направлений 552400 «Технология продуктов питания», 655700 «Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания», 655900 «Технология сырья и продуктов животного происхождения» вузов региона.

*Танганов Б.Б., Сячинова Н.В., Славгородская М.В.* Методы выделения и определения (экстракция и хроматография): Учебное пособие /, – Улан-Удэ, из-во ВСГТУ 2004. – 104с.

В учебном пособии изложены теория и применение методов маскирования, разделения, концентрирования и экстракции химических соединений, а также хроматографических методов анализа.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей.

В книге содержится 104 стр., 20 таблиц, 21 рисунок.

**Ключевые слова:** разделение, выделение, экстракция, хроматография, катионит, ионит, ионообменник.

**Издательство ВСГТУ  
Улан–Удэ. 2004г.**

ББК 24.4  
© Танганов Б.Б., с соавт., 2004г.  
©ВСГТУ, 2004г.

## МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

В практике химических методов анализа иногда выбранный метод определения веществ не обеспечивает достоверных результатов в присутствии мешающих компонентов (особенно в многокомпонентных смесях). Устранение мешающих компонентов в таком случае осуществляется, как правило, двумя способами:

- маскированием (переводом мешающих составных в форму, уже не оказывающую побочного влияния), которое проводят непосредственно в анализируемой системе, маскированные мешающие компоненты оставляя в том же растворе или в системе;
- разделением (или концентрированием) веществ.

### I. МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ

Метод полного подавления химической реакции в присутствии мешающих веществ, способных изменить ее направление или скорость, называется маскированием. Реакция не сопровождается образованием новой фазы и является значительным преимуществом перед разделением. Маскирование не связано с затратами времени на фильтрование и промывание осадков, разделение фаз и т.д.

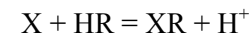
Маскирование является эффективным приемом повышения селективности аналитических реакций. При этом методе различают маскируемое вещество Y, препятствующее определению, аналитический реагент R, определяемое вещество X и маскирующий агент M, реагирующий с Y, предупреждая его взаимодействие с реагентом R. Маскирующий агент M не должен реагировать с X или эта реакция должна протекать в такой незначительной степени, чтобы это не отражалось на реакции X с реагентом R.

Отметим два вида маскирования: термодинамическое, т.е. равновесное, и кинетическое (неравновесное). В первом случае константа реакции понижается до того, что реакция протекает незначительно. При этом концентрация маскируемого вещества недостаточна для получения аналитического сигнала. Кинетиче-

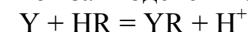
ское же маскирование заключается в увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ при добавлении одного и того же реагента.

#### 1.1. Способы маскирования веществ

**Изменение pH раствора.** Обычно этим способом пользуются в случае, когда реагент является слабой кислотой HR (или слабым основанием). Его взаимодействие с X сопровождается выделением (или поглощением) ионов водорода

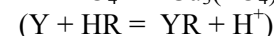
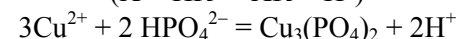
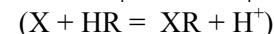
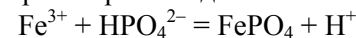


Если реагент HR вступает во взаимодействие также и с Y



эта реакция может быть предотвращена путем увеличения концентрации ионов водорода до такого предела, чтобы состояние равновесия второй реакции практически полностью было сдвинуто влево, в то время как первая реакция идет еще слева направо. В качестве маскирующего агента будут ионы водорода.

Известно, что фосфаты многих металлов нерастворимы (или плохо растворимы) в воде. Например, фосфаты железа и меди из нейтрального раствора осаждаются совместно:



Образование осадка  $Cu_3(PO_4)_2$  можно «замаскировать» при  $pH = 4 \dots 5$  (в присутствии ацетатно-буферного раствора). Таким способом можно отделить ионы железа от ионов меди и целого ряда других двухзарядных катионов.

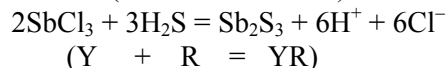
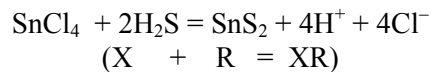
1. Связывание мешающего определению вещества Y в комплексное соединение с M. Реагент R не должен образовывать комплексное соединение с продуктом реакции между Y и M, т.е. продукт реакции между маскируемым и маскирующим веществами не должен взаимодействовать с реагентом на определяемое вещество X.

Маскирование по этому способу - наиболее распространенный и к тому же универсальный прием. Маскирующий агент

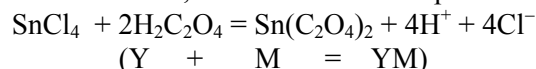
М - это лиганд, способный образовывать устойчивое комплексное соединение с Y.

Приведем некоторые примеры маскирования.

Сероводород из кислого раствора осаждает смесь сульфидов олова и сурьмы:

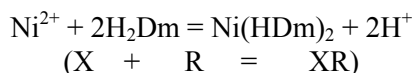


Как видно, сурьму от олова не отделить осаждением сероводородом. Поскольку олово образует достаточно прочный комплекс с щавелевой кислотой, его можно замаскировать

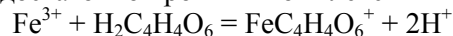


Предварительное введение маскирующего агента щавелевой кислоты связывает олово, предотвращая его реакцию с сероводородом, что приводит к разделению сурьмы от олова.

2. Для определения никеля пользуются диметилглиоксимом



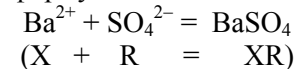
Этому определению мешает присутствие ионов железа (III), поскольку в щелочной среде образуется осадок гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для маскирования (связывания) ионов железа добавляют маскирующий агент (винную кислоту), образующую с ионами железа достаточно прочный комплекс



Комплекс  $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6^+$  уже не реагирует с водным раствором аммиака и, таким образом, железо оказывается замаскированным, не образуя осадка гидроксида и не мешая в дальнейшем качественному анализу или количественному определению ионов никеля в испытуемом растворе. Подобный же эффект можно получить, связывая (маскируя) ионы  $\text{Fe}^{3+}$  введением в исходный раствор фторида натрия, образующего прочный бесцветный комплекс  $\text{FeF}_6^{3-}$ , возможно, даже более устойчивый, чем комплекс вида  $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6^+$ .

3. Барий обычно определяют весовым методом, получая

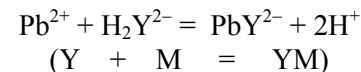
осаждаемую и весовую форму  $\text{BaSO}_4$



Такому определению может помешать присутствие ионов свинца, образующих еще менее растворимый осадок состава  $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$



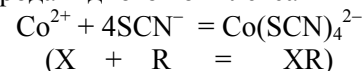
В таком случае ионы свинца маскируют добавлением ди-натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилон Б или комплексон III)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , образующей со свинцом устойчивый комплекс



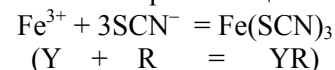
При подходящем значении pH раствора сульфат свинца не осаждается, так как свинец замаскирован трилоном Б.

**Изменение степени окисления постороннего вещества Y.** Окисление или восстановление мешающего компонента Y приводит в большинстве случаев к образованию продукта реакции, который уже не взаимодействует с реагентом R. Маскирующим агентом тогда служит окислитель или восстановитель.

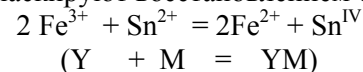
Например, количественный анализ кобальта основан на образовании синего роданидного комплекса



Определению мешает присутствие железа, которое образует с тем же реагентом комплекс красного цвета



Тогда железо маскируют восстановлением его до  $\text{Fe}^{2+}$



Восстановленный ион  $\text{Fe}^{2+}$  не образует окрашенного роданидного комплекса, что приводит к приемлемым условиям для количественного определения ионов кобальта.

**Другой пример.** При комплексонометрическом титровании ионов алюминия или железа для устранения мешающего влияния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  рекомендуется окисление хрома до  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

## II. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

В случаях, когда:

- а) анализируемая проба имеет компоненты, мешающие количественному определению (приемы маскирования уже рассмотрены);
- б) концентрация определяемого вещества столь незначительна, что она ниже предела обнаружения;
- в) анализируемая проба характеризуется высокой токсичностью или радиоактивна и т.д., возникает необходимость применения таких приемов, как разделение (в результате которого компоненты одной смеси отделяются друг от друга) и концентрирование (повышение отношений концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов).

### II.1. Параметры разделения и концентрирования

Если вещество находится в равновесии между двумя фазами



то отношение концентраций вещества А в обеих рассматриваемых фазах называют коэффициентом распределения D:

$D = C_{II}/C_I$ , а эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую выражают степенью извлечения R:

$$R = Q_{II}/(Q_{II} + Q_I),$$

где Q – количество вещества в разных фазах, R – степень извлечения в процентах. Причем для более полного извлечения вещества А значение R должно быть как можно больше и ближе к 100 %.

Количественной характеристикой разделения веществ А и В (при установившемся равновесии между фазами I и II), принят коэффициент разделения  $\alpha_{A/B}$

$$\alpha_{A/B} = D_A/D_B$$

Для эффективного разделения смесей значение  $\alpha_{A/B}$  должно быть высоким, в то время как произведение  $D_A D_B$  (близким к

единице).

Предположим, что  $\alpha_{A/B} = 10^4$ . Тогда при различных заданных соотношениях  $D_A$  и  $D_B$  можно получить следующие величины  $R_A$  и  $R_B$  (в процентах):

$D_A$	$D_B$	$R_A, \%$	$R_B, \%$
$10^5$	10	100	90.9
$10^2$	$10^{-2}$	99.0	0.99
$10^{-1}$	$10^{-5}$	9.1	0.001

Покажем пример расчета R:  $D_A = C_A/C_B = 10^5$ ;  $D_B = C_B/C_A = 10$ ; из величины  $D_A$  принимаем  $C_A = 10^5 \cdot C_B$ ; а из величины  $D_B = 10$  получаем  $C_B = 10 \cdot C_A$ . Тогда  $R_A = 10^5 \cdot C_B / (10^5 \cdot C_B + C_B) = 0.99999$  или 100%;  $R_B = 10 \cdot C_A / (10 \cdot C_A + C_A) = 0.90909$  или 90.9%.

Как видно из приведенных данных, наиболее оптимальное разделение компонентов А и В будет достигнуто при  $D_A D_B = 1$ , т.е. при значениях  $R_A = 99\%$ ,  $R_B = 0.99\%$ .

Для оценки же эффективности концентрирования служит коэффициент концентрирования  $S_K$ :

$$S_K = (q/Q)/(q_{\text{проба}}/Q_{\text{проба}})$$

где q и  $q_{\text{проба}}$  – количество микрокомпонента в концентрате и пробе; Q и  $Q_{\text{проба}}$  – количество макрокомпонента в концентрате и пробе.

Добавим, что коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств микро- и макрокомпонентов в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе.

### II.2. Разделение осаждением и соосаждением

В основе всех разделений методом осаждения лежит различие в растворимости соединений определяемого и мешающего (нежелательного) элементов. Возможность и условия эффективного разделения главным образом определяются величинами произведений растворимости ПР.

Для количественного разделения неорганических веществ (здесь мы рассматриваем в основном эти соединения) используют множество осадителей.

Известно, что растворимость гидроксидов, гидратирован-

ных оксидов и кислот разных элементов заметно различается. Если учесть к тому же, что рН растворов можно изменять на 14 и более единиц (т.е. в более, чем  $10^{15}$  раз) при помощи различных буферных растворов, то разделения, основанные на регулировании величин рН, легко осуществимы. Эти методы можно разделить на три основные группы (в зависимости от рН):

а) разделения в достаточно концентрированных растворах сильных кислот;

б) разделения в присутствии буферных растворов в большом контролируемом интервале значений рН;

в) разделения в относительно концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов (калия, натрия и др.).

### *II.2.1. Разделение в растворах сильных кислот*

Нередко при обработке концентрированными растворами минеральных кислот анализируемые элементы осаждаются в виде малорастворимых гидратированных оксидов и могут быть удалены в начальной стадии анализа. Например, вольфрам (VI), кремний (IV) и другие осаждаются в виде оксидов в концентрированных растворах хлорной, серной, соляной и азотной кислот. Кислотные оксиды сурьмы и олова образуются только в горячей концентрированной хлорной или азотной кислотах. Марганец отделяют в виде диоксида нагреванием хлорнокислого или азотнокислого раствора марганца (II) в присутствии окислителя (например, в присутствии хлората калия).

### *II.2.2. Осаждение основных оксидов при контролируемой кислотности (из буферных растворов)*

В табл.2.1 представлены значения рН начала осаждения некоторых оксидов из водных растворов. Полное осаждение наблюдается при более высоких рН растворов.

Как видно, регулируя рН с помощью различных буферных растворов, можно осуществить последовательное осаждение большого числа гидроксидов.

Вместе с тем, можно подчеркнуть, что некоторые гидроксиды осаждаются в виде гелей, загрязненных адсорбированными примесями, поэтому требуется ряд переосаждений.

Таблица 2.1

Оптимальные значения рН растворов при осаждении некоторых гидроксидов

Гидроксид	рН начала осаждения
$Mg(OH)_2$	11
$Mn(OH)_2, Hg(OH)_2$	9
$Co(OH)_2, Ni(OH)_2$	8
$Fe(OH)_2$	7
$Zn(OH)_2, Cu(OH)_2, Cr(OH)_3$	6
$Al(OH)_3$	5
$Fe(OH)_3$	4
$Sn(OH)_2$	3

Практикуется отделение железа, хрома, алюминия от марганца (II) и гидроксидов щелочноземельных металлов при помощи аммиачного буферного раствора. Тогда медь, цинк, никель и кобальт остаются в растворе в виде достаточно устойчивых аммиачных комплексов. Но при этом часто образуются студенистые осадки, склонные к присоединению посторонних ионов в результате адсорбции на поверхности агрегатированных частиц.

Более эффективные результаты при отделении железа, хрома, алюминия от других двухзарядных ионов получаются при применении ацетатного буферного раствора, т.е. при создании более кислой среды. Вполне применимы и другие буферные растворы, такие как бензойная кислота –бензоат, муравьиная кислота –формиат и др.

### *II.2.3. Разделение в растворах сильных оснований*

Некоторые элементы, проявляющие амфотерный характер, в сильнощелочных растворах в присутствии окислителей (например, пероксида натрия), полностью растворимы (напр., цинк, хром) и могут быть отделены от ионов, осаждающихся в щелочной среде (железо, кобальт, никель).

## II.2.4. Разделение соединений в виде сульфидов

Сульфиды большинства металлов (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов) трудно растворимы в воде. В табл. 2.2 приведены некоторые условия осаждения сульфидов металлов при контролируемом значении pH растворов и условия, при которых невозможно осаждение.

Таблица 2.2  
Примеры осаждения некоторых сульфидов

Сульфид	Условия осаждения	Осадок не образуется
HgS, CuS, Ag <sub>2</sub> S	1, 2, 3, 4	–
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1, 2, 3	4
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CdS, PbS, SnS	2, 3, 4	1
SnS <sub>2</sub>	2, 3	1, 4
ZnS, CoS, NiS	3, 4	1, 2
FeS, MnS	4	1, 2, 3

**Примечания:** 1 – HCl (3M); 2 – HCl (0.3M); 3 – ацетатная буферная смесь с pH = 6; 4 – буферная смесь NH<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S с pH = 9.

## II.2.5. Соосаждение

Соосаждение – это процесс распределения микрокомпонента между раствором (жидкая фаза) и осадком (твердая фаза) без образования собственной твердой фазы.

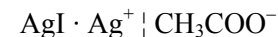
Различают несколько видов соосаждения: адсорбцию, окклюзию, образование твердого раствора (изоморфное соосаждение).

### II.2.5.1. Адсорбция

Причиной адсорбции принято считать нескомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Это экзотермический процесс, т.е. в данном случае повышение температуры снижает степень загрязненности осадка.

При рассмотрении данного процесса следует учитывать ряд правил, регулирующих предпочтение (очередность) адсорбции ионов.

1. Если в растворе присутствуют различные ионы, которые могут адсорбироваться, то согласно правилу Паннета – Фаянса – Хана из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается ионами кристалла. Сила ионного притяжения тем больше, чем ниже растворимость соединения, образуемого этим ионом с ионом решетки, чем больше поляризуемость аниона и поляризующая сила катиона. Сильнее притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается положительно или отрицательно и из раствора адсорбируются противоионы. Например, на поверхности иодида серебра в присутствии нитрата серебра и ацетат - ионов адсорбируются ионы серебра, а в качестве противоионов - ацетат-ионы, поскольку растворимость ацетата серебра ниже, а степень ковалентности выше, чем у нитрата серебра. Схематически это можно записать следующим образом:



Разберем правило Паннета – Фаянса – Хана на примере. Если в растворе, из которого происходит осаждение бария (хлорида бария) в виде сульфата бария (при взаимодействии с серной кислотой), кроме ионов хлора присутствуют ионы NO<sub>3</sub><sup>–</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>–</sup>, F<sup>–</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2–</sup> в приблизительно равных количествах, то в первую очередь будут адсорбироваться оксалат – ионы. Далее по способности к адсорбции ионы располагаются в следующем порядке: BrO<sub>3</sub><sup>–</sup>, F<sup>–</sup> и NO<sub>3</sub><sup>–</sup>, так как растворимость соответствующих солей на 1000 мл воды равна: для BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 3.65·10<sup>–6</sup> моль, для Ba(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 3.8·10<sup>–3</sup>, для BaF<sub>2</sub> – 4.6·10<sup>–3</sup> и для Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 1.95·10<sup>–1</sup> моль.

Подбирая состав промывной жидкости, можно изменить состав вещества, адсорбирующегося на поверхности осадка. Так, если осадок сульфата бария, полученный осаждением из раствора, где в качестве примеси присутствуют ионы F<sup>–</sup>, и в результате этого на своей поверхности имеющий примеси BaF<sub>2</sub>, промывать раствором KNO<sub>3</sub>, то происходит замещение ионов F<sup>–</sup> на ионы

$\text{NO}_3^-$ . Как видно, в этой операции используется влияние концентрации на вторичную адсорбцию. В промывной жидкости концентрация фторид – ионов практически равна нулю, в то время как концентрация нитрат – ионов велика. Поэтому, даже несмотря на то, что растворимость  $\text{BaF}_2$  меньше растворимости  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , происходит замещение ионов  $\text{F}^-$  на ионы  $\text{NO}_3^-$ .

Приведенными закономерностями при соосаждении за счет адсорбции часто пользуются в аналитической химии. Так, гидроксид железа можно осаждать из раствора КОН или же из раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В обоих случаях можно достичь полноты осаждения железа. Однако, при пользовании реагентом КОН на поверхности осадка адсорбируется также КОН. После фильтрования, промывания водой, высушивания и прокаливания гидроксид железа будет загрязнен КОН. Если же осаждение железа вести раствором аммиака, то адсорбированным будет гидроксид аммония, легко удаляемый при высушивании и тем более при прокаливании. Следовательно, осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получится гораздо чистым.

2. При других равных условиях адсорбируется ион, концентрация которого больше. Правда, может оказаться, что посторонний ион адсорбируется предпочтительнее собственного (осаждаемого для анализа). Но в гравиметрическом анализе всегда имеются в избытке ионы осадка: до осаждения – ионы осаждаемого вещества, после формирования осадка – ионы осадителя. Поэтому осадок сначала адсорбирует собственные ионы.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

4. Главным образом адсорбируются ионы примерно тех же размеров, что и ионы решетки.

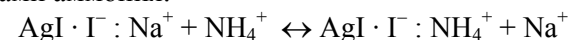
Адсорбция может быть описана уравнениями, вид которых зависит от типа адсорбции. Адсорбция собственных ионов определяется уравнением:

$$a/m = k(\ln(C_i/C_0)),$$

где  $a$  – количество адсорбированного иона;  $m$  – масса осадка;  $k$  – константа;  $C_i$  – концентрация ионов в растворе;  $C_0$  – концентрация ионов в изоэлектрической точке, т.е. при  $a = 0$  (все массы и количества должны быть выражены в одних единицах – *граммах* или *молях*).

Помимо рассмотренного механизма возможна адсорбция путем ионного обмена (обменная адсорбция) и адсорбция молекул и ионных пар (молекулярная адсорбция).

При обменной адсорбции ранее присоединенные противоионы замещаются на другие. Например, при осаждении иодида серебра избытком иодида натрия поверхность осадка загрязнена ионами натрия. При промывании солью аммония возможна замена их ионами аммония:



Тогда

$$K = \frac{[\text{Na}^+]_p \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{осадок}}}{[\text{Na}^+]_{\text{осадок}} \cdot [\text{NH}_4^+]_p}$$

$$a/m = K' [\text{Na}^+]_p / [\text{NH}_4^+]_p$$

Чем больше концентрация ионов аммония в промывной жидкости, тем меньше величина  $a$  (количество  $\text{Na}^+$  в осадке) и ионы  $\text{NH}_4^+$  улетучиваются при высушивании осадка.

Адсорбция подчиняется уравнению Лэнгмюра

$$a/m = k_1 C / (1 + k_2 C)$$

Графически это уравнение выражается кривой, называемой изотермой адсорбции Лэнгмюра (рис.1).

При малых концентрациях постороннего вещества произведение  $k_2 C \ll 1$  и  $a/m = k_1 C$ . Это сопровождается прямой зависимостью  $a$  от  $C$  (изотерма Генри). При больших концентрациях вещества количество адсорбированных молекул не зависит от  $C$  (наступает насыщение поверхности, так как  $k_2 C \gg 1$  и  $a/m = k_1/k_2$ ).

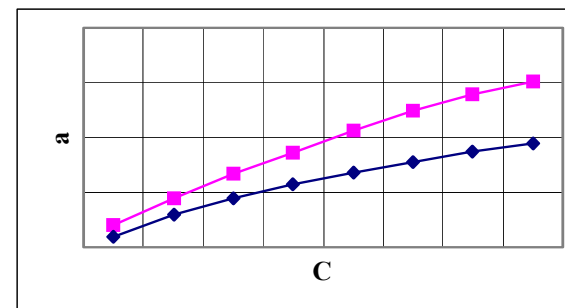


Рис.1. Изотермы адсорбции при 80<sup>0</sup>С (нижняя кривая) и 20<sup>0</sup>С (верхняя кривая)

Из рис.1 можно сделать вывод о том, что при повышении температуры адсорбция уменьшается, поскольку этот процесс, как ранее отмечалось, экзотермический. Кроме температуры и концентрации на величину адсорбции оказывает влияние и величина поверхности осадка: чем больше поверхность, тем больше адсорбция.

На соосаждение микропримесей оказывают влияние также состояние мешающего компонента в растворе, кристаллохимические свойства осадка (структура, поверхность и др.), процесс старения осадка, кислотность раствора, время и даже порядок добавления реагентов и т.д. Микрокомпонент соосаждается на коллекторе.

Коллекторы (носители) – это малорастворимые неорганические или органические соединения, которые должны полностью захватывать нужные и не захватывать мешающие микрокомпоненты. В качестве неорганических коллекторов используют гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др., одним словом, соединения, образующие аморфные осадки с большой активной поверхностью. Среди органических коллекторов различают в основном три вида: малорастворимые ассоциаты, состоящие из большого органического катиона и аниона (например, катион кристаллического фиолетового или метиленового синего и тиоцианат или иодид), хелаты (дитиокарбаминаты, дитизонаты и др.) и индифферентные органические соединения, не содержащие комплексообразующих группировок.

#### II.2.5.2. Окклюзия

Следующим типом соосаждения является окклюзия – захват посторонних ионов в процессе образования осадков, который может осуществляться вследствие адсорбции ионов на поверхности растущих кристаллов, в процессе роста кристаллов примеси оказываются внутри осадка (внутренняя адсорбция), а также в результате захвата маточного раствора, попадающего в трещины и полости в осадке (инклюзия).

Окклюзия – основной вид загрязнения осадков. Вид и количество примесей в осадке зависит от скорости его формирования и порядка сливания растворов. Например, сульфат бария

можно получить, приливая серную кислоту к раствору соли хлорида бария, и наоборот. В первом случае образующиеся кристаллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста ионы бария и в качестве противоионов  $\text{Cl}^-$ , т.е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). При осаждении  $\text{BaSO}_4$  путем добавления к раствору серной кислоты раствора хлорида бария кристаллы сульфата бария адсорбируют сульфат-ионы и в качестве противоионов –  $\text{H}_3\text{O}^+$ , осадок окклюдирует преимущественно серную кислоту (при этом возможна некоторая окклюзия хлорида бария).

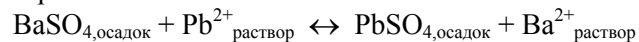
Общее правило окклюзии: в осадке преобладают окклюдированные посторонние анионы, когда в растворе во время осаждения в избытке содержится осаждаемый катион, и в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние катионы, когда в растворе при осаждении в избытке находится осаждаемый анион.

#### II.2.5.3. Образование твердых растворов (изоморфизм)

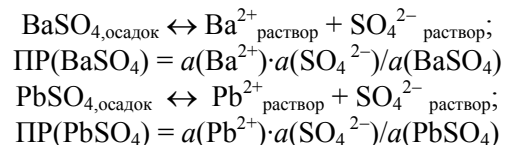
При образовании твердого раствора (раствора одного твердого вещества в другом) один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом, если заряд их одинаков, размеры достаточно близки, а строение кристаллической решетки (сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно осаждаются тетрароданомеркуриаты:  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_i = 0.83 \cdot 10^{-8}$  см),  $\text{Co}^{2+}$  ( $r_i = 0.82 \cdot 10^{-8}$  см),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r_i = 0.80 \cdot 10^{-8}$  см),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r_i = 0.78 \cdot 10^{-8}$  см) и  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r_i = 0.78 \cdot 10^{-8}$  см). Вот почему при осаждении  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  белого цвета в присутствии даже малых количеств этих ионов получают смешанные кристаллы. Небольшая разница в размерах ионов приводит к деформации решетки и вследствие этого к изменению окраски осадка (например, осадок голубой в присутствии ионов кобальта, фиолетовый – в присутствии ионов меди, серо-зеленый – в присутствии ионов никеля), что используется для обнаружения тех или иных ионов. Также изоморфно соосаждаются  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{RaSO}_4$  [ $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.43 \cdot 10^{-8}$  см,  $r(\text{Ra}^{2+}) = 1.52 \cdot 10^{-8}$  см].



Изоморфное соосаждение описывается законами распределения. Между твердым раствором и жидкостью над ним устанавливается равновесие



Этот обратимый процесс можно представить в виде двух равновесий, каждое из которых характеризуется своей константой:



Эти константы являются произведениями активности, но активности твердых  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$  не равны единице. Разделив одну константу на другую, приходим к выражению

$$\text{IP}(\text{BaSO}_4) / \text{IP}(\text{PbSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{PbSO}_4) / a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{BaSO}_4)$$

Учитывая, что коэффициенты активности ионов примерно равны единице, подставляя концентрации, получаем коэффициент распределения

$$D = [\text{Ba}^{2+}] \cdot a(\text{PbSO}_4) / [\text{Pb}^{2+}] \cdot a(\text{BaSO}_4)$$

Принимая твердый раствор идеальным, т.е. коэффициент активности молекул осадка равным также единице, активность каждого компонента приравниваем его молярной доле  $\alpha$ :

$$\alpha(\text{BaSO}_4) = n(\text{BaSO}_4) / [n(\text{BaSO}_4) + n(\text{PbSO}_4)]$$

$$\alpha(\text{PbSO}_4) = n(\text{PbSO}_4) / [n(\text{BaSO}_4) + n(\text{PbSO}_4)]$$

где  $n$  – число молей компонента.

Отсюда получаем

$$n(\text{PbSO}_4) / n(\text{BaSO}_4) = D \{ [\text{Pb}^{2+}] / [\text{Ba}^{2+}] \}$$

Последнее выражение в общем виде для ионов А (примесь) и В (основной), осаждаемых изоморфно в виде твердого раствора веществ АС и ВС может быть представлено так:

$$n(\text{AC}) / n(\text{BC}) = D \{ [A] / [B] \} \quad (2.1)$$

где  $D = \text{IP}(\text{BC}) / \text{IP}(\text{AC})$ .

Соотношение (1) может быть представлено и через концентрации А и В в осадке и растворе

$$(\text{C}_A^0 - [A]) / (\text{C}_B^0 - [B]) = D([A] / [B]) \quad (2.2)$$

В зависимости от скорости получения осадков и значений  $D$  изоморфно – соосаждающаяся примесь будет распределяться по осадку равномерно или неравномерно.

Если в процессе соосаждения после добавления каждой порции осадителя равновесие между осадком и раствором устанавливается быстро, то состав осадка более или менее однороден и примесь распределена по всему объему осадка равномерно (гомогенное распределение). В рассмотренном примере при изоморфном соосаждении примеси свинца с сульфатом бария наблюдается гомогенное распределение, которое описывается уравнениями (2.1) и (2.2). Если перекристаллизация протекает очень медленно, то обычно состав получающегося осадка изменяется и примесь распределяется в осадке неравномерно (гетерогенное распределение).

Из рис.2. видно, чем меньше величина  $D$ , тем меньшее количество изоморфно – соосаждающейся примеси окажется в осадке, а для концентрирования примеси значение  $D$  должно быть больше единицы. Такой прием позволяет концентрировать  $\text{Ra}^{2+}$  из очень разбавленных растворов на осадке  $\text{BaSO}_4$ .

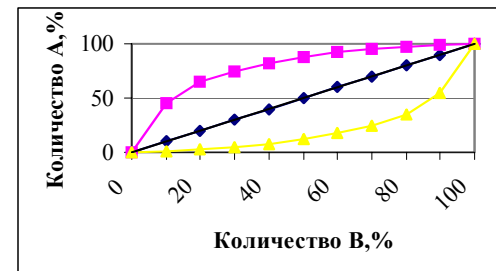


Рис.2. Изоморфное соосаждение вещества А с веществом В при гомогенном распределении (верхняя кривая:  $D = 10$ ; средняя линия:  $D = 1$  и нижняя линия:  $D = 0.1$ )

#### II.2.5.4. Уменьшение соосаждения

Одними из эффективных способов уменьшения соосаждения являются увеличение среднего размера частиц, повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями.

Так, при промывании осадка  $\text{AgCl}$ , загрязненного ионами  $\text{Na}^+$ , азотной кислотой поверхность осадка обычно загрязняется летучей  $\text{HCl}$ .

При выборе промывной жидкости принимают во внимание характер примесей и свойства осадка. Например, малорастворимый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$  промывают одной водой. Если какой-нибудь осадок незначительно растворяется, то осадок промывают разбавленными растворами, содержащими ионы осадителя.

Аморфные осадки, способные к пептизации, промывают раствором летучего электролита. Так, малорастворимые гидроксиды железа (III) и алюминия промывают, как известно, раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с небольшим количеством аммиака для поддержания необходимого значения pH.

Одним из приемов устранения образования окклюдированных примесей является переосаждение. Для этого осадок растворяют в соответствующем растворителе и снова осаждают, хотя полностью освободиться от окклюдированных изоморфно – соосажденных примесей невозможно. Но проводя переосаждение несколько раз можно добиться снижения примесей. При осаждении органическими осадителями осадки получаются более чистыми, чем при использовании неорганических осадителей. Но не следует исключать то, что сами органические соединения труднее очищаются, менее доступны и дороги.

### III. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция – это распределение вещества между двумя обычно несмешивающимися фазами (обычно между водой и каким-нибудь органическим растворителем). Экстракция (это также метод выделения, разделения и концентрирования веществ).

При экстракции одновременно протекает несколько процессов:

- а) образование экстрагируемых соединений;
- б) распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами;
- в) реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Вещество (обычно в органической фазе), образующее экстрагируемое соединение, называют экстрагентом, а инертные органические растворители, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют разбавителями (обычно это хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол и др.). Органическая фаза, отделенная от водной фазы, содержащая экстрагированные соединения, называется экстрактом. Можно еще добавить, что обратный перевод вещества из органической фазы в водную называют реэкстракцией.

Экстракционные методы выделения веществ нашли широкое применение при анализе компонентов некоторых промышленных и природных объектов. Экстракция выполняется достаточно быстро, при этом достигается высокая эффективность разделения и концентрирования, пожалуй, легко совместима с разнообразными методами анализа. Многие аналитически важные методы экстракции стали прообразами важных технологических экстракционных процессов, особенно в атомной энергетике.

#### *III.1. Условия выполнения экстракции вещества*

- а) Обычно в растворах содержатся ионы металлов или заряженные частицы и чтобы перевести их в органическую фазу,

необходимо локализовать этот заряд, формируя незаряженный комплекс. Заряженные же комплексы можно экстрагировать в форме ионных ассоциатов (ионных двойников, тройников и т.д.).

б) Если растворимость экстрагирующегося соединения в органическом растворителе выше, нежели в воде (или энергия сольватации соединения больше энергии гидратации), то степень извлечения значительна и возможна экстракция.

в) Гидрофобные соединения лучше растворимы в органическом растворителе, поэтому в экстрагируемом соединении нежелательно присутствие гидрофильных групп, таких как, например,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  и т.д. Причем внешняя органическая часть полученного хелата должна блокировать гидрофильную группу молекулы.

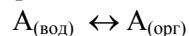
г) Так как крупные молекулы нарушают структуру воды более интенсивно, то степень извлечения повышается с увеличением размеров экстрагирующегося вещества.

д) Взаимодействие экстрагента с экстрагируемым веществом, сопровождающееся образованием сольватной оболочки, усиливает процесс экстракции. Так, ионы кадмия, кобальта, цинка экстрагируются 8-оксихинолином в среде хлороформа более интенсивно.

е) Известно, что с увеличением заряда и уменьшением размера ионов экстракция соединений ухудшается и лучше экстрагируются однозарядные ионы, несколько хуже - двухзарядные, еще хуже экстрагируются трехзарядные ионы. Чем более устойчиво комплексное экстрагируемое соединение, тем лучше экстракция.

### III.2. Основные уравнения экстракции

Вещество А распределяется в равновесной системе из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, что может быть представлено следующим образом



Для данного гетерогенного равновесия изменение энергии Гиббса представим в виде

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln[(a_A)_{(\text{орг})}/(a_A)_{(\text{вод})}]$$

$$\text{Так как в условиях равновесия имеем } \Delta G^0 = 0, \text{ то} \\ [(a_A)_{(\text{орг})}/(a_A)_{(\text{вод})}] = \exp(-\Delta G/RT) = K_D^0$$

где  $K_D^0$  - константа распределения.

Тогда при постоянной температуре и давлении отношение активностей растворенного вещества в обеих фазах будет величиной постоянной (закон распределения Нернста). На практике коэффициенты активности в органической фазе редко бывают известны и из-за трудностей с оценкой этого коэффициента активности часто используют реальную константу распределения:

$$K_D = [A]_{(\text{орг})} / [A]_{(\text{вод})}$$

В пределе, когда ионная сила  $I = 0$ , реальная константа распределения  $K_D$  приближается к величине истинной константы распределения. В случае, когда обе фазы являются растворами, насыщенными относительно твердой фазы, а экстрагируемое соединение одно и то же, при равновесии константу распределения выражают через растворимости в органической  $[s(\text{орг})]$  и водной  $[s(\text{вод})]$  фазах:

$$K_D = [s(\text{орг})]/[s(\text{вод})]$$

Иногда экстрагируемое вещество находится в растворе в разных формах. В таком случае коэффициент распределения  $D$  представляет отношение суммарных концентраций всех форм вещества в двух фазах:

$$D = C_{(\text{орг})}/C_{(\text{вод})}$$

Значение  $D$  зависит от условий проведения экстракции, в частности, от pH, концентрации экстрагента, в то время как константа распределения - величина постоянная при постоянной ионной силе ( $I = \text{const}$ ).

В таком случае количество вещества в каждой из рассматриваемых фаз равно

$$Q_{(\text{вод})} = C_{(\text{вод})} V_{(\text{вод})} \\ Q_{(\text{орг})} = C_{(\text{орг})} V_{(\text{орг})}$$

Здесь  $C_{(\text{вод})}$  и  $C_{(\text{орг})}$  - концентрации в фазах;  $V_{(\text{вод})}$  и  $V_{(\text{орг})}$  - объемы фаз.

Ранее было показано, что

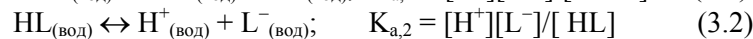
$$R = Q_{\text{II}}/(Q_{\text{II}} + Q_{\text{I}}),$$

тогда можно показать связь коэффициента распределения  $D$  со степенью извлечения  $R$  следующим образом:

$$R, \% = [C_{(орг)} V_{(орг)} \cdot 100] / [C_{(вод)} V_{(вод)} + C_{(орг)} V_{(орг)}] = D \cdot 100 / [D + V_{(вод)} / V_{(орг)}]$$

Если коэффициент распределения  $D$ , выражая соотношение концентраций вещества в обеих фазах, зависит от условий распределения и не зависит от объемов фаз, то степень извлечения  $R$ , определяющая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же  $D$  вещество при постоянном объеме водной фазы  $V_{(вод)}$  извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы  $V_{(орг)}$ .

Проиллюстрируем сказанное на примере распределения 8-оксихинолина в системе вода – хлороформ. Представим соответствующие равновесия и их количественные характеристики:



Исходя из этого, коэффициент распределения можно представить следующим уравнением:

$$D = [HL]_{(орг)} / \{ [L^-]_{(вод)} + [HL]_{(вод)} + [H_2L^+]_{(вод)} \} \quad (3.4)$$

Комбинируя уравнения (3.1) – (3.4), для коэффициента распределения получим

$$D = K_D^{HL} \cdot K_{a,1} \cdot [H^+] / \{ [H^+]^2 + K_{a,1} \cdot [H^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \} \quad (3.5)$$

Графическое выражение уравнения (3.5) представлено на рис.3 в логарифмических координатах. График имеет три практически прямолинейных участка:

а) первая линия до  $pH < 6$  описывается соотношением

$$\lg D = \lg K_D K_{a,1} - \lg ([H^+] + K_{a,1})$$

так как в этой области  $[H^+] > K_{a,1}$  и форма НОх не диссоциирована;

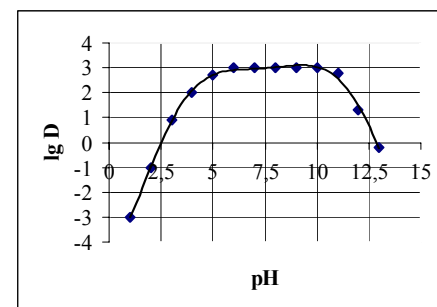


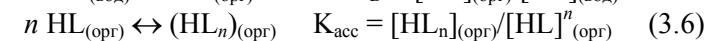
Рис.3. Зависимость коэффициента распределения 8-оксихинолина от  $pH$  в системе вода-хлороформ:  $K_D = 460$ ;  $pK_{a,1} = 5.19$ ;  $pK_{a,2} = 9.82$ .

б) во второй области ( $6 < pH < 9$ ) соединение 8-оксихинолин (НОх) в обеих фазах существует только в молекулярной форме НОх, значит, можно предполагать, что имеется равенство  $D = K_D$ ;

в) в третьей области ( $pH > 9$ ) имеется следующее неравенство  $[H^+] \ll K_{a,1}$ . При этом будет диссоциация молекулярной формы НОх и для этого случая может иметь место

$$\lg D = \lg K_D - \lg (1 + K_{a,2} / [H^+])$$

Как только соединение ассоциирует или агрегатирует в одной из фаз по равновесию



то получим

$$D = \{ [HL]_{(орг)} + n [HL_n]_{(орг)} \} / [HL]_{(вод)} \quad (3.7)$$

Комбинируя выражения (3.3), (3.6) и (3.7), после подстановок и упрощений, приходим к соотношению

$$D = K_D + n \cdot K_{acc} \cdot K_D^n \cdot [HL]_{(вод)}^{(n-1)}$$

Видно, что коэффициент распределения зависит от концентрации  $HL$  в водной фазе. Если представить зависимость концентрации в органической фазе от таковой в водной фазе, называемую изотермой распределения, то прямая линия на графике (рис.4) описывает систему при  $D = \text{const}$ , в то время как кривая линия соответствует ассоциации вещества в органической фазе.

Если в водной фазе экстрагируется незаряженный комплекс  $ML_m$ , то помимо образования такого комплекса возможно получение комплексов с числом лигандов больше или меньше  $m$ , т.е.

$$D = [ML_m]_{(орг)} / \{ [M^{m+}]_{(вод)} + [ML^{(m-1)+}]_{(вод)} + \dots + [ML_m]_{(вод)} + \dots + [ML_{(m+i)}^{-i}]_{(вод)} \} \quad (3.8)$$

Константой распределения будет отношение равновесных концентраций комплекса  $[ML_m]$  в этих фазах:

$$K_D^{(ML_m)} = [ML_m]_{(орг)} / [ML_m]_{(вод)}$$

После введения значений общих констант устойчивости комплексов в водной фазе

$$\beta_1 = [ML]/[M] \cdot [L], \dots, \beta_{(m+i)} = [ML_{(m+i)}] / [M] \cdot [L]^{(m+i)}$$

и констант  $K_D^{(ML_m)}$ ,  $K_a$  и  $K_D^{HL}$  лиганда в уравнение (3.8), путем соответствующих преобразований получаем

$$D = K_D \beta_m \cdot C_{HL}^m \cdot \alpha^m / [1 + \sum \beta_n (\alpha \cdot C_{HL})^n] \quad (3.9)$$

где  $\alpha = [L]_{(вод)} / C_{HL} = K_a / \{ K_D^{HL} \cdot [H^+] + K_a + [H^+] \}$ .

Видно, что уравнение (3.9) представляет взаимозависимость коэффициента распределения  $D$  от постоянных величин  $K_D^{(ML_m)}$ ,  $K_D^{ML}$ ,  $\beta_n$  и  $K_a$ , определяющих свойства растворителя и экстрагирующихся компонентов, и переменных величин  $[H^+]$ ,  $C_{HL}$ .

Рассмотрим следующий пример. Какова величина коэффициента распределения  $D$ , если известно, что к 10,0 мл водного раствора, содержащего  $1.0 \cdot 10^{-5} M$  Cu(II), прилили 10.0 мл  $4.0 \cdot 10^{-4} M$  раствора дитизона в среде четыреххлористого углерода  $CCl_4$ .

Экстракцию проводили: а) в 1.0 M HCl и б) в 0.1 M HCl. Величины констант следующие:  $K_D^{HL} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_D(ML_2) = 7 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_a = 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta_2 = 5 \cdot 10^{22}$  и  $m = 2$ .

Как видно из величин констант,  $K_D^{HL} \gg K_a$ . Тогда образованием комплекса  $ML^+$  в водной фазе можно пренебречь и записать

$$D = K_D(ML_2) / [1 + (K_D^{HL})^2 \cdot [H^+]^2 / \beta_2 \cdot K_a^2 (C_{HL}^2)]$$

а) при pH = 0 (т.е. в 1.0 M HCl)  $D = 3.9 \cdot 10^3$ ;

б) при pH = 1 (0.1 M HCl) величина  $D = 6.0 \cdot 10^4$ .

При экстракции внутрикомплексных соединений  $ML_m$  равновесие можно представить следующим уравнением (так как

хелатообразующий реагент в большей степени переходит в органическую фазу):

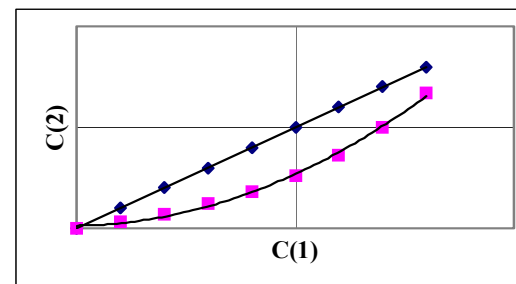
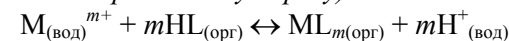


Рис. 4. Изотермы распределения: прямая линия – при  $D = \text{const}$ , кривая линия - образование ассоциата.

Константа последнего уравнения называется **константой экстракции**  $K_{ex}$  и выражается уравнением

$$K_{ex} = [ML_m]_{(орг)} \cdot [H^+]_{(вод)}^m / [M^{m+}]_{(вод)} \cdot [HL]_{(орг)}^m$$

Таким образом, экстракцию почти всегда можно рассматривать как двухфазную химическую реакцию.

Если концентрация различных форм комплексов иона металла в водной среде мала по сравнению с  $[M^{m+}]$ , то

$$C_{(вод)} = [M^{m+}], \\ D = [ML_m]_{(орг)} / [M^{m+}]_{(вод)}, \\ K_{ex} = D \{ [H^+]_{(вод)} / [HL]_{(орг)} \}^m \quad (3.10)$$

Логарифмируя последнее уравнение, приходим к виду:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(орг)} + m \text{pH}$$

Если  $[HL]_{(орг)} = \text{const}$ , то имеет место линейная зависимость логарифма коэффициента распределения от pH с наклоном, равным  $m$ , а при pH = const такую же зависимость получим для равновесной концентрации реагента (рис.5).

Приравняв равновесную концентрацию реагента к его исходной концентрации (так как для количественного извлечения ионов металла используют большой избыток реагента), можно получить выражение

$$K_{ex} = K_D(ML_m) \cdot \beta_m \cdot (K_a^{HL} / K_D^{HL})^m \quad (3.11)$$

Объединив уравнения (3.10) и (3.11), после соответствующего логарифмирования, представим

$$\lg D = \lg K_D(ML_m) + \lg \beta_m - m \lg K_D^{HL} + m \lg K_a^{HL} + m \lg C_{HL} + m \text{pH} \quad (3.12)$$

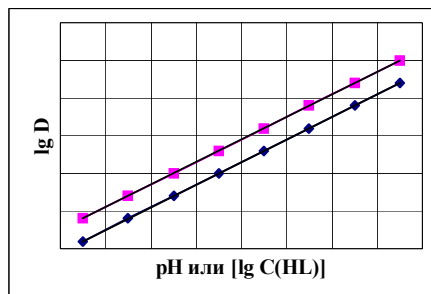
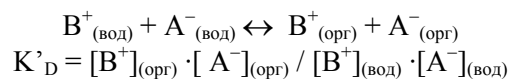


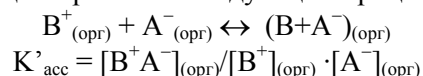
Рис.5. Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде внутрикомплексного соединения, от равновесного pH водной фазы (верхняя линия) и концентрации хелатообразующего реагента (нижняя линия).

Из уравнения (3.12) можно сделать *следующий важный вывод*: экстракция внутрикомплексного соединения протекает лучше, чем комплекс более устойчив, чем константа распределения больше и чем более сильной кислотой является реагент и чем меньше он переходит в органическую фазу [т.е. чем меньше разность  $(m \lg K_a^{HL} - m \lg K_D)$ ].

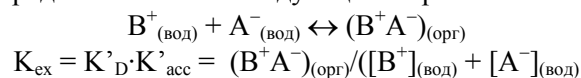
При экстракции ионных ассоциатов типа  $B^+A^-$  распределение между органической и водной фазами представим следующим образом:



В последующем протекает следующий процесс



Таким образом, экстракция ионного ассоциата в общем виде будет представлена нижеследующим образом:



### III.3. Влияние различных факторов на скорость экстракции

Как известно, экстракцией можно назвать процесс массопереноса, сопровождающийся химическими реакциями. При этом скорость массопереноса может определяться скоростью самого медленного процесса – либо скоростью образования экстрагируемых соединений (т.е. скоростью химической реакции), либо скоростью переноса соединений из одной фазы в другую (скоростью массопереноса), либо скоростью экстракции, осуществляемой в смешанном режиме (когда скорости реакции и массопереноса сопоставимы).

Как правило, скорость переноса сравнительно высока и составляет несколько секунд. Скорость достижения экстракционного равновесия большей частью зависит от скоростей химических реакций:

- а) образования экстракционного реагента;
- б) замещения лигандов (например, молекул воды в аква-комплексе на лиганд);
- в) разрушения продуктов гидролиза и полимеризации;
- г) образования экстрагируемого комплекса;
- д) диссоциации или ассоциации соединений в органической фазе.

Если разделяют кинетически инертные комплексы, например, кобальта (III), то образование экстрагируемых соединений протекает медленно, что сопровождается малой скоростью экстракции.

Для выражения скорости достижения равновесия при проведении экстракции внутрикомплексных соединений Ирвинг предложил эмпирическое уравнение

$$V = k \cdot [M][L]^N = k \cdot [M] \cdot \{K_a^{HL} \cdot [HL]_{(орг)} / [H^+] K_D^{HL}\}^N,$$

где  $k$  – постоянная, зависящая от природы иона металла и лиганда.

Уравнение Ирвинга позволяет проследить влияние различных факторов на скорость экстракции.

1. Концентрация реагента. Чем выше концентрация реагента, тем меньше времени требуется для достижения равновесия. Например, равновесие при использовании чистого ацетил-

ацетона достигается в сотни раз быстрее, чем при использовании раствора ацетилацетона в бензоле.

2. Константы диссоциации  $K_a^{HL}$  и распределения  $K_D^{HL}$  реагента. Для близких по свойствам реагентов скорость экстракции будет выше при небольших величинах  $K_a^{HL}$ , хотя чем выше значение  $K_D^{HL}$ , тем больше время для установления равновесия. Так, при одинаковых условиях равновесие экстракции использованием ацетилацетона в бензоле ( $\lg K_D = 0.76$ ) устанавливается за несколько минут, при использовании бензоилацетона ( $\lg K_D = 3.14$ ) – за час, в то время как применение дибензоилметана ( $\lg K_D = 5.35$ ) – за несколько часов.

3. pH и маскирующие вещества. Величина pH определяет равновесные концентрации реакционноспособных форм реагента и иона металла. При образовании устойчивых комплексов маскирующих веществ с экстрагируемым ионом металла (например, ЭДТА образует устойчивые комплексы с трех- и четырехзарядными ионами) для установления равновесия требуется длительное время.

Исследование кинетики экстракции позволяет сделать вывод о механизме экстракции, т.е. в какой из двух фаз образуется экстрагируемый комплекс: если при замене растворителя  $K_D$  реагента увеличивается и процесс замедляется, то можно сделать вывод о том, что экстрагируемый комплекс образуется в водной фазе.

Для установления времени достижения равновесия при экстракции и реэкстракции получают кинетические кривые зависимости коэффициента распределения от времени контакта фаз (рис. 6.).

Используя различия в скорости экстракции, удается разделить ионы металлов. Так, в кислой среде дитизонаты ионов Hg(II) и Au(III) экстрагируются в течение нескольких минут, а экстракция дитизоната Cu(II) происходит с гораздо меньшей скоростью и длительное время. Реэкстракцией возможно отделение ионов кобальта (III) и хрома (III), которые образуют практически инертные внутрикомплексные соединения, от других ионов металлов, извлеченных на стадии экстракции вместе с ионами кобальта и хрома, достаточно быстро и легко реэкстрагирующихся.

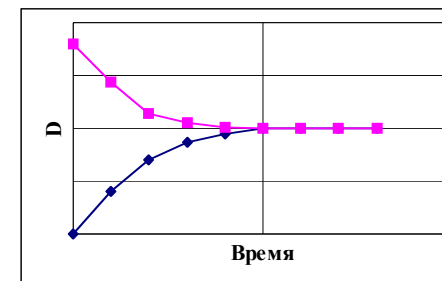


Рис.6. Зависимость коэффициента распределения от времени контакта фаз при экстракции (нижняя ветвь) и реэкстракции (верхняя ветвь кривой).

### III.4. Признаки классификации процессов экстракции

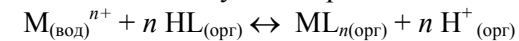
Экстракционные процессы можно классифицировать по следующим признакам:

- по природе и свойствам экстрагентов;
- по природе экстрагируемого соединения;
- по способам выполнения экстракции.

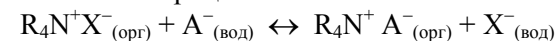
#### III.4.1. Экстрагенты и растворители

Экстракцию проводят кислотными (катионообменными), основными (анионообменными) и нейтральными экстрагентами.

В качестве кислотных экстрагентов чаще всего применяют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты. Реакцию данных экстрагентов с ионами металлов упрощенно можно представить в виде следующего равновесия



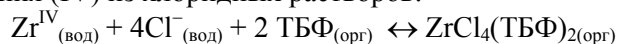
Экстракцию с основными экстрагентами принято представлять ионообменным процессом



Нейтральные экстрагенты, которые обладают высокой донорной способностью, применяются для экстракции незаряженных комплексных ионов металлов с лигандами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,



SCN<sup>-</sup>. В качестве примера можно представить экстракцию ионов циркония (IV) из хлоридных растворов:



где ТБФ – трибутилфосфат.

Экстрагенты применяются в виде их растворов в органическом растворителе, который в качестве разбавителя улучшает экстракционные и некоторые физические свойства органической фазы. К ним предъявляется ряд требований:

- плотность относительно воды должна быть гораздо меньше или, наоборот, больше единицы, чтобы фазы хорошо расслаивались (например, такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl<sub>4</sub>, ρ = 1.59; хлороформ CHCl<sub>3</sub>, ρ = 1.49; бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ρ = 0.88; толуол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, ρ = 0.87; и др);
- слабая растворимость в воде;
- малая токсичность;
- относительная дешевизна.

#### III.4.2. Экстрагируемые соединения

Экстрагируемые соединения могут быть разделены на два типа:

- 1) неионизованные (однородно- и смешанно лигандные) комплексы;
- 2) ионные ассоциаты.

Отметим, что каждый из двух типов включает в себя соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (табл.3.1).

1. Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе можно отнести соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они слабо гидратируются или вовсе не сольватируются. Распределение рассматриваемого класса соединений обычно описывается законом распределения. Если такие соединения неплохо экстрагируются растворителями различной природы, то инертными растворителями (например, бензол) они экстрагируются весьма избирательно. График распределения соединений (координационно-несольватированных нейтральных) в зависимости от концентрации кислоты определяется природой соединений и их спо-

собностью образовывать катионные или анионные комплексы с анионом кислоты.

Таблица 3.1

Типы соединений	Группы соединений
I. Неионизованные	<p>1. Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью (I<sub>2</sub>; хлориды - HgCl<sub>2</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, GeCl<sub>4</sub>; бромиды - HgBr<sub>2</sub>, AsBr<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, GeBr<sub>4</sub>, SeBr<sub>4</sub>; иодиды – HgI<sub>2</sub>, AsI<sub>3</sub>, SbI<sub>3</sub>, SnI<sub>4</sub>; оксиды – RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>).</p> <p>2. Внутрикислотные соединения (8-оксихинолинаты; диэтилдитиокарбаминаты и др.).</p> <p>3. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы: например, хлориды состава MCl<sub>n</sub>L<sub>y</sub>, где M = Sc(III), Zr(IV), Au(III) и т.д.; нитраты M(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>L<sub>y</sub>, где M = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zr(IV) и др.; L – во всех случаях - нейтральные экстрагенты</p>
II. Ионные ассоциаты	<p>4. Координационно-несольватированные ионные ассоциаты строения [B<sup>+</sup>][A<sup>-</sup>], где B<sup>+</sup> - основные экстрагенты, A<sup>-</sup>: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> и др.</p> <p>5. Комплексные кислоты: H<sub>(p-q)</sub>MX<sub>p</sub>, например, HFeCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>, HSbCl<sub>6</sub> и др. Экстрагенты в этих случаях могут быть и основными и нейтральными.</p>

В качестве примера рассмотрим образование комплекса AsCl<sub>3</sub>. Оно проходит ступенчато: в среде сильной кислоты HCl малой концентрации образуется координационно-насыщенный комплекс AsCl<sub>3</sub>, дальнейшее увеличение концентрации кислоты не приводит к росту экстракции (рис. 7).

Ионы ртути (II) с HCl образуют соединения переменного состава: катионы HgCl<sup>+</sup>, нейтральные HgCl<sub>2</sub> и анионные комплексы – HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Это приводит к появлению максимума на зависимости D – C(HCl).



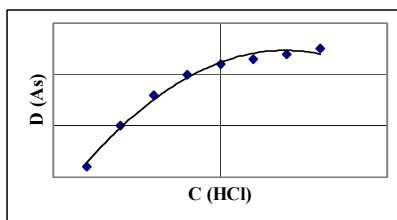


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения  $\text{AsCl}_3$  от концентрации соляной кислоты при извлечении инертными органическими растворителями.

2. Внутрикислотные соединения (ВКС). Это соединения клешневидной формы (хелаты). В отличие от обычных комплексов ВКС образуются при вытеснении одного или нескольких ионов водорода. Образование незаряженных ВКС возможно при использовании всех валентных связей, но при этом координационные связи могут быть исчерпаны не полностью.

ВКС бывают координационно-насыщенными (внутренняя координационная сфера иона металла полностью заполнена молекулами органического лиганда) и смешанолигандные (координационно-ненасыщенные по отношению к экстракционному реагенту). В состав ВКС могут входить не только органические лиганды, но и другие монодентатные. При этом, если координационно-ненасыщенное ВКС образуется в водных растворах, то обычно свободные координационные места заполняются молекулами воды. При экстракции таких ВКС необходимо вытеснить воду из координационной сферы либо связать молекулы воды активными в координационном отношении молекулами органического соединения.

*Пример.* Координационно-насыщенный комплекс 8-оксифенолят алюминия состава  $\text{Al}(\text{Ox})_3$ , хорошо экстрагируется хлороформом при  $\text{pH} = 4.5 \dots 11$ . Координационное число алюминия равно 6, поэтому три бидентатных лиганда 8-оксифенолина полностью образуют внутреннюю координационную сферу иона алюминия. Комплексы других ионов, в частности, кальция с 8-оксифенолином образуют соединения состава  $\text{Ca}(\text{Ox})_2$ , в координационной сфере остаются вакансии, за-

полняемые молекулами либо воды, либо другого реагента. Комплексы состава  $\text{MeL}_2(\text{HL})_2$  хорошо экстрагируются хлороформом, а состава  $\text{MeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  обычно экстрагируются более активными в координационном отношении растворителями, способными вытеснить воду из внутренней сферы: например, метилизобутилкетон или трибутилфосфат (ТБФ).

Наряду с незаряженными ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы (катионные или анионные ВКС). Для экстракции катионных ВКС применяют крупные гидрофобные анионы, а при экстракции анионных ВКС вводят крупные гидрофобные катионы.

*Пример.* Индий (III) с 1-(2пиридилazo)-2-нафтолом образует комплексы состава  $\text{InL}_2^+$ ,  $\text{InL}^{2+}$ . Для осуществления экстракции такого сложного комплекса применяют гидрофобные анионы: анионы кислотных красителей, нафталинсульфоната, тетрафенилбората, которые обеспечивают экстракцию этих комплексов.

3. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Комплекс образует ион металла с неорганическим лигандом ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.) и экстрагент, например,  $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$  и другие. При образовании и экстракции таких комплексов желательно присутствие экстрагентов, имеющих электронодонорные атомы (например, атомы азота, кислорода или серы). Это – нейтральные экстрагенты.

4. Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. К этой группе комплексных соединений относятся крупные гидрофобные катионы (тетрафениларсоний или тетрафенилфосфоний) с анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  и другими крупными несольватированными или почти не сольватированными анионами. В качестве крупных органических катионов могут быть использованы основные красители: трифенилметановые, ксантеновые, а также дифенилгуанидиний и др.

Катионные красители применяют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения таких анионов, как  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{AuBr}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ .

Наиболее часто применяемые крупные анионы: нафталинсульфокислоты, тетрафенилборат. Для извлечения тяжелых ще-

лочных металлов (например, цезия) применяют тетрафенилборат и пикрат.

Экстракция таких ассоциатов увеличивается с увеличением размера катиона и аниона, входящих в состав комплекса, гидрофобности этих крупных ионов, а также с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

5. Комплексные кислоты общей формулы  $H_nMX_{(m+n)}$ , где  $m$  – заряд иона металла, а  $n$  обычно равно 1 или 2. Например,  $HFeCl_4$ ,  $HSbCl_6$  экстрагируются реагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты экстрагируются не только в микроколичествах, но и в значительно больших количествах. Экстракция кислородсодержащими реагентами протекает в большинстве случаев по гидратно-сольватному механизму: гидратированный протон в процессе выделения сольватируется, образуя ассоциат крупного органического катиона с анионом кислоты состава  $[H_3O(H_2O)_pSb]_n \cdot [MX_{(m+n)}]$ .

Экстракция комплексных кислот выполняется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловый эфир, метилизобутилкетон, ТБФ и др.) и аминами ( $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ ) и зависит от факторов, приведенных ниже:

1) чем меньше заряд аниона, тем меньше гидратация и тем лучше комплексные кислоты извлекаются кислородсодержащими растворителями; хуже экстрагируются трехзарядные анионы;

2) увеличение размера комплексного аниона способствует экстракции;

3) с увеличением устойчивости комплексного аниона увеличивается интервал изменения концентрации неорганического лиганда и ионов водорода;

4) увеличение электроотрицательности периферийных атомов комплекса способствует образованию водородных связей с молекулами воды, другими словами, усиливается гидратация комплекса, что приводит к понижению экстракции;

5) ослабление сольватирующей способности экстрагента по отношению к гидроксоний-иону приводит к низкой эффективности экстракции; экстракция будет достаточной, если вме-

сто линейного радикала используется разветвленный радикал экстрагента.

### III.4.3. Способы выполнения экстракции

**Периодическая экстракция** – экстракция из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. Количественно извлечь вещество однократной экстракцией в органическую фазу можно при больших значениях коэффициента распределения. Эффективность однократной экстракции можно выразить следующей степенью извлечения:

$$R, \% = D \cdot 100 / [D + (V_{(вод)} / V_{(орг)})], \quad (3,13)$$

если однократная экстракция не достаточна для извлечения, то  $R$  можно повысить за счет увеличения  $V_{(орг)}$ , либо многократной экстракцией.

Доля извлеченных веществ, оставшаяся в исходной водной фазе после первой экстракции, равна:

$$(1 - R) = C_{(вод)} V_{(вод)} / (C_{(вод)} V_{(вод)} + C_{(орг)} V_{(орг)}) = 1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]$$

После  $n$ -кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе рассчитывают по формуле:

$$(1 - R) = 1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]^n$$

Тогда степень извлечения веществ после  $n$ -кратной экстракции равна

$$R, \% = 100 - 100 \cdot \{1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]^n\} \quad (3,14)$$

Расчеты распределения вещества в зависимости от числа экстракций обычно показывают, что для достижения максимальной степени экстракции число последовательных экстракций не должно быть менее 5-6.

**Пример.** Предположим, что коэффициент распределения  $D$  замещенного фенола в системе вода-бензол равен 9. Объем водной фазы, из которой производится извлечение вещества экстракцией, равен 25 мл. Сравним степень извлечения при:

а) однократной экстракции бензолом объемом 25 мл, по ур. 3.13

$$R, \% = 9 \cdot 100 / (9 + 1) = 90 \%;$$

б) однократной экстракции бензолом объемом 100 мл, по ур. 3.13

$$R, \% = 9 \cdot 100 / (9 + 25/100) = 97 \, \%;$$

в) 4-кратной экстракции порциями бензола по 25 мл, по ур. 3.14

$$R, \% = 100 - 100 \cdot [1/(9+1)^4] = 99.9 \, \%$$

Как видно, действительно, степень извлечения повышается при большем объеме экстрагента и особенно при увеличении числа последовательных экстракций.

Периодическую экстракцию обычно проводят в делительной воронке, в которую вводят водный раствор с экстрагируемым соединением, и органический растворитель, не смешивающийся с водой. Затем воронку энергично встряхивают для хорошего контакта обеих фаз, после чего фазы разделяют.

Непрерывная экстракция проводится непрерывном или относительном перемещении двух фаз. Одна из фаз (как правило, водная) остается неподвижной.

**Противоточная экстракция.** Верхняя фаза (обычно органическая) переносится последовательно через серию экстракционных трубок, в каждой из которых контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. На каждой стадии экстракции устанавливается равновесное распределение веществ между фазами и процесс переноса при этом повторяют  $n$  раз.

Отметим, что эффективность метода противоточной экстракции достаточно высока: при небольшой разнице в значениях коэффициентов распределения разделяемых веществ путем увеличения числа равновесий и переносов можно достичь их количественного разделения и выделения. Например, полное количественное разделение 2 веществ со значениями  $D = 2.0$  и  $D = 0.1$  достигается всего за 10 стадий. Для наиболее эффективного разделения веществ необходимо, чтобы коэффициенты распределения разделяемых веществ были не слишком велики и не очень малы. Если коэффициенты распределения веществ слишком малы, то это требует большого числа переносов, так как количество переносимого за один раз вещества слишком мало и такое разделение, конечно же, неэффективно. При больших значениях коэффициентов распределения вещества плохо удерживаются в водной фазе и требуется большое число ступеней.

Противоточную экстракцию можно применять для разделения сложных смесей, а также для выделения малых количеств компонентов из больших порций исходного материала.

### III.5. применение экстракции

#### III.5.1. Определение константы распределения Масляной кислоты в воде и изобутаноле

Для определения константы распределения готовят раствор известной концентрации исследуемого вещества в воде или в органическом растворителе. Известную порцию этого раствора тщательно взбалтывают с определенным объемом органического растворителя до установления равновесия между двумя фазами. Скорость экстракции зависит от природы экстрагируемого вещества, от характера экстрагента, интенсивности и скорости взбалтывания.

После полного разделения фаз в них находят равновесные концентрации исследуемого вещества в органической ( $C_{(орг)}$ ) и водной ( $C_{(вод)}$ ) фазах любым аналитическим методом: умеренные и большие равновесные концентрации можно определить титриметрическими методами, малые концентрации и ультраколичества – физико-химическими методами.

Можно определить концентрации вещества в обеих фазах, но достаточно хорошие результаты можно получить и при анализе только одной фазы, если известна начальная концентрация вещества в этой фазе, например,  $C_{(вод)}$ . Концентрацию же в другой фазе можно найти по формуле:

$$C \cdot V_{(вод)} = C_{(орг)} \cdot V_{(орг)} + C_{(вод)} \cdot V_{(вод)}$$

которая приводит к концентрации в органической фазе  $C_{(орг)}$ :

$$C_{(орг)} = (C - C_{(вод)}) \cdot r,$$

где  $C$  – начальная (исходная) концентрация вещества в водной фазе, моль/л;  $r$  – отношение объемов водной и органической фаз  $V_{(вод)}/V_{(орг)}$ .

Для нахождения коэффициента распределения  $D$  по полученным экспериментальным данным строят график зависимости  $C_{(орг)}$  от  $C_{(вод)}$ .

В большинстве случаев наблюдаются три типа зависимо-

сти  $C_{(орг)}$  от  $C_{(вод)}$ .

1. Экстрагируемое вещество в пределах исследованных равновесных концентраций не образует ассоциатов ни в водной, ни в органической фазах. В этих случаях зависимость  $C_{(орг)}$  от  $C_{(вод)}$  представляет прямую, проходящую через начало координат (рис.8, средняя линия).

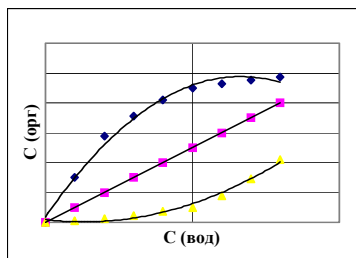


Рис.8. Изотермы экстракции: верхняя линия – ассоциаты образуются в органической фазе; средняя линия – ассоциаты не образуются; нижняя линия – ассоциаты образуются в водной фазе.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен константе распределения

$$C_{(орг)} / C_{(вод)} = D = \operatorname{tg} \alpha \quad \text{или} \quad C_{(орг)} = D \cdot C_{(вод)}$$

Это есть не что иное, как уравнение изотермы экстракции. Если представить график в координатах  $C_{(орг)}/C_{(вод)}$  (абсцисса) -  $C_{(вод)}$  (ордината), то получим прямую, параллельную оси абсцисс (рис.9, средняя линия). Следовательно, константа распределения (коэффициент распределения)  $D$  не зависит от равновесных концентраций. Пример такого процесса представлен в табл.3.2.

Во всех случаях более точные результаты получатся, если при расчетах использовать способ наименьших квадратов. В данном примере коэффициент парной корреляции равен 0.997, что выше 0.900 и это свидетельствует о том, что наблюдаемая зависимость удовлетворительно описывается найденным уравнением прямой и экспериментальные данные вполне надежны.

2. Экстрагируемое вещество образует ассоциат (димер) в

органическом растворителе. В этом случае график зависимости  $C_{(орг)}$  от  $C_{(вод)}$  представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной от оси абсцисс (рис.8, верхняя линия).

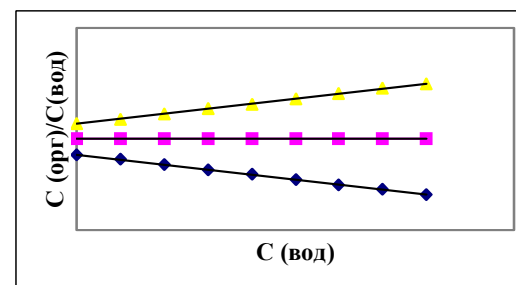


Рис.9. Зависимость  $C_{(орг)}/C_{(вод)}$  от  $C_{(вод)}$ : верхняя линия – ассоциация в органической фазе; средняя линия – ассоциация не наблюдается; нижняя линия – ассоциация в водной фазе.

Таблица 3.2.

Распределение фенола между бензолом и водой (25<sup>0</sup>С)

$C_{(орг)}, \text{моль/л}$	$C_{(вод)}, \text{моль/л}$	$-\lg C_{(орг)}$	$-\lg C_{(во)}$	$C_{(орг)} / C_{(вод)}$
0.0047	0.0020	2.33	2.70	2.35
0.0130	0.0056	1.89	2.25	2.32
0.0180	0.0079	1.75	2.10	2.28
0.0250	0.0110	1.60	1.96	2.27
0.0340	0.0140	1.47	1.85	2.42
0.0440	0.0180	1.36	1.75	2.44
0.0750	0.0310	1.13	1.51	2.42

**Примечание:** Среднее значение (последний столбец) при  $\alpha = 0.95$  равно  $D = 2.40 \pm 0.05$ , коэффициент парной корреляции равен 0.997.

Ассоциация происходит при относительно больших концентрациях распределяемого вещества. При малых концентрациях ассоциаты не образуются. Поэтому константу распределения  $K_D^0$  находят экстраполяцией зависимости  $C_{(орг)} / C_{(вод)}$  от  $C_{(вод)}$  к нулевому значению  $C_{(вод)}$ .

3. Экстрагируемое вещество образует ассоциат в водном

растворе:



следовательно,

$$K_D = [A]_{(\text{орг})}^n / [A_n]_{(\text{вод})} = C_{(\text{орг})}^n / C_{(\text{вод})} \quad (3.15)$$

График зависимости  $C_{(\text{орг})}$  от  $C_{(\text{вод})}$  представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной к оси абсцисс (рис.8, нижняя кривая). Константу распределения находят также экстраполяцией зависимости  $C_{(\text{орг})}/C_{(\text{вод})}$  от  $C_{(\text{вод})}$  к нулевому значению  $C_{(\text{вод})}$  (рис.9., нижняя линия). В качестве примера в табл.3.3 приведены данные о распределении масляной кислоты между изобутиловым спиртом и водой.

Таблица 3.3

Распределение масляной кислоты между изобутиловым спиртом и водой при 25°C

$C_{(\text{орг})}$ , моль/л	$C_{(\text{вод})}$ , моль/л	$-\lg C_{(\text{орг})}$	$-\lg C_{(\text{вод})}$	$C_{(\text{орг})}/C_{(\text{вод})}$
0.14	0.015	0.86	1.83	9.33
0.24	0.026	0.62	1.59	9.23
0.74	0.090	0.13	1.05	8.22
0.90	0.110	0.05	0.96	8.18
1.50	0.210	-0.17	0.68	7.14
2.10	0.310	-0.32	0.51	6.77
3.08	0.500	-0.48	0.30	6.16

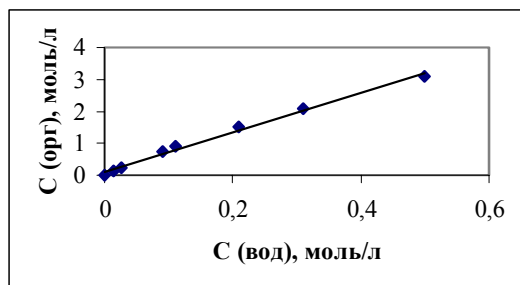


Рис.10. Взаимосвязь между концентрациями масляной кислоты в органической и водной фазах при экстракции ее изобутиловым спиртом (25°C).

Для определения констант в уравнении изотермы экстракции видоизменим уравнение (3.15)

$$\lg C_{(\text{орг})} = (\lg K_D)/n + (\lg C_{(\text{вод})})/n$$

По экспериментальным данным (табл.3.3) строят графики зависимостей  $C_{(\text{орг})}$  от  $C_{(\text{вод})}$  (рис. 10) или  $\lg C_{(\text{орг})}$  от  $\lg C_{(\text{вод})}$  (рис. 11), которые позволяют оценить константу распределения масляной кислоты изобутиловым спиртом  $K_D$  и степень ассоциации  $n$ .

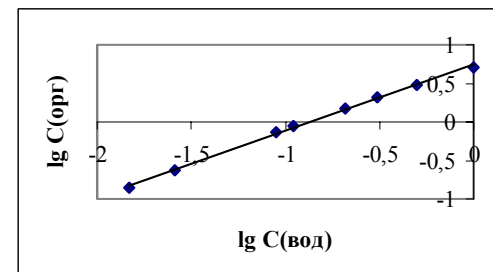


Рис.11. Графическое определение константы распределения и степени ассоциации  $n$  по данным экстракции масляной кислоты изобутиловым спиртом:  $\lg \alpha = 1/n = 0.83$ ;  $n = 1.2$ ;  $\lg (K_D/n) = 0.71$ ;  $\lg K_D = 0.71 \cdot 1.2 = 0.85$ ;  $K_D = 7$ .

Из рис.11 очевидно, что пересечение прямой с осью ординат 0.71 соответствует величине  $(\lg K_D)/n$  и тангенс угла наклона этой зависимости относительно оси абсцисс дает величину  $1/n$ . Дальнейшие расчеты приводят к величинам:  $n = 1.2$  и  $K_D = 7$ .

### III 5.2. Определение константы гидратации

При экстракции из водного раствора в фазу экстрагента кроме распределяющегося вещества переходит и некоторое количество воды. С увеличением концентрации экстрагируемого вещества, например, органической кислоты НА, увеличивается и содержание воды в органической фазе, т.е. экстрагируемое вещество в органической фазе может находиться в виде гидрата  $НА \cdot H_2O$ . Константа гидратации кислоты НА в органическом растворителе может быть определено соотношением:

$$K_c = [НА \cdot H_2O]_{(\text{орг})} / [НА]_{(\text{орг})} \cdot [H_2O]_{(\text{орг})}$$

При малой концентрации кислоты НА содержание несвязанной воды  $[H_2O]_{(орг)}$  практически равно растворимости воды  $S(H_2O)$  в данном экстрагенте, поэтому

$$[HA \cdot H_2O]_{(орг)} = K_c \cdot [H_2O]_{(орг)} \cdot S(H_2O)$$

Коэффициент распределения кислоты НА можно записать так:

$$D = C_{(орг)} / C_{(вод)} = \{ [HA]_{(орг)} + [HA \cdot H_2O]_{(орг)} + 2[(HA)_2]_{(орг)} \} / C_{(вод)} \quad (3.16)$$

Заменяя все слагаемые их значениями:

$$\begin{aligned} [HA]_{(орг)} &= D_0' \cdot C_{(орг)}; \\ [(HA)_2]_{(орг)} &= [(HA)_2]_{(орг)}^2 / K_2' = (D_0')^2 \cdot C_{(вод)}^2 / K_2'; \\ [HA \cdot H_2O]_{(орг)} &= K_c \cdot [HA]_{(орг)} \cdot [H_2O]_{(орг)}^2 = K_c \cdot D_0' \cdot C_{(вод)} \cdot S(H_2O), \end{aligned}$$

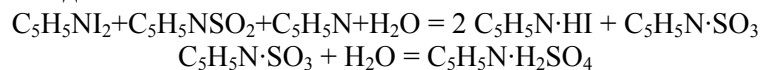
(где  $D_0'$  и  $K_2'$  – константы распределения и димеризации, вычисленные с учетом гидратации органической кислоты НА), и после преобразований получаем:

$$C_{(орг)} / C_{(вод)} = D_0' + D_0' \cdot K_c \cdot S(H_2O) + 2(D_0')^2 \cdot C_{(вод)} / K_2' \quad (3.17)$$

Общее содержание воды в органической фазе определяют по методу Фишера.

Определение воды в органических растворителях модифицированным методом Фишера было частично описано ранее (Б.Б.Танганов. Химические методы анализа /учебное пособие. Улан-Удэ, 2002. – в Главе «Иодометрия»). Модификация автором данного пособия метода К.Фишера состояла в использовании в качестве растворителя реактива хлороформа, свободного от недостатков, присущих метанолу и диметилформамиду. Так, метанол, содержащийся в стандартном реактиве Фишера, является не только растворителем, но и активно вступает в реакцию с растворителями, в которых определяют содержание влаги, с образованием новых молекул воды.

Реакция связывания воды реактивом Фишера протекает в две стадии:



Таким образом, во второй стадии  $C_5H_5N \cdot SO_3$  реагирует не с растворителем - метанолом, а с водой, вследствие чего реактив на хлороформе взаимодействует с двойным количеством воды.

Реактив Фишера выражен в мг воды, оттитрованной 1 мл этого реактива. Его устанавливают, главным образом, по этило-

вому спирту, лимонной кислоте, содержащей молекулу воды, по алюмокалиевым квасцам и др. Нами при установлении титра использован тригидрат ацетата натрия, т.к. этот препарат достаточно чист, негигроскопичен, хорошо растворим в изучаемых растворителях и реактиве Фишера.

Установка для биамперометрического титрования состояла из плоской батареи, реохорда, милливольтметра М-1106, микроамперметра М1201 с шунтом, двух одинаковых платиновых электродов длиной 5 мм с диаметром 0.6 мм на расстоянии 1 см друг от друга, полумикробюретки с ценой деления 0.02 мл и магнитной мешалки ММ-2 для перемешивания раствора. Титровальная установка была собрана так, что обеспечивалась надежная изоляция реактива Фишера и проб для анализа от влаги и углекислоты воздуха. В боковой тубус титровальной колбы на 50 мл, снабженной нормальными шлифами, вводится электродная система, в другой тубус при установлении титра реактива вносится полая пробка с микробюксом и навеской тригидрата ацетата натрия. Затем в колбу вносят размешиватель магнитной мешалки, устанавливают скорость перемешивания. При предварительном электрометрическом титровании по току титранта израсходовано 0.59 мл реактива Фишера, а по окончании титрования пробы 12.42 мг тригидрата ацетата натрия отсчет по полумикробюретке равен 5.26 мл. Таким образом, на титрование образца израсходовано 4.67 мл титранта.

Титр реактива Фишера ( $T_\Phi$ ):

$$T_\Phi = K \cdot g / V = 0.4 \cdot 12.42 / 4.67 = 1.064 \text{ мг/мл}$$

где:  $K = 0.4$  - доля воды в кристаллогидрате  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ;  $g$  - навеска кристаллогидрата, мг;  $V$  - объем реактива Фишера, израсходованного на биамперометрическое титрование навески  $g$ , мл.

*Пример.* В сухую титровальную колбу через боковое отведение микропипеткой вводили 1 мл хлороформа. Воду, содержащуюся в хлороформе и воздухе колбы, оттитровывали биамперометрически при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. При этом вначале ток практически равен 0 мкА, в точке эквивалентности ток резко возрастает. Затем в колбу вносят анализируемую пробу (0.5 мл или 395 мг ацетона) и титруют с двумя индикаторными электродами от 0 мкА до резкого увели-

чения тока. Объем реактива Фишера, пошедшего на оттитрование воды в ацетоне, равен  $V = 0.28$  мл. Содержание влаги (W) в ацетоне равно:

$$W = V \cdot T_{\Phi} \cdot 100 / g_1 = 0.28 \cdot 1.064 \cdot 100 / 396 = 0.075\%$$

здесь  $g_1$  - навеска пробы (ацетона), мг.

Найденное рассмотренным модифицированным методом общее содержание воды в органической фазе равно:

$$C(H_2O_{(орг)}) = S(H_2O) + [HA \cdot H_2O]_{(орг)}$$

Значение  $[HA \cdot H_2O]_{(орг)}$  введем в уравнение для расчета D (ур3.16):

$$C_{(орг)} / C_{(вод)} = [C(H_2O_{(орг)}) - S(H_2O)] / C_{(вод)} + \{[HA]_{(орг)} + 2[(HA)_2]_{(орг)}\} / C_{(вод)}$$

Отсюда получим

$$[C_{(орг)} - C(H_2O_{(орг)}) + S(H_2O)] / C_{(вод)} = \{[HA]_{(орг)} + 2[(HA)_2]_{(орг)}\} / C_{(вод)}$$

**Преобразуем данное уравнение:**

$$[C_{(орг)} - C(H_2O_{(орг)}) + S(H_2O)] / C_{(вод)} = D_0 + [2(D_0)^2 / K_2] \cdot C_{(вод)}$$

$$C_{(орг)} / C_{(вод)} = D_0 + [2(D_0)^2 / K_2] / C_{(вод)} \quad (3.18)$$

В уравнениях (3.17) и (3.18) левые части равны, что приводит к выражению

$$D_0 + [2(D_0)^2 / K_2] / C_{(вод)} = D_0' + D_0' \cdot K_2 \cdot S(H_2O) + [2(D_0')^2 / K_2] \cdot C_{(вод)} \quad (3.19)$$

Уравнения (3.17) и (3.18) соответствуют одному и тому же соотношению, поэтому

$$\operatorname{tg} \alpha = 2(D_0)^2 / K_2 = 2(D_0')^2 / K_2'$$

**С учетом этого соотношения из (3.19) получим:**

$$D_0 = D_0' + D_0' \cdot K_2 \cdot S(H_2O)$$

или

$$K_2 = (D_0 - D_0') \cdot [D_0' \cdot S(H_2O)] \quad (3.20)$$

По экспериментальным данным обычно строят график зависимости  $C_{(орг)} / C_{(вод)} = D$  от  $C_{(вод)}$ . Затем в величину  $C_{(орг)}$  вносят поправку на  $C(H_2O)_{(орг)}$  и  $S(H_2O)$  и строят график зависимости  $[C_{(орг)} - C(H_2O)_{(орг)} + S(H_2O)] / C_{(вод)}$ . Полученные графики позволяют определить константу гидратации.

В табл.3.4 представлены экспериментальные данные о распределении н-масляной кислоты между бензолом и водой, а на рис.12 показан пример графического определения по этим

данным параметров экстракции этой кислоты и константы ее гидратации.

Таблица 3.4

Распределение н-масляной кислоты между бензолом и водой при 25°C

$C_{(вод)},$ моль/л	$C_{(орг)},$ моль/л	$C$ ( $H_2O_{(орг)}$ ) моль/л	$C_{(орг)} -$ ( $H_2O$ ) $_{(орг)} +$ $S(H_2O)$	D	Y
0.0106	0.0033	0.0345	0.0023	0.31	0.217
0.0200	0.0075	0.0356	0.0054	0.38	0.270
0.0300	0.0140	0.0357	0.0118	0.47	0.390
0.0560	0.0410	0.0390	0.0355	0.73	0.630
0.0670	0.0560	0.0400	0.0495	0.83	0.740
0.0790	0.0760	0.0410	0.0685	0.95	0.870
0.0950	0.1060	0.0440	0.0955	1.11	1.010

Как видно из рисунка 12, Y в точке пересечения верхней линии с осью ординат  $D_0 = 0.2$ ; точка пересечения нижней линии с осью ординат D:  $D_0' = 0.11$ ; При растворимости воды в бензоле 0.0355 моль/л получим  $K_2 = (0.20 - 0.11) / 0.11 \cdot 0.0355 = 24.4$

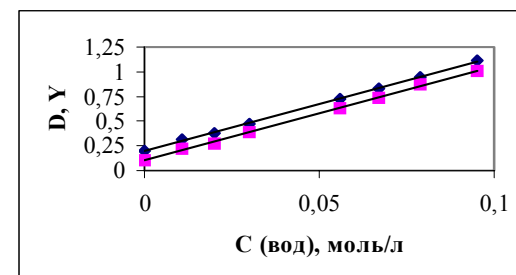


Рис. 12. Определение константы гидратации  $K_r$  н-масляной кислоты по данным экстракции ее бензолом:

$$\operatorname{tg} \alpha = 2D_0^2 / K_r = 2(D_0')^2 / K_r = 9.47.$$

### III.5.3. Определение константы ионизации

Экспериментальные данные о распределении между двумя фазами позволяют вычислить константы ионизации электролита.

Для определения константы ионизации слабой кислоты или слабого основания должны быть известны некоторые величины:

а) константа распределения, найденная рассмотренными методами по данным об экстракции слабой кислоты из подкисленного раствора (или слабого основания из подщелоченного раствора);

Таблица 3.5

Определение константы ионизации 2-нафтиламина экстракцией бензолом ( $D_0 = 280$ ,  $r = 10$ )

pH	R, %	$K_b \cdot 10^{10}$
1.1	3	1.12
1.9	12	1.63
2.3	30	1.30
2.7	56	1.05
3.4	80.5	1.50
3.7	86.9	2.00

*Примечание:* Среднее значение  $K_b = 1.5 \cdot 10^{-10}$ . Другими способами получена величина  $K_b = 1.3 \cdot 10^{-10}$ .

б) объемы обеих фаз, т.е. величины  $r$  известны;

в) степень экстракции или коэффициент распределения, определяемая экспериментально (см. примеры выше);

г) pH в равновесном водном растворе (определяется экспериментально).

В табл.3.7 приводится пример определения константы ионизации 2-нафтиламина расчетным способом.

**Константа ионизации ионного ассоциата в органической фазе.** Экстракционные данные позволяют вычислять константу ионизации  $\delta$  ионного ассоциата в органической фазе:

$$(KA)_{(орг)} \leftrightarrow (K^+)_{(орг)} + (A^-)_{(орг)}$$

$$\delta = [K^+]_{(орг)} \cdot [A^-]_{(орг)} \cdot \gamma_{(орг)}^2 / [KA]_{(орг)}$$

где  $\gamma_{(орг)}$  - коэффициент активности ассоциата в органической фазе.

Коэффициент распределения  $D$  ассоциата может быть представлен уравнением:

$$D = \{[KA]_{(орг)} + [K^+]_{(орг)}\} / [K^+]_{(вод)}$$

Вводя в данное уравнение значение  $[K^+]_{(орг)}$  из выражения для константы ионизации, а  $[KA]_{(орг)} / [K^+]_{(вод)}$  из уравнения для константы экстракции

$$K_э = [K^+A^-]_{(орг)} / [K^+]_{(вод)} \cdot [A^-]_{(вод)}$$

получим

$$D = K_э \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma_{(вод)}^2 \cdot \{1 + \delta / ([A^-]_{(орг)} \cdot \gamma_{(орг)}^2)\},$$

где  $K_э$  - константа экстракции;  $\gamma_{(вод)}$  - коэффициент активности ассоциата в водной фазе.

В зависимости от характера экстрагента может быть применено два варианта вычислений коэффициента распределения.

1. Диэлектрическая проницаемость экстрагента (органического растворителя) мала ( $\epsilon = 3 \dots 5$ ). В таких растворителях соединение диссоциирует, как отмечалось нами ранее, очень плохо и константа ионизации составляет  $\leq 10^{-11}$ . Поэтому слагаемое  $\{1 + \delta / ([A^-]_{(орг)} \cdot \gamma_{(орг)}^2)\}$  будет практически равно единице. Тогда выражение для коэффициента распределения значительно упростится:

$$D = K_э \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma_{(вод)}^2$$

и  $D$  зависит от концентрации аниона в водной фазе. Если же эта концентрация постоянна, то и коэффициент распределения не изменяется при изменении концентрации катиона.

2. Диэлектрическая проницаемость экстрагента достаточно высока ( $\epsilon = 10$  и более). Электролит при этом неплохо диссоциирует, константа диссоциации составляет  $10^{-2} \dots 10^{-4}$ . Будем иметь в виду, что при значительной диссоциации  $\gamma_{(орг)} = 1$ , а также  $[A^-]_{(орг)} \cdot \gamma_{(орг)}^2 \approx C_{(орг)}$  (где  $C_{(орг)}$  - общая концентрация ассоциата в органической фазе). При  $C_{(орг)} \rightarrow \infty$  имеем  $K_э \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma_{(вод)}^2 = \lim D \rightarrow D_\infty$ , где  $D_\infty$  - предельное значение коэффициента распределения. Учитывая эти соображения, выражение для  $D$  можно записать в несколько иной форме:

$$D = D_\infty + D_\infty \cdot \delta / C_{(орг)}$$

Коэффициент  $D$  изменяется с изменением  $C_{(орг)}$  даже при постоянной концентрации аниона в водной фазе.

Это по существу уравнение прямой и оно позволяет найти



$D_\infty$  и  $\delta$ : для нахождения константы ионизации ассоциата определяют  $D$  при разных концентрациях одного из ионов, формирующих ассоциат, и при постоянной концентрации другого иона.

В табл.3.6 и на рис.13 представлены данные об экстракции хлорида бриллиантового зеленого изоамиловым спиртом при 25<sup>0</sup>С. Концентрацию хлорид-ионов поддерживали постоянной: во всех опытах водный раствор содержал 0.1 моль/л хлорида калия.

Таблица 3.6

Данные об экстракции хлорида бриллиантового зеленого изоамиловым спиртом при 25<sup>0</sup>С  
(водная фаза – 0.1 моль/л хлорида калия)

$C_{(орг)} \cdot 10^2$ , моль/л	$1/C_{(орг)}$	$C_{(вод)} \cdot 10^5$ , моль/л	$D$
0.89	112	0.55	1620
1.26	80	0.86	1460
1.43	70	1.02	1400
1.58	63	1.13	1390
1.76	56	1.31	1340
1.96	51	1.51	1300

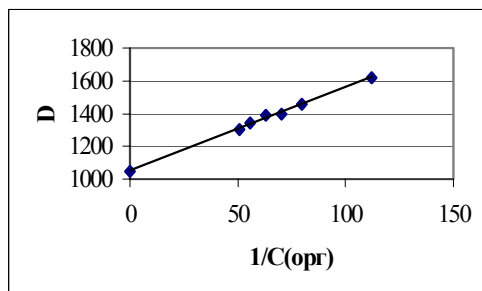


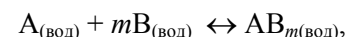
Рис.13. Определение константы ионизации  $\delta$  хлорида бриллиантового зеленого по данным экстракции его изоамиловым спиртом.

С увеличением равновесных концентраций красителя коэффициент распределения закономерно уменьшается, что и сле-

дует из последнего уравнения. Графический анализ и обработка полученных результатов методом наименьших квадратов (Прил. II в книге:Б.Б.Танганов. Химические методы анализа.–Улан-Удэ, 2002) показывает, что в данном случае  $D_\infty = 1050$  и  $\delta = 4.8 \cdot 10^{-3}$ .

### III.5.4. Определение константы образования молекулярных комплексов

Образование молекулярных комплексов, хорошо растворимых в воде и мало – в применяемых экстрагентах, представим следующим образом:



где  $A$  – экстрагируемое вещество;  $B$  – легко растворимое в воде органическое вещество, вводимое в водную фазу.

Константа образования комплекса  $AB_m$  ( $K_{обр}$ ), коэффициент и константа распределения вещества  $A$  ( $D$  и  $K_D^0$ ) могут быть представлены следующими уравнениями:

$$K_{обр} = [AB_{m(вод)}]/[A]_{(вод)} \cdot [B]_{(вод)}^m \quad (3.21)$$

$$D = [A]_{(орг)} / \{ [A]_{(вод)} + [AB_m]_{(вод)} \}, \quad (3.22)$$

$$K_D^0 = [A]_{(орг)} / [A]_{(вод)} \quad (3.23)$$

Вводя в уравнение (3.22) вместо концентрации  $[AB_m]_{(вод)}$  ее значение из (3.21) и после преобразований с учетом уравнения (3.23) приходим к виду:

$$D = K_D^0 / \{ 1 + K_{обр} \cdot [B]_{(вод)}^m \},$$

откуда получим

$$\lg (K_D^0 / D - 1) = \lg K_{обр} + m \lg [B]_{(вод)}$$

Полученное уравнение прямой позволяет вычислить как  $m$ , так и  $K_{обр}$  следующим образом. При малых концентрациях вещества  $A$  и достаточно больших концентрациях вещества  $B$  экспериментально находят значения коэффициента распределения  $D$ .

При этом равновесная концентрация вещества  $B$  в водной фазе практически равна известной начальной концентрации. Константу  $K_D^0$  находят как отношение равновесных концентраций  $A$  и в отсутствие  $B$  (см. уравнение 3.23).

Таблица 3.7

Данные об экстракции 2-нафтиламина н-гексаном  
в присутствии диэтиленгликоля при 25°C ( $K_D^0 = 10.8$ )

$C_{\text{ДЭГ}}, \text{моль/л}$	$\lg C_{\text{ДЭГ}}$	$D$	$(K_D^0/D) - 1$	$\lg [(K_D^0/D) - 1]$
1	0	6.3	0.71	-0.15
2	0.30	3.7	1.92	0.28
3	0.48	2.3	3.70	0.57
4	0.60	1.4	6.71	0.83

В подтверждение сказанному в табл.3.7 приводятся данные экстракции 2-нафтиламина н-гексаном в присутствии диэтиленгликоля (ДЭГ).

График, построенный в координатах  $\lg [(K_D^0/D) - 1] - \lg C(\text{ДЭГ})$  (рис.14), дает возможность оценки  $K_{\text{обр}} = 0.7$ . Это свидетельствует об образовании ассоциата состава  $C_{10}H_7NH_2 \cdot 1.5[O(CH_2CH_2OH)_2] \cdot qH_2O$ , что может быть подтверждено следующими расчетами:

Величина  $\lg [(K_D^0/D) - 1]$  в точке пересечения графической зависимости с осью ординат составляет -0.15, что приводит к значению  $K_{\text{обр}} = 0.7$ , а тангенс угла наклона графической зависимости к оси  $\lg C_{\text{ДЭГ}}$ , равный  $m = 1.54$ , свидетельствует о составе комплекса (вернее, о числе молекул диэтиленгликоля).

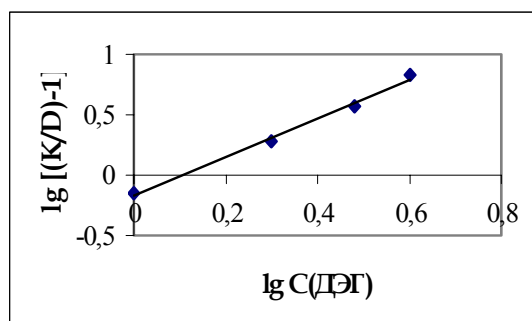


Рис.14. Графическое определение константы образования  $K_{\text{обр}}$  молекулярного комплекса 2-нафтиламина с диэтиленгликолем по данным экстракции 2-нафтиламина н-гексаном ( $\lg \alpha = m = 1.54$ ;  $K_{\text{обр}} = \text{antilog}(-0.15) = 0.7$ ).

### III.5.5. Определение чисел гидратации (сольватации) хлорида калия

В главе I Учебного пособия «Теория химических методов анализа», Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2002 отмечалось, что числа гидратации могут быть определены методом высаливания (определение суммарного количества молей воды при гидратации NaCl после растворения соли и фенола). Отметим в связи с этим, что высаливание заключается в уменьшении количества свободной воды, не участвующей в гидратации соли. По уменьшению растворимости неэлектролита или слабого электролита в солевых растворах можно найти количество воды, образующей гидраты, а, значит, и вычислить числа гидратации, т.е. число молей воды, гидратирующих 1 моль соли.

Для определения чисел гидратации можно воспользоваться экспериментальными данными о распределении неэлектролита между экстрагентом и водой или солевым раствором.

Пусть отношение между количествами растворенного вещества и воды в насыщенном растворе этого вещества представлено выражением  $S_{(\text{вод})}/W$ , где  $S_{(\text{вод})}$  - растворимость вещества в воде, моль/л,  $W$  - содержание воды в растворе, моль/л, а растворимость вещества в растворе, содержащем  $C$  моль/л соли, обозначим через  $S_c$  моль/л.

Число гидратации  $n$ , тогда в гидрате связано  $n \cdot C$  моль воды. Если 1 л солевого раствора содержит  $W_c$  моль воды, то в растворении неэлектролита участвует  $(W_c - n \cdot C)$  моль воды. Если принять во внимание, что отношение между количествами неэлектролита и несвязанной воды не изменяется в присутствии солей, то можно записать соотношение:

$$S_{(\text{вод})}/W = S_c/(W_c - n \cdot C)$$

Количество воды, содержащейся в солевом растворе, можно найти следующим образом:

$$W_c = (\rho_c - M_c \cdot C)/M_v \text{ (моль/л)}$$

Здесь  $\rho_c$  - плотность раствора соли, г/л;  $M_c$  и  $M_v$  - соответственно масса 1 моль соли и воды, г/моль.

Комбинируя последние два уравнения и учитывая, что  $W = \rho_v/M_v$ , а величина  $S_c/S_v$  согласно уравнений Сеченова  $\lg(S_v/S_c) = k \cdot C$

$$\lg(D/K_D^0) = k \cdot C$$

(где  $S_b$  и  $S_c$  – растворимость вещества в воде и в растворе соли, моль/л;  $k$  – константа, характеризующая высаливающее действие соли по отношению к данному веществу – константа высаливания) равна:

$$n = (\rho_c - \rho_b \cdot K_D^0/D)/M_b \cdot C - M_c/M_b$$

В данном уравнении  $\rho_b$  – плотность воды (998.2 г/л при 20°C).

Таблица 3.8  
Определение чисел гидратации KCl при 20°C

$C_{KCl}$ , моль/л	D	$\rho_{KCl}$ , г/л	$\rho_b \cdot K_D^0/D$	$\rho_{KCl} -$ $\rho_b \cdot K_D^0/D$	n
1.0	280	1044	722	322	13.8
2.0	355	1088	576	512	10.1
2.5	420	1109	487	622	9.7
3.7	560	1160	363	797	7.8

В табл.3.8 приведены экспериментальные данные для вычисления числа гидратации KCl по экстракции о-дианизидина бензолом из водных растворов.

Как видно, с увеличением концентрации хлорида калия его гидратация уменьшается. Найденные числа гидратации в школе И.М.Коренмана, хотя и выражают суммарное количество воды для гидратации KCl, находятся в соответствии со значениями других исследователей, вычисленными разными методами.

### III.5.5. Термодинамические параметры экстракции растворенного вещества

Любая константа равновесия, в том числе и константа распределения в методе экстракции, связана с термодинамическими параметрами процесса, в нашем случае – экстракции:

$$\ln K_D^0 = \Delta H/RT + \Delta S/R$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии (теплота экстракции), Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(К·моль));  $T$  – температура по шкале Кельвина, К;  $\Delta S$  – изменение энтропии,

Дж/(К·моль).

При экзотермическом процессе теплота экстракции имеет отрицательное значение, при эндотермическом – положительное.

С учетом констант и десятичного логарифма, можно записать:

$$\lg K_D^0 = (\Delta H/(2.303 \cdot 8.314 \cdot T) + \Delta S/(2.303 \cdot 8.314)) = \Delta H/(19.15 \cdot T) + \Delta S/19.15$$

В ходе эксперимента определяют константы распределения вещества между экстрагентом и водой при различных температурах и по полученным результатам строят график зависимости  $\lg K_D^0$  от  $10^3/T$ . По углу наклона прямой ( $\lg \alpha = \Delta H/19.15$ ) можно определить величину  $\Delta H$  процесса, а затем вычислить изменение энергии Гиббса при экстракции  $\Delta G$  (Дж/моль):

$$\Delta G = -RT \ln K_D^0 = -19.15 \cdot T \cdot \lg K_D^0$$

и изменение энтропии:  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$

Таблица 3.9  
Термодинамические параметры экстракции салициловой кислоты циклогексаном из водных растворов

T, К	$10^3/T$	$K_D^0$	$\lg K_D^0$	$\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль
297	3.36	0.096	-1.02	5678	129
302.5	3.31	0.138	-0.86	4974	129
305	3.26	0.156	-0.81	4723	129
309	3.23	0.200	-0.70	4136	129
313	3.19	0.250	-0.60	3590	129
320	3.12	0.360	-0.44	2691	129
328	3.05	0.540	(0.27	1696	129

В табл.3.9 и рис.15 представлены данные об эндотермическом процессе экстракции салициловой кислоты циклогексаном из водных растворов при различных температурах. Из рис.15 видно, что тангенс угла наклона зависимости к оси абсцисс и предпоследнее уравнение дадут возможность определения термодинамических характеристик процесса экстракции салициловой кислоты циклогексаном.

Так,  $\lg \alpha = \Delta H/19.15 = -2.3 \cdot 10^3$ , тогда  $\Delta H = -2.3 \cdot 10^3 \cdot 19.15 =$

$-4.4 \cdot 10^4$  Дж/моль (или  $\Delta H = -440$  кДж/моль), а рассчитанные величины  $\Delta G = -19.15 \cdot T \cdot \lg K_D^0$  и  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$  при соответствующих температурах даны в табл.6.11.

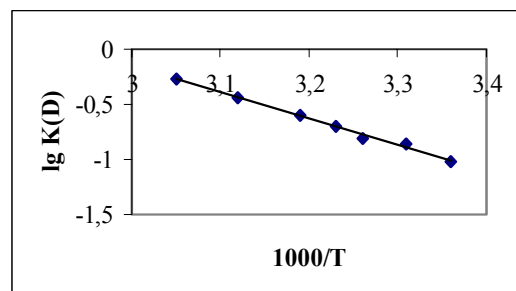


Рис.15. Температурная зависимость  $\lg K_D^0$  при экстракции салициловой кислоты циклогексаном.

Таким образом, рассматриваемые способы и методы концентрирования и разделения оказываются незаменимым инструментом, помимо прямого назначения, для оценки и определения различных термодинамических характеристик.

### III.5.7. Анализ смеси катионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ , $\text{Mg(II)}$ , $\text{Al(III)}$

После минерализации пробу количественно переносят в мерную колбу на 50мл. Доводят до метки дистиллированной водой.

1. *Обнаружение и определение  $\text{Cu(II)}$* . К 2 – 3 каплям исследуемого раствора в пробирку добавляют 2 – 3 капли 2М  $\text{HCl}$ , 1 – 2 капли раствора диэтилдитиокарбаминат (ДЭДТК) и 5 капель  $\text{CHCl}_3$ . Встряхивают 1 мин. В присутствии меди органическая фаза окрашивается в коричнево-желтый цвет.

Если медь присутствует, ее отделяют этой же реакцией. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу. Водная фаза содержит катионы  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ .

### Схема анализа

1.Предварительные испытания: обнаружение ионов Cu(II) и Mg(II)				
2. Экстракция диэтилдитиокарбаминатов хлороформом из сильноокислых растворов				
Ограниче- ска- я фаза: диэтилди- тиокарба- минат меди		Водная фаза: ионы Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III)		
		3. Отделение Zn(II) и Mg(II) экстракцией ДЭДТК и хлороформом при pH = 5		
		Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминат цинка и марганца		Водная фаза: ионы Mg(II), Al(III)
		4. Разделение Zn(II) и Mn(II) реэкстракцией 1 М раствором HCl		5.Разделение Al(III) и Mg(II) экстракцией 8-оксихинолином в CHCl <sub>3</sub> при pH = 5
		Органиче- ска- я фаза: диэтилди- тиокарба- минат Mn(II)	Водная фаза: ионы Zn(II)	Органи- ческая фаза: ионы Zn(II)

2. *Обнаружение  $\text{Mn(II)}$* . К 5 каплям водной фазы, полученной по п.1, добавляют 2М  $\text{NH}_3$  по каплям до pH 5 – 6, при этом в растворе возможно появление мути (может не появиться). Добавляют каплю раствора ДЭДТК и 5 капель смеси хлороформа и ацетона. Встряхивают 1 – 2 мин. В присутствии  $\text{Mn(II)}$  органическая фаза окрашивается в коричневато-фиолетовый цвет.

3. *Отделение  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  от  $\text{Mg(II)}$  и  $\text{Al(III)}$* . К 20 каплям водной фазы после отделения  $\text{Cu(II)}$  в делительной воронке добавляют 2М  $\text{NH}_3$  по каплям до pH 5 – 6, добавляют 2 – 3 капли раствора ДЭДТК, 20 капель смеси хлороформ-ацетон и встряхивают 2 – 3 мин. После расслаивания фазы разделяют, а водную

фазу в колбу. Органическая фаза содержит диэтилдитиокарбаминаты  $Zn(II)$  и  $Mn(II)$  водная – ионы  $Mg(II)$ .

4. *Разделение  $Zn(II)$  и  $Mn(II)$ .* К органической фазе, содержащей  $Zn(II)$  и  $Mn(II)$ , в делительной воронке добавляют 5 мл 1М  $HCl$  для реэкстракции  $Zn(II)$  и встряхивают 2 – 3 мин. После расслаивания фазы разделяют. Реэкстракт содержит ионы цинка.

5. *Обнаружение  $Zn(II)$ .* К нескольким каплям реэкстракта добавляют 2М водный раствор  $NH_3$  до pH 5 – 6, добавляют 5 капель  $CCl_4$ , каплю раствора дитизина в  $CCl_4$ . Встряхивают 2 – 3 мин. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет.

6. *Обнаружение и отделение  $Al(III)$ .* В полученной водной фазе, содержащей  $Mg(II)$  и  $Al(III)$ , необходимо обнаружить  $Al(III)$ . Для этого 2 – 3 капли водной фазы переносят в пробирку, доводят pH до 5 – 6, добавляют 5 – 6 капель 8-оксихинолина в  $CHCl_3$ , и встряхивают 1 – 2 мин. В присутствии алюминия в УФ-свете наблюдают желто-зеленую флуоресценцию. Если алюминий присутствует, его отделяют этой же реакцией. После расслаивания фазы разделяют, в водной фазе обнаруживают  $Mg(II)$ .

7. *Обнаружение  $Mg(II)$ .* В водную фазу добавляют каплю хинализарина, 2-3 капли 2М  $NaOH$ . В присутствии  $Mg(II)$  появляется синяя окраска.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Каким образом проводится маскирование мешающих компонентов?
2. Изменением каких параметров можно провести маскирование?
3. Каков принцип разделения и концентрирования? В каких случаях прибегают к выполнению этих методов?
4. Какими способами можно выполнить разделение и концентрирование?
5. Почему для осаждения гидроксида магния требуется более высокое значение pH, чем для осаждения гидроксида олова?
6. Почему осаждение сульфидов железа и марганца проводят в слабощелочной среде, а сульфидов мышьяка и сурьмы – в кислой среде?

7. Что подразумевается под соосаждением, адсорбцией, окклюзией, экстракцией?

8. Какие факторы влияют на величину адсорбции и на соосаждение?

9. Что представляет собой изоморфное соосаждение?

10. Какими приемами можно уменьшить соосаждение?

11. Что представляет собой экстракция?

12. Каковы условия выполнения экстракции вещества?

13. Что такое константа распределения, коэффициент распределения, константа экстракции?

14. Какие факторы влияют на скорость экстракции?

15. По каким признакам можно классифицировать экстракционные процессы?

16. Что такое экстрагенты и какой природы они бывают?

17. На какие типы могут быть разделены экстрагируемые соединения?

#### После изучения теоретической части данной главы, Вы должны знать

1. Приемы маскирования, соосаждения, концентрирования и выделения веществ.
2. Основные понятия и уравнения экстракции веществ.
3. Экстрагенты и экстрагируемые вещества, их природу.

#### Уметь

1. Проводить маскирование, концентрирование и выделение веществ из их смесей.
2. Пользоваться основными уравнениями экстракции.
3. Диагностировать явления ассоциации веществ на основании зависимостей между концентрациями в органической и водной фазах.
4. С учетом практических занятий (лабораторных работ) определять числа гидратации, термодинамические характеристики при экстракции.

#### IV. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографический метод, предложенный русским ученым М.С.Цветом в 1903г., основан на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия создаются при прохождении потока смеси газов, паров, жидкостей или раствора через колонку, содержащую слой зерненого сорбента.

Простота, эффективность и универсальность хроматографического метода дали возможность широко использовать его в различных областях науки, промышленности и техники.

Хроматография – один из наиболее часто используемых аналитических методов. Новейшими хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от 1 до  $10^6$  ммоль/литр.

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *неподвижной* и *подвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающие через неподвижную фазу. Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее качественный и количественный состав.

Хроматографическое разделение смеси компонентов основано на том, что вещества распределяются между неподвижной и подвижной фазами по-разному, поскольку силы взаимодействия между молекулами разделяемых веществ и молекулами этих фаз различные для каждого индивидуального соединения. Если соединения концентрируются в большей степени в неподвижной фазе, это означает, что силы взаимодействия между их молекулами и молекулами неподвижной фазы больше сил взаимодействия этих молекул с молекулами подвижной фазы, и наоборот. Чтобы управлять удерживанием компонентов, следует использовать различие сил межмолекулярного взаимодействия в подвижной и неподвижной фазах. Выбор этих сил зависит от химической природы распределяемых веществ.

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент – сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на *газовую* и *жидкую*. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата:

1) *распределительная хроматография* основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

2) *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену;

3) *адсорбционная хроматография* – на различии в адсорбируемости веществ твердым адсорбентом;

4) *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;

5) *осадочная хроматография* – основана на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

6) *адсорбционно – комплексообразовательная хроматография* – основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

По технике выполнения выделяют:

1) *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках;

2) *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

По цели хроматографирования выделяют:

1) *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ);

2) *препаратную* хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей);

3) *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

#### IV. 1. Газовая хроматография

А.Дж.Мартин и Р.Л.Синг впервые в 1941г. предсказали возможность осуществления газожидкостной хроматографии. В 1949г. Н.М.Туркельтауб описал хроматографическое разделение газов. Основы метода газовой хроматографии были разработаны в 1952г. А.Дж.Мartiном.

Сущность метода ГЖХ (газожидкостной хроматографии) состоит в следующем. Анализируемая смесь (обычно – раствор) летучих компонентов переводится в парообразное состояние и смешивается с потоком инертного газа-носителя, образуя с ним подвижную фазу (ПФ). Эта смесь проталкивается с новой порцией непрерывно подаваемого газа-носителя и попадает в хроматографическую колонку, заполненную неподвижной (стационарной) жидкой фазой (НФ). Разделяемые компоненты распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их *коэффициентом распределения D*, определяемым формулой:

$$D = \frac{C_{(НФ)}}{C_{(ПФ)}}$$

где:  $C_{(НФ)}$  и  $C_{(ПФ)}$  – соответственно содержание (в г/мл) данного компонента в неподвижной и подвижной фазах, находящихся в динамическом равновесии. Равновесный обмен хроматографируемого вещества между НФ и ПФ осуществляется в результате многократного повторения актов *сорбция ↔ десорбция* по мере движения ПФ вдоль НФ внутри хроматографической колонки.

Хроматографирование проводят на газовых (газожидкостных) хроматографах различной конструкции. На рис. 16 показана принципиальная блок-схема газового хроматографа.

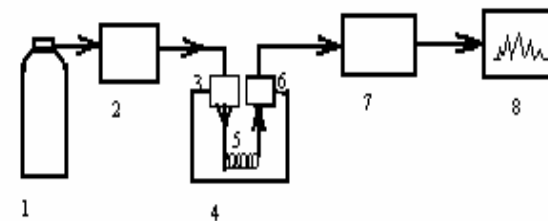


Рис 16. Принципиальная блок-схема газового хроматографа  
1 – баллон с газом носителем; 2 – блок подготовки газов;  
3 – испаритель; 4 – термостат; 5 – Хроматографическая колонка;  
6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – регистратор.

Поток газа-носителя (азот, гелий, аргон, водород) из баллона 1 через редуктор поступает под некоторым давлением в блок подготовки газов 2, с помощью которого измеряются давление и скорость потока газа-носителя. В испаритель 3, температура которого поддерживается достаточной для быстрого испарения смеси, с помощью микрошприца вводится анализируемая проба в хроматографическую колонку 5, которая находится в термостате 4. Газ-носитель увлекает с собой разделяемую парообразную смесь вдоль хроматографической колонки, так что процессы *сорбция ↔ десорбция* разделяемых компонентов повторяются многократно, причем каждый раз в системе устанавливается динамическое равновесие разделяемых веществ между ПФ и НФ. Эти многократные переходы разделяемых веществ из ПФ в НФ и обратно совершаются по всей длине хроматографической колонки до тех пор, пока пары разделяемых веществ не покинут колонку, вместе с газом-носителем. После разделения смеси на зоны компонентов последние поступают в детектор 6, в котором генерируется сигнал, усиливается усилителем 7 и преобразуется регистратором 8 в виде записи хроматограммы на бумаге самописца.

Поскольку сродство различных разделяемых веществ к НФ различно, то в процессе сорбционных – десорбционных переходов они задерживаются в НФ неодинаковое время, т.к. возникает

разность хода. Чем выше температура кипения и относительная растворимость вещества в НФ, т.е. чем больше его коэффициент распределения, тем дольше оно находится в НФ, тем позже покидает хроматографическую колонку. В конце концов, из хроматографической колонки вместе с газом-носителем выходят зоны (объемы) парообразных хроматографируемых веществ, разделяемых полностью или частично.

Если для двух компонентов смеси коэффициенты распределения одинаковы, то они не разделяются. Если же их коэффициенты распределения различны, то разделение происходит, причем первым покидает колонку тот компонент, у которого коэффициент распределения наименьший.

Пары разделенных компонентов вместе с газом-носителем поступают в детектор хроматографа, генерирующий электрический сигнал – тем больший, чем выше концентрация в парогазовой смеси. Электрический сигнал усиливается и фиксируется регистратором хроматографа в виде *хроматограммы*, записываемой на диаграммной ленте или на мониторе. Эти хроматограммы и используются для идентификации и количественной обработки результатов анализа разделяемой смеси компонентов.

#### IV.1.1 Качественные и количественные характеристики вещества

**Параметры удерживания.** Хроматограмма – это зарегистрированная во времени последовательность показаний регистратора. Каждому разделенному компоненту смеси соответствует свой пик на хроматограмме. По оси абсцисс откладывается время (или расстояние), по оси ординат – величина аналитического сигнала, которая тем больше, чем выше содержание данного компонента в разделяемой смеси.

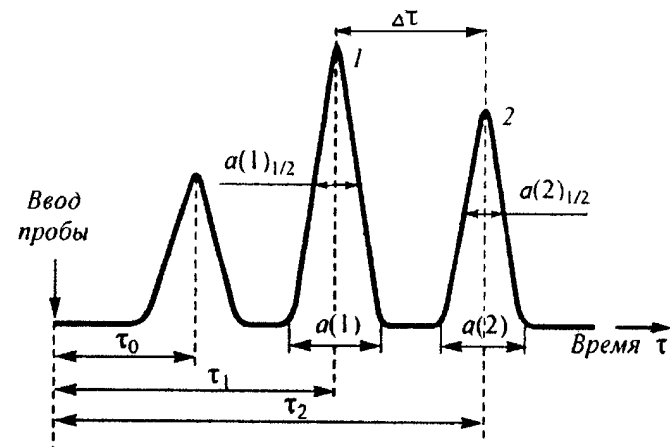


Рис.17. Схематическое изображение хроматограммы в случае разделения двухкомпонентной системы:  $\tau_0$  – время выхода несорбируемого компонента 1 или “мёртвое время”;  $\tau_1$  – время удерживания компонента 1;  $\tau_2$  – время удерживания компонента 2;  $a(1)$  и  $a(2)$  – ширина пиков компонентов 1 и 2;  $a(1)_{1/2}$  и  $a(2)_{1/2}$  – полуширина пиков компонентов 1 и 2;  $\Delta\tau$  – разделение пиков.

На рисунке 17 схематически показан общий вид хроматограммы в случае разделения двухкомпонентной смеси, состоящей из компонента 1 и компонента 2, сорбируемых в колонке, и компонента, несорбируемого в колонке. Каждому из двух компонентов на хроматограмме отвечает свой пик. На оси абсцисс отложено время. Вертикальной стрелкой отмечен момент ввода пробы, от которого отсчитывается время  $\tau$ .

**Время удерживания  $\tau_i$**  – качественная характеристика каждого компонента; измеряется от момента ввода пробы до момента выхода максимума пика. Зависит от различных факторов. Чем выше коэффициент распределения **D** хроматографируемого вещества, тем больше и его время удерживания.

**Время выхода  $\tau_0$**  несорбируемого компонента (растворителя) определяется соотношением:

$$\tau_0 = \frac{L}{v}$$



где:  $L$  – длина хроматографической колонки;  $v$  – линейная скорость движения газа-носителя.

**Исправленное время удерживания  $\tau_1, \tau_2$**  соответственно компонентов 1 и 2, равное:

$$\tau_1 = \tau_1 - \tau_0; \quad \tau_2 = \tau_2 - \tau_0$$

– это время, в течение которого данный компонент находится в НФ. Исправленное время удерживания пропорционально коэффициенту распределения  $D$  данного компонента разделяемой смеси.

**Расстояние удерживания  $l$**  – пропорциональное времени удерживания, т.е. расстояние (мм) на хроматограмме от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до абсциссы, отвечающей вершине пика.

**Объем удерживания (удерживаемый объем)**, равный объему ПФ, который выносит из колонки все данное вещество:

$$V = v\tau$$

где:  $v$  – скорость удерживания газа-носителя ПФ,  $\tau$  – время удерживания.

**Коэффициент удерживания (замедления)  $R$**  – это отношение скорости перемещения  $\omega$  данного компонента вдоль хроматографической колонки к скорости  $v$  движения потока газа-носителя и показывает какую долю времени вещество находится в подвижной фазе:

$$R = \frac{\omega}{v} = \frac{\tau_0}{\tau}$$

**Коэффициент емкости  $K$**  равен отношению исправленного времени удерживания  $\tau = \tau - \tau_0$  к  $\tau_0$ :

$$K = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

Эта величина показывает, во сколько раз вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной; оптимальное значение  $K$  лежит в пределах 1,5 – 4. Чем выше  $K$ , тем большее время находится в НФ данный компонент.

#### IV.1.2 Параметры разделения и эффективность колонки – качественными характеристиками колонки.

**Степень разделения  $R_s$  (разрешения пиков)** – количественно характеризует разделение двух пиков на хроматограмме и рассчитывается по формуле:

$$R_s = \frac{2\Delta\tau}{a(1) + a(2)} = \frac{\Delta\tau}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}}$$

где:  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  – разность времени удерживания разделяемых компонентов 1 и 2;  $a(1)$  и  $a(2)$  ширина пиков;  $a(1)_{1/2}$  и  $a(2)_{1/2}$  – полуширина пиков.

Если  $R_s < 1$ , то разделение двух компонентов неполное. При  $R_s > 1$  – наблюдается полное разделение двух компонентов смеси.

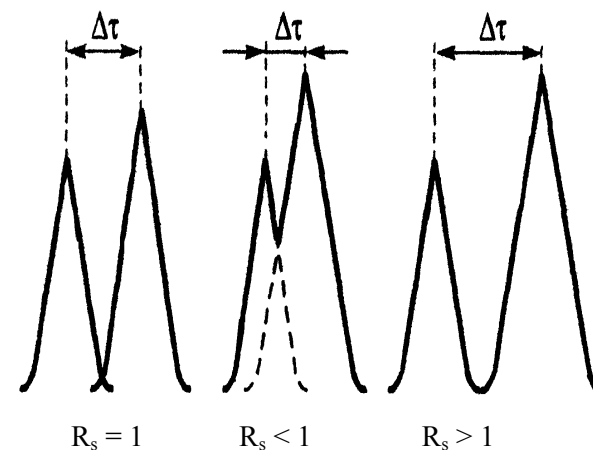


Рис. 18. Разделение  $\Delta\tau$  пиков на хроматограмме при различных значениях  $R_s$  (схема)

**Коэффициент разделения  $\alpha$** . Хроматографическое разделение основано на селективности сорбента и различии в термодинамических свойствах хроматографируемых веществ в системе сорбент – элюент. Для вопроса о возможности хроматографического разделения смеси на индивидуальные вещества нуж-

но сопоставить их хроматографические параметры. Для этого используют коэффициент селективности и разделения.

$$\alpha = \frac{\tau_2 - \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} = \frac{K_2}{K_1}$$

где:  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – соответственно время удерживания компонентов 1 и 2;  $\tau_0$  – время выхода несорбируемого компонента;  $K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты распределения компонентов 1 и 2 соответственно.

Коэффициент разделения характеризует селективность ПФ по отношению к двум данным компонентам и относительное расположение разделяемых пиков на хроматограмме. Коэффициент разделения  $\alpha$  и степень разделения  $R_s$  связаны соотношением:

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{n^{1/2}}{4}$$

где:  $n$  – так называемое число теоретических тарелок.

Если  $\alpha = 1$ , то  $R_s = 0$ , т.е. два хроматографируемых вещества не разделяются. Чем больше,  $\alpha$  тем лучше разделение пиков, тем ПФ более селективна по отношению к двум разделяемым веществам.

**Число теоретических тарелок  $n$ .** При хроматографическом разделении компонентов смеси осуществляется перенос вещества через границу раздела двух фаз – ПФ и НФ. Чем больше таких переходов, тем более полно разделяются компоненты смеси. Участок зоны внутри колонки, на котором устанавливается равновесное распределение данного вещества между ПФ и НФ, называют теоретической тарелкой.

Число теоретических тарелок  $n$ , характеризует число актов сорбции и десорбции вещества и рассчитывается по формуле:

$$n = 5.545 \left( \frac{\tau}{a_{1/2}} \right)^2$$

где:  $\tau$  – время удерживания данного компонента смеси;  $a_{1/2}$  – полуширина пика.

**Высота эквивалентная теоретической тарелке – ВЭТТ** – рассчитывается по формуле:

$$ВЭТТ = H = \frac{L}{n} = A + \frac{B}{v} + C v$$

где:  $L$  – длина хроматографической колонки;  $n$  – число теоретических тарелок;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – коэффициенты, учитывающие соответственно вклад вихревой диффузии, молекулярной диффузии и сопротивления массопереносу в размываемые зоны хроматографируемого компонента;  $v$  – линейная скорость потока движения газа-носителя.

#### IV.1.3. Кинетическая теория хроматографии

Предложена датскими химиками Ван-Деемтером и Клинкенбергом. Согласно этой теории, размывание хроматографических пиков обусловлено, тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых может быть оценен с помощью уравнения Ван-Деемтера.

$$H = A + B/v + C v$$

где:  $A$ ,  $B/v$ ,  $C v$  – члены, учитывающие неравномерность движения потока подвижной фазы (вихревая диффузия), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу) соответственно;  $v$  – линейная скорость потока.

**Вихревая диффузия  $A$**  – зависит от структуры сорбента и изменяется от структуры колонки. Полости между частицами наполнителя, через которые протекает подвижная фаза, имеет форму капилляров, в которых у стенок и в центре скорость потока различна. Размеры частиц неодинаковы, поэтому различна длина капилляров и соответственно скорость перемещения ПФ по этим капиллярам. Вихревая диффузия – следствие изменения линейной скорости потока ПФ по сравнению с ее средним значением. Размывание зоны описывается уравнением:

$$A = 2\lambda d_p$$

где:  $\lambda$  – коэффициент гомогенности упаковки колонки;  $d_p$  – диаметр частиц сорбента.

**Молекулярная (продольная) диффузия  $B/v$ .** Размывание полос за счет молекулярной диффузии обусловлено миграцией молекул главным образом в подвижной фазе из участков полосы

с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше, и описывается уравнением:

$$B = 2\gamma D_m$$

где:  $\gamma$  – коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки, его величина меньше 1;  $D_m$  – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе.

**Сопротивление массопереносу  $C_v$**  – учитывающий размывание пика за счет сопротивления массопереносу при непрерывном переходе вещества из ПФ в НФ и обратно. Величина характеризует скорость распределения вещества между двумя фазами, что описывается уравнением:

$$C_v = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{\kappa'}{(1 + \kappa')^2} \cdot \frac{d_s^2}{D_s} \cdot \nu$$

где:  $d_s$  – толщина пленки неподвижной фазы;  $D_s$  – коэффициент диффузии вещества в неподвижной фазе;  $\kappa'$  – фактор емкости колонки.

Чем толще пленка неподвижной фазы  $d_s$  и меньше коэффициент диффузии вещества в НФ  $D_s$ , тем сильнее размывается пик за счет замедления массопереноса в НФ.

#### IV.1.4. Качественные характеристики вещества

Хроматографический анализ основан на идентификации отдельных пиков по времени удерживания, удерживаемому объему, *логарифмическому индексу удерживания*  $I$ .

$$I = 100 \frac{\lg \tau_{R(x)} - \lg \tau_{R(z)}}{\lg \tau_{R(z+1)} - \lg \tau_{R(z)}} + 100z \quad (4.1)$$

где:  $\tau_{R(x)}$ ,  $\tau_{R(x+1)}$ ,  $\tau_{R(z)}$  – время удерживания нормальных парафинов с числом углеродных атомов в молекуле  $z$  и  $z+1$ . Необходимо, чтобы  $\tau_{R(z)} < \tau_{R(x)} < \tau_{R(x+1)}$ .

Количественный хроматографический анализ основан на допущении, что площади пиков или их высота пропорциональна концентрации вещества. Площадь пика определяется как площадь треугольника по формуле:

$$S = \frac{1}{2} l \cdot a$$

где:  $l$  – высота пика;  $a$  – ширина основания пика.

#### IV.1.5. Способы расчета количества вещества

1. *Метод абсолютных калибровок*: по результатам серии анализов строят график зависимости площади или высоты пика от содержания вещества в пробе  $g_i$  (г).

*Абсолютный коэффициент чувствительности* определяемого компонента равен:

$$K = \frac{g_{cm}}{S_{cm}} = \frac{g_{cm}}{l_{cm}}$$

тогда количество определяемого вещества будет равно:

$$g_x = K \cdot S_x = K \cdot l_x.$$

2. *Метод нормировки* основан на том, что сумму площадей или высот всех пиков на хроматограмме принимают за 100%. Содержание определяемого компонента рассчитывается по формуле:

$$g\% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} 100$$

где:  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  – площади пиков.

Метод внутренней нормировки применяют при условии регистрации на хроматограмме всех пиков.

3. *Метод внутреннего стандарта* применяют при отсутствии на хроматограмме пиков некоторых компонентов анализируемой смеси. Метод основан на том, что в анализируемую смесь вводят некоторое определенное количество стандартного вещества. Это вещество должно быть инертным и отсутствовать в определяемой пробе и полностью отделяться от других компонентов смеси; время его удерживания должно быть близким к времени удерживания определяемых компонентов; его концентрация должна быть близка к концентрации определяемых компонентов, пик симметричен. Определяют площади пиков, и для каждого компонента рассчитывают поправочный коэффициент по формуле:

$$K = \frac{S_{s.cm}}{S_x} \cdot \frac{c_x}{c_{s.cm}}$$

где:  $S_{в.ст}$ ,  $S_x$  – площади пиков внутреннего стандарта и определяемого вещества;  $c_{в.ст}$ ,  $c_x$  – концентрация стандарта и исследуемого вещества в искусственных смесях. Зная поправочный коэффициент, содержание компонента рассчитывают по формуле:

$$X, \% = \kappa \frac{m_{в.ст} S_x}{m_{пробы} S_{в.ст}} \cdot 100$$

#### IV.1.6. Определение спиртов в их смеси

##### Приборы и реактивы:

Хроматограф с детектором по теплопроводности;  
Хроматографическая колонка длиной 1м, диаметром 4мм.;  
Твердый носитель – цеолит 545 зернения 0,25 – 0,315мм;  
неподвижная жидкая фаза - полиэтиленгликоль 1500 (15% от массы твёрдого носителя);  
Микрошприц вместимостью 1мкл.;  
Баллон со сжатым гелием;  
Пенный расходомер газа-носителя;  
Спирты: этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол;  
Анализируемый раствор.

**Выполнение работы:** Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок  $85^{\circ}\text{C}$ , температуру термостата детектора  $130^{\circ}\text{C}$ , температуру испарителя  $130^{\circ}\text{C}$ . Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин. После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа поочередно вводят микрошприцем по 0,3мкл каждого спирта. На хроматограмме измеряют  $t$  для каждого спирта. Для спиртов нормально-го строения строят графики зависимости

$$\lg v = f(n_c, M, T_{\text{кип}}),$$

где  $n_c$  – число атомов углерода,  $M$  – молекулярная масса,  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения. В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3мкл анализируемого раствора. Измеряют по хроматограмме  $t$  для каждого спирта. Рассчитывают удерживающий

объем каждого спирта и смеси спиртов, идентифицируют компоненты пробы неизвестного состава.

Содержание компонентов смеси рассчитывают по площадям пиков, методом нормировки с введением калибровочных коэффициентов. Для этанола  $K = 0,72$ , для н-пропанола  $K = 0,71$ , для изопропанола  $K = 0,78$ , для н-бутанола  $K = 0,77$ , для изобутанола  $K = 0,76$ .

Данные для построения графических зависимостей:

Компонент	$n_c$	$M$	$T_{\text{кип}}$
Этанол	2	46	78.3
Н-пропанол	3	60	97.8
Изопропанол	3	60	67.8
Н-бутанол	4	74	117.7
Изобутанол	4	74	107.3

#### IV.1.7. Определение качественного состава смеси по логарифмическим индексам удерживания

##### Приборы и реактивы:

Хроматограф с детектором по теплопроводности;  
Хроматографическая колонка длиной 1м, диаметром 4мм.;  
Твердый носитель – цеолит 545 зернения 0,25 – 0,315мм;  
неподвижная жидкая фаза - полиэтиленгликоль 1500 (15% от массы твёрдого носителя);  
Микрошприц вместимостью 1мкл.;  
Баллон со сжатым гелием;  
Пенный расходомер газа-носителя;  
Набор эталонных предельных углеводородов  $n\text{-C}_6$  –  $n\text{-C}_9$ .;  
Анализируемый раствор: смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, м- и о-ксилолы).

**Выполнение работы:** Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок  $90^{\circ}\text{C}$ , температуру термостата детектора  $160^{\circ}\text{C}$ , температуру испарителя  $170^{\circ}\text{C}$ . Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 130 мл/мин. После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа поочередно вводят микрошприцем по 0,8 – 1,0мкл анализируемой смеси

ароматических углеводородов, затем в испаритель хроматографа вводят поочередно по 0,2мкл эталонных предельных углеводородов.

Хроматографирование проводят сначала с исследуемым в качестве неподвижной фазы апиезоном L, затем полиэтиленгликолем 2000. Измеряют время удерживания компонентов на хроматограммах контрольной смеси ароматических углеводородов и эталонных углеводородов. Рассчитывают время удерживания для компонентов смеси ароматических углеводородов и эталонных углеводородов. Для эталонных углеводородов строят графики зависимости  $\lg v_{R(x)} = f(I)$ ,  $I$  – индекс удерживания определяют как 100%, умноженное на число углеродных атомов в молекуле углеводорода. По графикам на основании величины  $\lg v_{R(x)}$  компонентов контрольной смеси определяют индексы удерживания последних. Рассчитывают индексы удерживания для компонентов (ароматических углеводородов) на апиезоне L и полиэтиленгликоле 2000 по уравнению (4.1). Рассчитанные индексы удерживания идентифицируют со стандартными индексами удерживания.

#### IV.2. Ионообменная хроматография

Основателем ионообменной хроматографии считается У.Самуэльсон, который, начиная с 1939г., опубликовал серию работ по разделению катионов, анионов методами ионообменной хроматографии. Термодинамическая теория метода развита Б.П.Никольским. Г.Штаудингер показал возможность сополимеризации стирола и дивинилбензола, что открыло пути получения ионообменников на основе полимерных цепей, сшитых поперечными связями, с введением в них ионогенных групп.

Метод ионообменной хроматографии основан на использовании явления обратимого ионного обмена между неподвижной твердой фазой – ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой – раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента.

Сущность метода заключается в следующем. Раствор смеси веществ, подлежащий разделению, пропускают через стек-

лянную трубку (адсорбционную колонку), заполненную адсорбентом (рис 19)

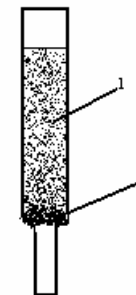


Рис 19. Адсорбционная колонка:  
1 – адсорбент; 2 – стеклянная вата

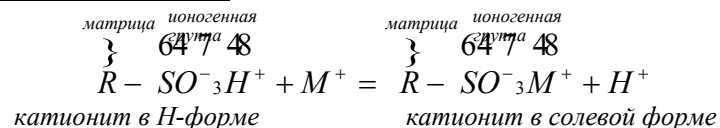
*Ионный обмен* – это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор *обратно* и *стехиометрически* обмениваются одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами.

В качестве сорбентов используют ионообменники – иониты, представляющие собой обычно нерастворимые в воде твердые фазы. Иониты состоят из матриц, в которых распределены ионогенные группы, включающие фиксированные, прочно связанные в матрице ионы, и менее прочно связанные противоions (т.е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и к переходу в раствор. Эти противоions могут обмениваться с одноименными (катионы – с катионами, анионы – с анионами) ионами раствора.

Иониты, обменивающиеся с катионами раствора, называются *катионитами* (*катионообменниками*), иониты, обменивающиеся с анионами раствора, – *анионитами* (*анионообменниками*). Известны также *амфотерные* иониты (*амфолиты*), способные обмениваться с раствором, как катионами, так и анионами.

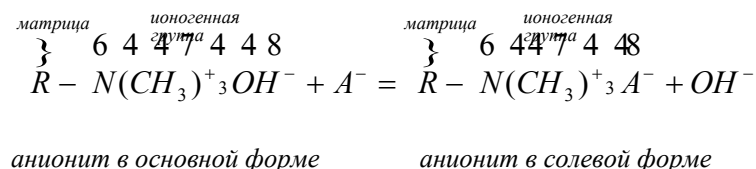
Реакции ионного обмена можно схематически проиллюстрировать:

### Катионный обмен.



В рассматриваемом случае катионит в Н-форме (в Н<sup>+</sup>-форме, в кислой форме) состоит из матрицы R (основы органического полимера – полимерной смолы) и ионогенной группы – SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup>. Отрицательно заряженные группы –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> прочно связаны ковалентной связью с матрицей и в условиях ионного обмена отщепляться не могут. Напротив, противоионы – положительно заряженные катионы водорода H<sup>+</sup> – могут отщепляться от исходной ионогенной группы. Их замещают катионы металла M<sup>+</sup>, которые переходят из раствора в фазу сорбента и удерживаются в ионогенной группе –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>.

### Анионный обмен:



Анионный обмен происходит аналогично.

Кроме ионитов, обладающих кислотно – основными свойствами, известны также сорбенты, проявляющие окислительно – восстановительные и комплексообразующие свойства.

Из известных методов анализа в ионообменной хроматографии применяют:

1. *Фронтальный метод:* Если раствор, имеющий смесь, непрерывно вводят в хроматографическую колонку, то в чистом виде можно выделить только одно, наиболее слабо сорбирующее вещество. Все остальные выйдут из колонки в виде смеси.

2. *Элюэнтный режим:* Пробу вводят в поток подвижной фазы (элюэнта). Состав подвижной фазы до и после ввода остается неизменным. В процессе движения по колонке компоненты

смеси разделяются на элюатные зоны, поочередно выходящие из колонки.

3. *Вытеснительный метод:* После введения пробы и предварительного разделения слабоактивным элюэнтном состав элюэнта меняется так, что он взаимодействует с неподвижной фазой сильнее каждого из компонентов анализируемой смеси. Вследствие этого новый элюэнт вытесняет компоненты, которые выходят из колонки в порядке возрастания взаимодействия с неподвижной фазой. В этом методе зоны отдельных компонентов смешаны.

### *IV.2.1. Иониты*

Иониты, применяемые в ионообменной хроматографии, могут быть неорганическими или органическими, природными или синтетическими. Наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы.

Предложено значительное число различных ионообменных смол для их использования в качестве ионообменников. В качестве примеров в таблице кратко охарактеризованы некоторые типы ионообменных смол.

Таблица 4.1

Некоторые типы ионообменных смол				
Тип сорбента	Ионогенная группа	Подвижные ионы	Интервал pH обмена	Марка сорбента
Сильнокислый катионит	-SO <sub>3</sub> H	H <sup>+</sup>	0 ... 14	КУ-1, КУ-2, СДВ, Дауэкс-50
Среднекислый катионит	-PO(OH) <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	4 ... 14	КФ
Слабокислый катионит	-COOH, -OH	H <sup>+</sup>	7 ... 14	КБ-2, КБ-4
Сильноосновной анионит	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	0 ... 14	АВ-17, ВА-18
Слабоосновной анионит	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	0 ... 7	АН-23, АН-2Ф

\*КУ – катионит универсальный, СДВ – стиролдивинил-бензол, КФ – катионит фосфорнокислый, КБ – катионит буферный, АВ – анионит высокоосновной, АН – анионит низкоосновной.

Сорбенты на основе ионообменных смол обладают высокой способностью к ионному обмену, химической стойкостью, большой механической прочностью.

Процесс ионного обмена *обратим*. При обработке раствором HCl катионообменник восстанавливается, отдавая в раствор катионы и присоединяя протоны. При этом происходит переход катионообменника в исходную рабочую форму. Аналогично анионообменник при обработке раствором NaOH превращается в основную форму, готовую к работе.

**Обменная емкость ионитов** – характеризует способность ионитов к ионному обмену. Она определяется числом молей обмениваемых ионов, приходящихся на 1г сухого ионита или на 1мл (1см<sup>3</sup>) набухшего ионита. Объемная емкость зависит от природы и числа ионообменных групп в ионите, их способности к ионизации, температуры и других факторов.

#### IV.2.2 Ионообменное равновесие

Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен. Состояние равновесия, к которому стремится система, называют ионообменным равновесием

$\bar{A} + B = A + \bar{B}$  ; где А, В – ионы в растворе;  $\bar{A}$  ,  $\bar{B}$  - ионы в фазе ионообменника.

Тогда константа ионного обмена будет равна:

$$K_{A,B} = \frac{[\bar{B}] \cdot [A]}{[\bar{A}] \cdot [B]}$$

где все концентрации катионов – равновесные и выражаются в моль/литр.

Если  $K_{A,B} = 1$ , то сродство катионов А и В к иониту одинаково: ионный обмен практически не происходит.

Если  $K_{A,B} > 1$ , то равновесие ионного обмена смещено вправо: происходит обмен ионов В на ионы А.

Если  $K_{A,B} < 1$ , то равновесие ионного обмена смещено влево.

Ионообменное равновесие характеризуется *фактором (коэффициентом) разделения  $\alpha$*  или *коэффициентом селективности* и отражает суммарный результат всех взаимодействий в фазе раствора и фазе ионообменника, а также характеризует относительную способность ионообменника извлекать один из двух ионов из данного раствора, количественно выражается формулой:

$$\alpha_{B/A} = \frac{[\bar{B}] \cdot [A]}{[\bar{A}] \cdot [B]}$$

Величина  $\alpha_{B/A}$  называется фактором распределения двух ионов В и А, разделяемых в одних и тех же условиях с помощью одного и того же ионита с противоионом А.

Если  $\alpha_{B/A}=1$ , то разделение ионов не осуществляется.

**Коэффициент распределения D** - характеризует количественно способность ионита к обмену и сорбции ионов и определяется формулой:

$$D = \frac{g_1}{g_2} \quad (48)$$

где  $g_1 = n_1/m$  ;  $g_2 = n_2/V$  ;  $n_1$  – количество ионов, сорбированное ионитом массой m (в пересчете на сухой ионит, в г) из раствора объемом V(мл), содержащего при равновесии количество  $n_2$  тех же ионов.

#### IV .2.3.. Определение $Na_2HPO_4$ и $NaCl$ в их смеси

##### Приборы и реактивы:

Хроматографическая колонка, содержащая 10г катионообменника в Н-форме;

Потенциометр с хлорсеребряным и стеклянным электродами;

Магнитная мешалка;

Бюретка вместимостью 25мл.;

Мерная колба вместимостью 100мл.;

Гидроксид натрия 0,1М раствор;

Анализируемый раствор: смесь растворов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (1,5 - 2,5 мг/мл) и  $\text{NaCl}$  (4,0 – 6,0 мг/мл).

**Выполнение работы:** Определение основано на проведении реакции ионного обмена на катионообменнике в Н-форме, и последующем раздельном потенциометрическом титровании смеси выделившихся кислот.

1. *Переведение катионообменника в Н-форму:* Для этого через колонку пропускают 200мл 2М раствора  $\text{HCl}$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) со скоростью 1 -2 капли/сек. Затем катионообменник отмывают от кислоты 200 – 250 мл дистиллированной воды (скорость пропускания 2 – 3 капли/с). Периодически проверяя раствор, вытекающий из колонки, на pH среды с помощью индикатора метилового оранжевого. Промывание проводят до получения желтой окраски метилового оранжевого. Над слоем катионита всё время должна находиться жидкость.

2. *Проведение ионного обмена.* В мерную колбу вместимостью 100мл помещают анализируемый раствор, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Пипеткой отбирают 10мл раствора и пропускают через колонку с катионообменником со скоростью 1 капля/с. Затем промывают колонку 60 -100мл дистиллированной воды порциями по 10 – 15мл, проверяя полноту отмывания кислот по индикатору метилового оранжевому. Раствор, вытекающий из колонки с момента пропускания 10мл анализируемой смеси и до полного вымывания из нее смеси кислот (желтая окраска метилового оранжевого), собирают в стакан вместимостью 150мл.

3. *Потенциометрическое титрование.* В стакан с полученным элюатом, опускают электроды и приступают к титрованию.

По данным титрования строят график  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ . На кривой титрования наблюдается два скачка. Первый скачок ( $V_{\text{NaOH}}$  мл) соответствует нейтрализации суммарного количества  $\text{HCl}$  и первой ступени нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Второй скачок титрования ( $V_{\text{NaOH}}$  мл) соответствует нейтрализации фосфорной кислоты по второй ступени ионизации.

Содержание солей в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (2V_1 - V_2)_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaCl}} \cdot \frac{V_k}{V_n}}{1000}$$

$$g_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot 2(V_2 - V_1)_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \cdot \frac{V_k}{V_n}}{1000}$$

#### IV.2.4.. Концентрирование ионов $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+}$

##### Приборы и реактивы:

Хроматографическая колонка, содержащая 10г катионообменника в Н-форме;

Фотоэлектроколориметр.;

Электрическая плитка;

Мерные колбы вместимостью 50, 100 и 250мл;

Конические колбы вместимостью 50мл.;

Сульфат марганца, раствор, содержащий  $\text{Mn}^{2+}$  0.02мг/мл;

Сульфат меди, раствор, содержащий  $\text{Cu}^{2+}$  2мг/мл;

Серная кислота, 1М раствор;

Раствор аммиака, концентрированный;

Персульфат калия, ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), сухая соль;

Реагент-катализатор: раствор, содержащий 40мл дистиллированной воды, 7г сульфат ртути(II), 40мл концентрированной азотной кислоты, 20мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты, 0,004г нитрата серебра.;

Анализируемый раствор: содержащий  $\text{Mn}^{2+}$  0.002 мг/мл и  $\text{Cu}^{2+}$  0,06 мг/мл.

**Выполнение работы:** С целью концентрирования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из очень разбавленных растворов исходный раствор пропускают через сильноокислый ионообменник КУ-2 в Н-форме. При последующем промывании колонки малым объемом раствора серной кислоты ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  десорбируются из катионообменника. В вытекающем из колонки растворе достигается повышение концентрации меди и марганца по сравнению с их содержанием в исходном растворе.



1. Анализируемый раствор (1л), содержащий микропримеси ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , наливают в делительную воронку и пропускают через колонку с катионообменником КУ - 2 в Н-форме со скоростью 2 капли/с: Для десорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пропускают через колонку 250 мл 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , собирая вытекающий из колонки раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл до метки.

2. *Определение марганца в концентрате.* Определение марганца фотометрическим методом.

Для построения градуировочного графика в 5 конических колб вместимостью 50 мл вносят 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфата марганца, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют по 2,5 мл реагента-катализатора и приблизительно по 0,5г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Смесь нагревают на закрытой электроплитке и кипятят не более 2мин!. При этом марганец II окисляется до марганца VII (раствор с фиолетовой окраской). Раствор охлаждают, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50мл, доводят до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 10мм с зеленым светофильтром, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Строят график зависимости  $D = f(C_{\text{Mn}^{2+}}, \text{мг})$

Из мерной колбы, содержащей раствор концентрата, отбирают в конические колбы аликвотные части раствора (10 или 25мл). Вносят в колбы реагенты в тех же количествах и в той же последовательности, как указано при построении градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность раствора. Пользуясь графиком, находят содержание марганца в исследуемом растворе.

3. *Определение меди в концентрате.* В мерные колбы вместимостью 50мл отбирают 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфата меди(II), приливают в каждую колбу 10мл концентрированного раствора аммиака, доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность растворов с красным светофильтром в кювете с толщиной слоя 10мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости  $D = f(C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{мг})$ .

Для определения меди в исследуемом растворе в мерную колбу вместимостью 50мл вводят 25мл анализируемого раствора концентрата, добавляют 10мл концентрированного раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность раствора. Пользуясь графиком, определяют содержание меди в концентрате.

#### IV.3. Тонкослойная хроматография

Н.А.Измайлов и М.С.Шрайбер в 1938г разработали новый вид хроматографии, названный тонкослойной хроматографией. Ими были разделены алкалоиды, экстрагированные из лекарственных растений на оксиде алюминия, нанесенном на стекло.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – вид хроматографии, в которой разделение обеспечивается движением подвижной фазы через нанесенный на подложку тонкий слой сорбента. Продвижение элюента по пластине обеспечивается капиллярными силами.

##### IV.3.1. Принципы и основные понятия

На чистую ровную поверхность (пластинку из стекла, металла, пластмассы) наносят тонкий слой сорбента, который закрепляется на поверхности пластинки. На поверхность пластинки осторожно, чтобы не повредить слой сорбента, намечают линию старта и линию финиша растворителя (рис 20).

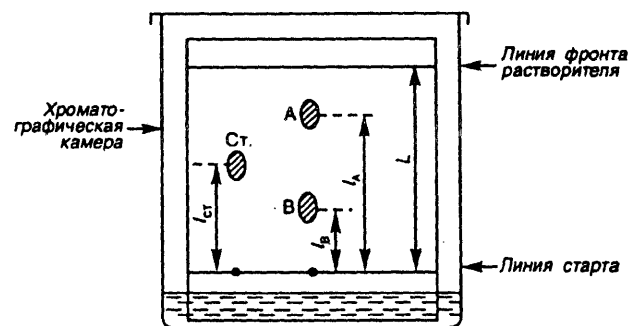


Рис 20. Схема разделения компонентов А и В методом ТСХ

На линию старта наносят (микрошприцем) пробу, содержащую смесь разделяемых веществ (А и В) в подходящем растворителе. Дают возможность испариться растворителю. После чего пластинку погружают в хроматографическую камеру, содержащую жидкую фазу ПФ, представляющую собой специально подобранный для данного случая растворитель или смесь растворителей. Под действием капиллярных сил ПФ самопроизвольно перемещается вдоль НФ от старта линии до линии фронта (финиша) растворителя, увлекая с собой компоненты А и В пробы, которые перемещаются с различной скоростью. После достижения за время  $t$  подвижной фазой линии фронта (финиша) растворителя, хроматографирование прерывают. Пластинку извлекают из камеры, высушивают на воздухе и определяют положение пятен В и А на поверхности пластинки. В рассматриваемом случае пятно компонента А переместилось от линии старта на расстояние  $l_A$ , пятно компонента В – на расстояние  $l_B$ , а растворитель прошел расстояние  $L$ .

Для характеристики разделяемых компонентов в системе вводят коэффициент подвижности  $D$  (распределения):

$$D = \frac{V_i}{V_E} = \frac{l_i}{L}$$

где  $V_i = l_i/t$  и  $V_E = L/t$  - соответственно скорости перемещения  $i$ -го компонента и растворителя  $E$ ;  $l_i$  и  $L$  - путь, пройденный  $i$ -м компонентом и растворителем соответственно;  $t$  - время, необходимое для перемещения растворителя от линии старта до линии финиша растворителя. Расстояния  $l_i$  отсчитывают от линии старта до центра пятна, соответствующего компонента.

Для более надежной идентификации разделяемых компонентов используют «свидетели» - эталонные вещества, наличие которых предполагается в анализируемой пробе.

Для характеристики разделения двух компонентов А и В вводят степень (критерий) разделения  $R_s$ ;

$$R_s = \frac{\Delta l}{[a(A)/2 + a(B)/2]} = \frac{2\Delta l}{[a(A) + a(B)]}$$

где  $\Delta l$  - расстояние между центрами пятен компонентов А и В;  $a(A)$  и  $a(B)$  - соответственно диаметры пятен А и В на хроматограмме (рис 21).

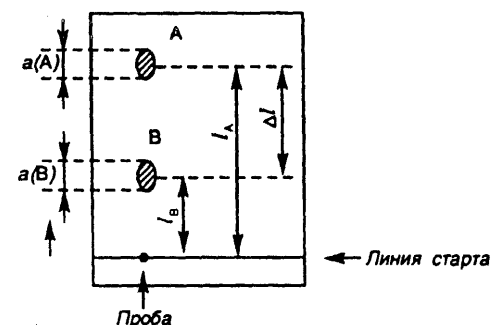


Рис 21. Определение степени разделения  $R_s$  компонентов А и В

Чем больше  $R_s$ , тем четче разделяются пятна компонентов А и В на хроматограмме. Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах  $R_s = 0 - 1$ . Оптимальное значение составляет 0,3 - 0,7. Условия хроматографирования подбирают так, чтобы величина  $R_s$  отличалась от нуля и единицы.

Для оценки селективности разделения двух компонентов А и В используют коэффициент разделения  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{l_B}{l_A}$$

Если  $\alpha = 1$ , то компоненты А и В не разделяются.

#### IV.3.2. Материалы применяемые в методе ТСХ

**Сорбенты.** Важнейшей характеристикой сорбента является его активность, т.е. способность сорбировать (удерживать) компоненты разделенной смеси.

В качестве сорбентов чаще всего применяют диоксид кремния - силикагель  $\text{SiO}_2$  и оксид алюминия -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также другие материалы (активированный уголь, сахароза, карбонат кальция, тальк и др.).

*Растворители.* Выбор растворителя определяется природой сорбента и свойствами анализируемых катионов.

Таблица 4.2.

Катион	Подвижная фаза, (%)	Проявитель	R <sub>s</sub>
Hg(I)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 3 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,13
Ag(I)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 3 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,11
Pb(II)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 3 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,05
Ag(I)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 2,1 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,14
Hg(I)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 2,1 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,12
Pb(II)	н-Бутанол – вода (85:15); pH 2,1 (CH <sub>3</sub> COOH)	Водный раствор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,10
Hg(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	H <sub>2</sub> S	0,97
Cd(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	H <sub>2</sub> S	0,93
Cu(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	H <sub>2</sub> S	0,93
Sn(II)	н-Бутанол – 2М HNO <sub>3</sub> – ацетил-ацетон (49.5:49,5:1)	H <sub>2</sub> S	0,94
As(III)	н-Бутанол – 2М HNO <sub>3</sub> – ацетил-ацетон (49.5:49,5:1)	H <sub>2</sub> S	0,74
Zn(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	Дитизон	0,93
Fe(III)	Этанол – 5М HCl (90:10)	Самоидентификация	0,80

Co(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	1-Нитрозо-2нафтол	0,33
Ni(II)	Этанол – 5М HCl (90:10)	Диметилгли оксим	0,33
Ca(II)	Изопропанол – вода 1М HCl (40:20:20)	Ализарин	0,73
Sr(II)	Изопропанол – вода 1М HCl (40:20:20)	Родизонат калия	0,66
Ba(II)	Изопропанол – вода 1М HCl (40:20:20)	Родизонат калия	0,55

#### IV.3.3. Техника эксперимента

1. *Нанесение пробы.* Анализируемую жидкость наносят на линию старта, находящегося на расстоянии 2см от нижнего края пластинки, с помощью капилляра или микрошприцем, осторожно касаясь слоя сорбента (диаметр пятна от 1 до 2 мм). Расстояние между пробами (пятнами) не должно превышать 2см.

2. *Развитие хроматограммы.* В зависимости от направления движения ПФ различают:

а) Восходящую хроматографию - подвижную фазу наливают на дно камеры, пластинка ставится вертикально.

б) Нисходящую хроматографию - ПФ подается сверху и перемещается вниз вдоль слоя сорбента пластинки.

в) Горизонтальную хроматографию - пластинка помещается горизонтально.

#### IV.3.4 Разделение и обнаружение катионов Hg(II), Cd(II), Bi(III), Pb(II), Cu(II) методом ТСХ

##### Приборы и реактивы:

Разделительная камера;

Пластика с тонким слоем (силуфол);

Подвижная фаза: 100мл н-бутанола, 20мл 1,5М HCl и ,05 мл ацетилацетона;

Анализируемая смесь катионов

### Ход работы:

1. *Нанесение образца на пластинку.* На пластинку с готовым слоем сорбента (силуфол) острой иглой проводят стартовую линию на расстоянии 2 см от нижнего края. На стартовую линию наносят тонким капилляром (2 мкл) пробу исследуемого раствора и пробы индивидуальных компонентов, входящих в состав смеси. Расстояние между каплями должно быть не менее 1 см. Для надежности идентификации капли подсушивают.

2. *Получение хроматограммы.* Пластинку вертикально помещают в камеру для хроматографирования. Нижний край ее погружают в растворитель не более, чем на 5 мм. Хроматографирование продолжают 1,5 – 2 часа. После этого пластинку высушивают и отмечают линию фронта.

3. *Обнаружение катионов.* Для обнаружения хроматограмму вначале опрыскивают 2%-ным раствором КJ, высушивают, держат над парами концентрированного аммиака, затем обрабатывают 10%-ным  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Появление характерной окраски пятен подтверждает наличие катионов в исследуемой смеси.

Таблица 4.3.

Катион	Проявитель	Окраска пятна
Hg(II)	KJ	Красная
Hg(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Коричнево-черная
Bi(III)	KJ	Желто-коричневая
Bi(III)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Коричнево-черная
Cd(II)	KJ	Бесцветная
Cd(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Желтая
Pb(II)	KJ	Желтая
Pb(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Коричневая
Cu(II)	KJ	Коричневая
Cu(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Темно-коричневая

### IV.3.5. Разделение смесей красителей методом ТСХ

#### Приборы и реактивы:

Красители, 0,1 – 100 мкг/мл;

Растворитель: тетрахлорид углерода – хлороформ (1:5);

Силуфол;

Хроматографическая камера с крышкой;

Капилляры.

#### Выполнение работы:

Красители – азобензол, судан красный, бриллиантовый зеленый (свидетели) и раствор, содержащий неизвестные красители, наносят на линию старта на расстояние 1,5 – 2,0 см от края пластинки осторожным прикосновением капилляра. Линия старта осторожно отмечается карандашом. Затем пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом  $15^\circ - 20^\circ$  в растворитель. Линия старта не должна погружаться в растворитель.

Разделение заканчивается, когда растворитель не доходит на 1 – 2 см до верхнего края пластинки. Затем пластинку вынимают, сушат на воздухе и измеряют расстояние от линии старта до центра пятна. Вычисляют  $R_s$  и делают вывод о качественном составе хроматографируемой смеси.

### IV.4. Бумажная хроматография

По механизму разделения хроматография на бумаге является распределительной. Метод основан на различии в коэффициентах распределения между двумя несмешивающимися фазами. Неподвижной фазой является специальная хроматографическая бумага, которая служит носителем. Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги, главным образом благодаря капиллярным силам. Для количественной оценки подвижности вещества в хроматографической системе используют параметр *степень (критерий) разделения*  $R_s$ . Значение  $R_s$  определяют, как и в тонкослойной хроматографии. На подвижность вещества в условиях хроматографии на бумаге влияет не только коэффициент распределения, но и взаимодействие их с волокнами, условие проведения эксперимента и характеристика бумаги. Методика хроматографирования на бумаге аналогична методике проведения тонкослойной хроматографии. Для получения хроматограммы лист бумаги после нанесения пробы помещают в сосуд с элюентом. Растворитель вследствие капиллярных сил продвигается по бумаге, разделяя пробу на компоненты.

#### IV.4.1. Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии

##### Приборы и реактивы:

Разделительная камера или цилиндр с притертой крышкой;  
Хроматографическая бумага;

Подвижная фаза: система растворителей (8% конц. HCl – 5% вода – 87% ацетон);

Анализируемая смесь катионов:

1. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
2. Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II);
3. Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II);
4. Al(III), Mn(II), Pb(II), Bi(III);
5. Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
6. Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II);
7. Al(III), Mn(II), Co(II), Bi(III);
8. Cr(III), Al(III), Cu(II), Bi(III).

9. Реагенты – проявители.

##### Ход работы:

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать *степень (критерий) разделения*  $R_s$ , величины которых приведены в таблице 4.4:

Таблица 4.4.

катионы	степень разделения $R_s$
Cr(III)	0.023
Ni(II)	0.13
Al(III)	0.15
Mn(II)	0.25
Co(II)	0.54
Pb(II)	0.70
Cu(II)	0.7
Zn(II)	0.94
Cd(II)	1.0
Bi(III)	1.0
Fe(III)	1.0

1. *Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги:* На расстоянии 2 см от нижнего края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше её размер, тем более четкой будет хроматограмма) с диаметром 2 – 3 мм. Каплю высушивают и эту операцию проводят 2 – 3 раза.

2. *Получение хроматограммы.* Полоску хроматографической бумаги опускают в цилиндр так, чтобы ее нижний конец был погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. Время хроматографирования 1,5 – 2 часа. Процесс прекращается после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого полоску вынимают, высушивают. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L. Затем по табличным данным  $R_s$  и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны, каждого катиона из заданной системы.

3. *Обнаружение катионов.* Большинство катионов образует невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов- проявителей.

Таблица 4.5

Катионы	Реагенты	Цвет зон
Cr(III)	2М раствор NaOH, 3%-ный раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , бензидин	синий
Ni(II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	красный
Al(III)	Ализарин, пары аммиака	розовый
Mn(II)	Бензидин, 2М раствор NaOH	синий
Co(II)	Тиоцианат калия, насыщенный раствор	синий
Pb(II)	Иодид калия	желтый
Cu(II)	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красный
Zn(II)	Дитизон в CCl <sub>4</sub>	красный
Cd(II)	Сульфид натрия	желтый
Bi(III)	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	оранжевый
Fe(III)	Гексацианоферрат (II) калия	синий

Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаться только к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов марганца, кобальта и хрома необходимо соблюдать следующие условия.

*Обнаружение Mn(II).* Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2М раствором NaOH, или  $H_2O_2$ , затем действуют каплей раствора бензидина, пятно синее.

*Обнаружение Co(II).* При выполнении реакции на кобальт рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата калия. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определяемый участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора  $NH_4NCS$  и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

*Обнаружение Cr(III).* Готовят в пробирке окислительную смесь: к капле 2М NaOH прибавляют 3%-ного раствора  $H_2O_2$ . Каплю смеси наносят на участок хроматограммы, соответствующей зоне хрома, и прибавляют каплю раствора бензидина. В присутствии хрома пятно синее.

#### Вопросы по самоконтролю:

1. Нарисуйте общий вид хроматограммы в газовой хроматографии. Какую информацию можно получить из нее для качественного и количественного анализа?
2. Как можно измерить площадь пика на хроматограмме? Какой зависимостью связана площадь пика с концентрацией вещества?
3. Как определить  $R_s$  в методах бумажной хроматографии и тонкослойной хроматографии? От чего зависит величина  $R_s$  и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
4. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ и ТСХ?
5. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку; а) в жидкост-

ной хроматографии; б) газовой хроматографии; в) бумажной хроматографии?

6. Как подготовить ионообменную смолу к работе?
7. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки? Как её повысить?
8. Как оценивают эффективность разделения в хроматографии?
9. Объясните, почему при больших объемах элюирования хроматографические пики получаются низкими и широкими?
10. Найдите длину хроматографической колонки, если  $H = 0,1$  мм, а  $n = 10000$ .
11. В каких случаях можно добиться удовлетворительного разделения двух веществ, если  $\alpha \leq 1,1$  или  $\alpha \geq 5$ ?
12. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
13. При анализе смеси из трех компонентов методом газовой хроматографии два оператора независимо друг от друга получили хроматограммы. Как подтвердить наличие одинаковых компонентов в смесях по полученным хроматограммам? Как оформляют хроматограммы и какие данные должны быть в подписях к ним?
14. Сравните роль подвижных фаз в газожидкостной и жидкостной хроматографии.
15. Какова роль полярности подвижной фазы при разделении органических соединений, например при разделении изомеров бензола?
16. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
17. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
18. Предложите условие хроматографического разделения смесей: 1) аминокислот; 2)  $Al(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ; 3)  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  методом ионообменной и ионной хроматографии.

### Список рекомендуемой литературы

1. *Ю.А.Золотов*. Основы аналитической химии. Практическое руководство. – М. Высшая школа 2001г.
2. *В.П.Васильев, Р.П.Морозов, Л.А.Кочергина*. Практикум по аналитической химии. – М. Химия 2000г.
3. *Ю.Я.Харитонов*. Аналитическая химия. Аналитика. Т.1 и 2. – М. Высшая школа 2001г.
4. *Ю.А.Золотов*. Основы аналитической химии. Т.1 и 2. – М. Высшая школа 2002г.
5. *А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий*. Аналитическая химия. Т. 1 и 2. – М. Химия 1990г.
6. *У.Кунце, Г.Швед*. Основы качественного и количественного анализа. (Перевод с немецкого А.В.Гармаша). – М. Мир 1997г.

*Борис Бодмаевич ТАНГАНОВ*  
*Наталья Владимировна СЯЧИНОВА*  
*Мария Васильевна СЛАВГОРОДСКАЯ*

### МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ (экстракция и хроматография)

Редактор *Е.В. Белоплотова*

Ключевые слова: разделение, выделение, экстракция, хроматография, катионит, ионит, ионообменник.

Подписано в печать 24.12.2004 г. Формат 60×84 1/16.  
Усл. п. л. 6,04, уч. – изд. л. 5,8. Печать операт., бум. Писч.  
Тираж 100 экз. Заказ №217  
Издательство ВСГТУ, г. Улан – Удэ, ул. Ключевская, 40,в.