

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Е.В. САЛЬНИКОВА, М.Л. МУРСАЛИМОВА, А.В. СТЯПКОВ

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальностям 011000, 271400, 270300, 270500, 271200, 271100, 270900.

Оренбург 2005

УДК 543.05 (075.8)

ББК 24.4 я73

С 16

Рецензент

кандидат технических наук Т.Ф. Тарасова

С 16 Сальникова, Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В.
Методы концентрирования и разделения микроэлементов
[Текст]: учебное пособие/ Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова, А.В.
Стряпков А.В. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.

В пособии рассмотрены основные методы концентрирования микроэлементов из природных вод, растительных материалов, почв. Описаны методики концентрирования и разделения микроэлементов из природного сырья. Специальная глава посвящена метрологическим характеристикам применяемых методов анализа.

Учебное пособие предназначено для преподавания дисциплины “Методы концентрирования микроэлементов” студентам специальностей 011000, 271400, 270300, 270500, 271200, 271100, 270900.

ББК 24.4 я73

С 1707000000

© Сальникова Е.В.,
Мурсалимова М.Л.,
Стряпков А.В., 2005
© ГОУ ОГУ, 2005

Введение

Успешное решение проблемы охраны биосферы, снижение отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды и многие другие глобальные проблемы непосредственно связаны с разработкой эффективных методов анализа. Постоянно ощущается необходимость в простых по выполнению, точных, чувствительных методиках, которые позволяли бы определять компонент в сложной по составу смеси. Для решения этой проблемы используют методы концентрирования, которые позволили в значительной степени устранить сложные ситуации. Более того, в некоторых случаях концентрирование расширило пределы применимости инструментальных методов (атомно-абсорбционной спектроскопии, хроматографии, спектрофотометрии, вольтамперометрии).

В настоящее время установлено, что в химических, физических и биологических системах огромную роль играют очень небольшие количества элементов, обычно называемых «микроэлементами» или «примесями». Примеси могут быть вредными, от которых избавляются, либо наоборот, полезными, и их специально добавляют.

Микроэлементы играют огромную роль в процессах жизнедеятельности человека и животных. Некоторые положительно влияют на рост и размножение клеток, на иммунобиологическую активность организма и продолжительность жизни. Эти свойства микроэлементов успешно используются в растениеводстве и животноводстве. Достигнуты положительные результаты в повышении урожайности культур и плодовитости животных. Некоторые микроэлементы являются губительными для человека. Содержание полония Po^{210} в воздухе, воде или земле в количестве более 10^{-9} % оказывает сильнейшее физиологическое действие на человека, вызывая онкологические и лучевые болезни.

Твердофазные химические реакции, а также реакции в жидкой и газообразной фазе могут в сильной степени зависеть от наличия следов примесей. Так, примеси могут тормозить цепные реакции и ускорять фотохимические.

В производстве полупроводников (как элементарных – германия, кремния, так и сложных – арсенида галлия, антимонида индия, селенида свинца и др.) и полупроводниковых приборов (диодов и транзисторов) необходимо учитывать важнейшую зависимость их электрических, оптических и других свойств от присутствия следов элементов.

Примеси оказывают также большое влияние на механические свойства металлов, магнитные явления в ферромагнитных материалах и явления сверхпроводимости. В металлах для изготовления жаропрочных сплавов допускается не более 10^{-5} % некоторых примесей.

В атомной и полупроводниковой промышленности требуются вещества с содержанием примесей не более 10^{-6} - 10^{-10} %. Так, в уране, поступающем в атомные реакторы в качестве топлива, примесь бора не должна превышать

10^{-6} %, т.е. 0,01 г бора на тонну урана. Поэтому все материалы, используемые в реакторостроении (уран, торий, бериллий и др.), требуют специальной очистки.

В большинстве современных производств, биохимической, атомной, полупроводниковой, металлургической промышленности используются специфические аналитические приёмы количественного извлечения, концентрирования, разделения и очистки веществ.

Обширные экспериментальные результаты последних лет по методам концентрирования и разделения обобщены и представлены в монографиях Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Москвина Л.Н., Царициной Л.Г., Мицуике А. [1-4], других авторов [5-7]. Как следует из этих работ, и для разделения и для концентрирования обычно используют одни и те же методы. Наиболее распространёнными из них являются:

1 Экстракция (включая экстракционную хроматографию).

2 Сорбционные методы (сорбция, ионообменная и хелатная хроматография).

3 Осаждение и соосаждение.

4 Электрохимические методы.

5 Мембранные методы.

6 Физические и физико-химические методы.

7 Флотация.

Общие указания к практическим работам по концентрированию и определению микроэлементов. Концентрирование и последующее определение микроэлементов должны проводиться в условиях, по возможности исключающих попадание в анализируемый раствор определяемых элементов из воды, реактивов, посуды, атмосферы и т.д. Работая с небольшими концентрациями анализируемых веществ, необходимо учитывать также опасность потерь определяемых элементов. Поэтому ниже приведены сведения о наиболее важных моментах анализа с точки зрения загрязнений и потерь.

Отбор пробы. Если анализируется неоднородное вещество (почва, растительные материалы), то правильность результатов анализа зависит, прежде всего, от правильности отбора средней пробы и её измельчения. Правила отбора проб, включающие способ отбора, вид пробоотборника, глубину его погружения, размер пробы, число точек отбора и другие детали, для каждого типа анализируемого материала устанавливают государственные стандарты, ТУ (технические условия) и специальные инструкции. Материал ступки при подготовке пробы не должен содержать определяемые элементы.

Пробы воды для определения микрокомпонентов отбирают в стеклянные бутылки из бесцветного стекла, которое содержит минимальные примеси микрокомпонентов. Однако при хранении проб воды в таких бутылках процессы выщелачивания из стекла и адсорбционные процессы полностью не устраняются. Сорбция и десорбция многих микрокомпонентов замедляется при подкислении пробы. Для укупорки пробы, предназначенной для определения микрокомпонентов, лучше всего применять полиэтиленовые пробки, так как резиновые могут содержать цинк, сурьму и другие элементы, способные переходить в раствор. В случае необходимости можно использовать резиновые и корковые пробки, но с подкладкой из полиэтиленовой плёнки.

Посуда. Если возможно, надо пользоваться посудой не из стекла, а из полиэтилена, фторопласта и других химически инертных материалов. Максимальная температура, при которой можно использовать полиэтилен 70 – 100 °С, фторопласт – до 300 °С.

Вопросам подготовки посуды к анализу следует уделять особое внимание. Нежелательно использовать для мытья стеклянной посуды применяемую в обычной аналитической практике хромовую смесь, поскольку значительные количества хромат-ионов остаются на поверхности посуды даже после тщательного промывания водой. Стеклянную посуду рекомендуется мыть соляной кислотой х.ч. (пл.1,1) или смесью концентрированных серной и азотной кислот (1:1). Посуду промывают дистиллированной водой, а затем деионизированной водой. Вытирать посуду не следует из-за возможности загрязнения. Для ускорения сушки пользуются очищенным дистилляцией этиловым спиртом. Сохранить стеклянную посуду чистой на открытом воздухе очень трудно, поэтому при хранении посуду рекомендуется закрывать.

1 Экстракционные методы

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция [1].

Экстракция – метод, основанный на распределении растворённого вещества между двумя жидкими несмешивающимися фазами. Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель. Экстракцию принято считать относительно молодым методом. Наиболее мощный толчок развитие экстракции получило только в середине прошлого столетия в связи с работами в области ядерной технологии. Работы в области экстракции микроэлементов проводились, конечно, и ранее. Элементный бром экстрагировали еще в 1825 году. В 60-е годы 19-го века была предложена экстракция роданидов металлов. Этот метод применяется до сих пор. В 20-е годы 20 века Фишер исследовал экстракцию комплексов металлов с дитизоном и выявил зависимость распределения элементов от концентрации реагента, металла и ионов водорода.

Начало количественному описанию экстракции (с химических позиций) положили Кольтгоф и Сендел, которые вывели в 1941 году уравнение, характеризующее экстракцию хелатов. Ирвинг и Уильямс развили эту теорию. Последующие интенсивные исследования привели к выяснению химизма большинства экстракционных процессов [2]. Современные экстракционные методы достаточно универсальны. Трудно найти типы соединений, которые нельзя было бы экстрагировать. С помощью экстракции можно разделять многокомпонентные системы, причем эффективнее и быстрее, чем это достигается другими методами. Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения в экстракт микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов. Выполнение экстракционного разделения и концентрирования обычно не требует сложного и дорогостоящего оборудования. В лаборатории это чаще всего делительная воронка. С помощью воронки проводят периодическую экстракцию. Водный раствор пробы и органический растворитель тщательно перемешивают встряхиванием вручную или с помощью механического устройства. После разделения фаз нижнюю фазу сливают через кран. Сильное встряхивание нежелательно, так как оно может привести к образованию стойких эмульсий, что затрудняет разделение двух фаз. Если извлечение нужного компонента неполное, экстракцию повторяют, разделив фазы и прибавив к водной фазе новую порцию органического растворителя.

Экстракция - сложный физико-химический процесс. Теория экстракции находится на стыке различных разделов химии: химической термодинамики, теории растворов, химической кинетики, органической химии и координационной химии. Для описания экстракционных процессов необходимо также использовать теорию массопереноса. Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести компонент из водной фазы в органическую. Для этого необходимо подобрать условия образования

подходящих соединений (например, комплексов металлов), в виде которых компонент может находиться в органической фазе.

Основными преимуществами экстракционного метода являются высокая избирательность и чистота разделения, возможность работы как с большими, так и с самыми малыми концентрациями, отсутствие загрязнений продуктов, легкость технологического и аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса, автоматизации и, наконец, высокая производительность. Эти особенности делают экстракционный метод перспективным для применения в различных отраслях промышленности.

Области применения экстракции быстро расширяются. В настоящее время можно назвать аналитическую химию, радиохимию, ядерную технологию, технологию цветных и редких металлов. Кроме того, необходимо отметить большое значение экстракции для препаративных и аналитических целей в научных исследованиях, например при изучении процессов комплексообразования и состояния веществ в растворах. Развитие экстракционных методов достигло такой степени, что в настоящее время можно экстрагировать любой элемент или разделить любую пару элементов путем применения тех или иных экстракционных систем или выбора соответствующих условий экстракции. Для прогнозирования экстракционной способности различных соединений используются достижения термодинамики, координационной химии, теории растворов, органической химии. Поэтому изучение экстракционных систем способствует развитию химии в целом [8-14].

1.1 Условия экстракции вещества

1.1.1 Чтобы ион металла и другие заряженные частицы перешли в органическую фазу, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; комплексы, имеющие заряд, можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов.

1.1.2 Экстракция возможна, если растворимость экстрагирующегося соединения в органическом растворителе выше, чем в воде; чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации, тем выше степень извлечения.

1.1.3 Для того чтобы соединение было хорошо растворимо в органическом растворителе, необходимо обеспечить его гидрофобность, т.е. должны, как правило, отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.) и внешняя органическая часть хелата должна быть достаточно объемистой и могла блокировать гидрофильную часть молекулы.

1.1.4 С увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.

1.1.5 Экстракции способствует «сольватация» молекулами экстрагента. Например, экстракция ионов кадмия, кобальта и других двухзарядных ионов 8 - оксихинолином в хлороформе обеспечивается образованием сольватов состава $\text{Me}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$.

1.1.6 При экстракции ионных ассоциатов важны заряд и размер ионов; экстракция ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже – двух- и особенно трехзарядные.

1.1.7 В равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.

1.2 Основные законы и количественные характеристики

Распределение вещества А в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, можно представить в виде



Изменение энергии Гиббса для гетерогенного равновесия описывается уравнением вида

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_A)_{(O)}}{(a_A)_{(B)}} \quad (1.1)$$

Поскольку в условиях равновесия $\Delta G = 0$, получим

$$\frac{(a_A)_{(O)}}{(a_A)_{(B)}} = e^{-\Delta G^0 / RT} = K_D^0. \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении отношение активностей одной и той же формы растворённого вещества в этих фазах – величина постоянная (закон распределения Нернста). Величину K_D^0 называют *константой распределения*. В реальных условиях, поскольку коэффициенты активности, особенно в органической фазе, редко известны, используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[A]_{(O)}}{[A]_{(B)}}. \quad (1.3)$$

Предельное значение K_D , найденное при ионной силе $I \rightarrow 0$, близко к истинной константе распределения. Если обе фазы – растворы, насыщенные относительно твёрдой фазы, и экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна

$$K_D = \frac{S_{(O)}}{S_{(B)}}, \quad (1.4)$$

где $S_{(O)}$ и $S_{(B)}$ - растворимости вещества в органической и водной фазах.

Значение константы распределения зависит от природы распределяемого вещества и экстрагента, а также от температуры, при которой проводится экстракция, и не зависит от равновесных концентраций экстрагируемого вещества и от объемов фаз.

Для нахождения константы распределения проводят серию опытов по извлечению вещества при разных начальных, значит, и равновесных концентрациях экстрагируемого вещества. При этом необходимо исследовать по возможности более широкий диапазон равновесных концентраций. По полученным экспериментальным данным строят график зависимости $C_{(O)}$ от $C_{(B)}$. Полезными оказываются графики зависимости $\lg C_{(O)}$ от $\lg C_{(B)}$, особенно когда величины $C_{(O)}$ и $C_{(B)}$ различаются на несколько порядков или когда исследуемое вещество в одной из фаз находится в ассоциированном состоянии.

Наиболее часто наблюдаются следующие три типа зависимости $C_{(O)}$ от $C_{(B)}$ (рисунок 1.1).

1) Экстрагируемое вещество в пределах исследованных равновесных концентраций не образует ассоциатов ни в водной, ни в органической фазах. В этих случаях зависимость $C_{(O)}$ от $C_{(B)}$ графически представляет прямую, проходящую через начало координат (рисунок 1.1, прямая 1). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен константе распределения:

$$C_{(O)}/C_{(B)} = K_D = \operatorname{tg} \alpha \quad \text{или} \quad C_{(O)} = K_D \cdot C_{(B)} \quad (1.5)$$

Это уравнение прямой может быть названо уравнением изотермы экстракции. Отношение $C_{(O)}/C_{(B)}$ сохраняется постоянным, равным константе распределения (рисунок 1.2, прямая 1).

2) Экстрагируемое вещество образует ассоциат (димер) в органическом растворителе. В этом случае график зависимости $C_{(O)}$ от $C_{(B)}$ представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной к оси ординат (рисунок 1.1, кривая 2). Ни отдельные значения $C_{(O)}$ и соответствующие значения $C_{(B)}$, ни кривая в целом не дают возможности непосредственно определить константу распределения. Отношение $C_{(O)}/C_{(B)}$ не остается постоянным. Описываемое явление объясняется образованием ассоциатов в органической фазе $nA_{(B)} \leftrightarrow A_{n(O)}$. В таких случаях распределение описывается уравнением Н.А. Шиловой:

$$K'_D = \frac{[A_n]_{(O)}}{[A]_{(B)}^n} = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}^n} \quad (1.6)$$

где K'_D - константа, соответствующая величине $[A_n]_{(O)}$ при условии, что $[A]_{(B)} = 1$ моль/л; n - коэффициент, характеризующий степень ассоциации. Следует иметь ввиду, что константа K'_D не равна константе распределения K_D , такое равенство наблюдается только при $n = 1$. При ассоциации в органической фазе значения $n > 1$. Если ассоциирует только часть молекул растворенного

вещества или если образуется несколько ассоциатов разного состава, то n может быть дробным числом. Ассоциация происходит при относительно больших концентрациях распределяемого вещества. При малых концентрациях ассоциаты не образуются. Поэтому константу распределения K_D находят экстраполяцией зависимости $C_{(O)}/C_{(B)}$ от $C_{(B)}$ к нулевому значению $C_{(B)}$ (рисунок 1.2, кривая 2). Для нахождения величины n , прологарифмируем уравнение Шилова:

$$\lg C_{(O)} = \lg K'_D + n \lg C_{(B)} \quad (1.7)$$

Получим уравнение прямой, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен n . Прямая отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий $\lg K'_D$ (рисунок 1.3). Следовательно K'_D и n – константы в уравнении изотермы экстракции. Связь между K_D и K'_D показана на рисунке 1.2. Если ассоциация протекает в органическом растворителе, $K'_D > K_D$.

3) Экстрагируемое вещество образует ассоциат в водном растворе: $A_{n(B)} \leftrightarrow nA_{(O)}$, следовательно

$$K'_D = \frac{[A]_{(O)}^n}{[A_n]_{(B)}} = \frac{C_{(O)}^n}{C_{(B)}} \quad (1.8)$$

График зависимости $C_{(O)}$ от $C_{(B)}$ представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной к оси абсцисс (рисунок 1.1, кривая 3). Константу распределения K_D находят экстраполяцией зависимости $C_{(O)}/C_{(B)}$ от $C_{(B)}$ к нулевому значению $C_{(B)}$ (рисунок 1.2, кривая 3). В этом случае константа K'_D меньше, чем K_D . Для определения степени ассоциации n прологарифмируем уравнение (1.8) и получим выражение:

$$\lg K'_D = n \lg C_{(O)} - \lg C_{(B)}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) можно представить в иной форме:

$$\lg C_{(O)} = (\lg K'_D)/n + (\lg C_{(B)})/n \quad (1.10)$$

По экспериментальным данным строят график зависимости $\lg C_{(O)}$ от $\lg C_{(B)}$, который позволяет вычислить константы K'_D и n (рисунок 1.3).

Экстрагируемое вещество может находиться в растворе в разных формах.

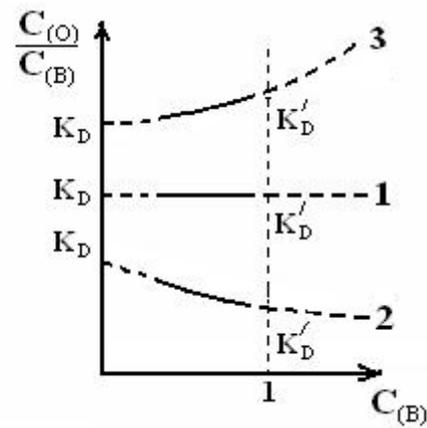
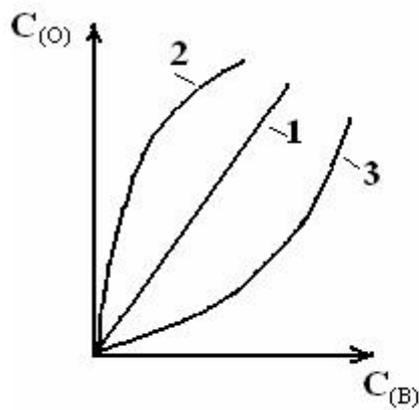


Рисунок 1.1 - Изотермы экстракции Рисунок 1.2 – Зависимость $C_{(O)}/C_{(B)}$ от $C_{(B)}$

- 1) ассоциаты не образуются;
- 2) ассоциаты образуются в органической фазе;
- 3) ассоциаты образуются в водной фазе.

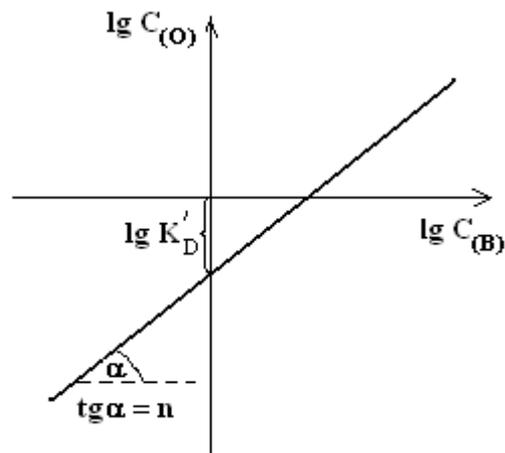


Рисунок 1.3 – Зависимость $\lg C_{(O)}$ от $\lg C_{(B)}$

Практический интерес представляет отношение суммарных концентраций всех веществ в двух фазах, т.е. *коэффициент распределения*.

$$D = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}}. \quad (1.11)$$

Значение коэффициента распределения зависит от условий экстракции, например от pH и концентрации экстрагента, тогда как константа распределения постоянна (при $I = \text{const}$).

Количество вещества в каждой из фаз будет равно

$$Q_{(B)} = C_{(B)}V_{(B)} \quad \text{и} \quad Q_{(O)} = C_{(O)}V_{(O)},$$

где $C_{(B)}$ и $C_{(O)}$ - концентрация в фазах;

$V_{(B)}$ и $V_{(O)}$ – объёмы фаз.

Правильнее и точнее находить концентрацию распределяемого вещества в обеих фазах. Однако хорошие результаты получают и при анализе только одной фазы, если известна начальная концентрация вещества в этой фазе; концентрацию в другой фазе находят путем несложных вычислений:

$$CV_{(B)} = C_{(O)}V_{(O)} + C_{(B)}V_{(B)}, \text{ откуда } C_{(O)} = (C - C_{(B)}) \cdot V_{(B)} / V_{(O)}, \quad (1.12)$$

где C – начальная концентрация вещества в водной фазе.

Коэффициент распределения D связан со степенью извлечения E следующим соотношением:

$$E = \frac{C_{(O)}V_{(O)} \cdot 100}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{D}{D + V_{(B)} / V_{(O)}} \cdot 100. \quad (1.13)$$

Если $V_{(O)} = V_{(B)}$ фазы уравнение (1.13) можно упростить: $E = \frac{D \cdot 100}{D + 1}$.

Отсюда коэффициент распределения будет рассчитываться по формуле:

$$D = \frac{E}{100 - E} \quad (1.14)$$

Коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций вещества в обеих фазах, следовательно, эта величина будет зависеть от условий распределения и не зависеть от объёмов фаз. В отличие от D , степень извлечения E , выражающая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объёмов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объёме водной фазы $V_{(B)}$ извлекается тем полнее, чем больше объём органической фазы $V_{(O)}$.

Для практического разделения двух веществ A и B необходимо, чтобы 99 % вещества A перешло в органическую фазу, а 99 % вещества B осталось в водной фазе. Иначе говоря, чтобы коэффициент разделения составлял ($\alpha_{A/B} \geq 10^2$), а произведение коэффициентов распределения веществ было близким к единице ($D_A D_B \approx 1$). О возможности разделения двух веществ A и B судят при помощи *коэффициента разделения* $\alpha_{A/B}$.

Коэффициент разделения (α) – это отношение коэффициентов распределения двух разделяемых веществ A и B :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (1.15)$$

Благоприятное соотношение коэффициентов распределения веществ встречается редко и однократная экстракция для разделения используется лишь

в некоторых случаях. Путем изменения условий экстракции можно влиять на способность вещества переходить из одной фазы в другую. Например, из подкисленного водного раствора экстрагируются органические кислоты, фенолы, а также неэлектролиты, в то время как основания не экстрагируются. Из подщелоченного водного раствора извлекаются органические основания и неэлектролиты.

Степень извлечения (E) – доля экстрагируемого вещества:

$$E = \frac{m_{орг.} \cdot 100\%}{m_{исх.}}, \quad (1.16)$$

где $m_{орг.}$ – масса исследуемого вещества, экстрагируемого в органическую фазу;

$m_{исх.}$ – масса исследуемого вещества в первоначальном растворе.

Экстракцию можно рассматривать как обычную гетерогенную химическую реакцию. Например, при экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие может быть представлено уравнением (без учета сольватации, хелатообразующий реагент преимущественно находится в органической фазе):



Константа этого равновесия называется константой экстракции K_{ex} и имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}[H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)}[HL]_{(O)}^m}. \quad (1.17)$$

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

$$C_{(B)} = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(O)}}{[M^{m+}]_{(B)}} \text{ и} \\ K_{ex} = D \left[\frac{[H^+]_{(B)}}{[HL]_{(O)}} \right]^m \quad (1.18)$$

Логарифмируя уравнение (1.18), получаем уравнение прямой:

$$\lg D = \lg K_{EX} + m \lg [HL]_{(O)} + mpH. \quad (1.19)$$

При постоянном pH зависимость $\lg D$ от $\lg [HL]_{(O)}$ выражается прямой линией с углом наклона, равным m (рисунок 1.4, а); при постоянной концентрации реагента HL аналогичную зависимость имеем от pH (рисунок 1.4, б).

Описанный прием, известный в литературе как метод сдвига равновесия, или билогарифмический метод, широко используют для определения состава экстрагирующихся соединений в различных экстракционных системах. Экспериментально изучают зависимости D элемента от pH или концентрации реагента при постоянных концентрациях всех других компонентов. Исследуя графические зависимости в билогарифмических координатах, находят тангенсы углов наклона соответствующих прямых, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнениях экстракции. Равновесную концентрацию реагента обычно приравнивают к исходной, поскольку для количественного извлечения металла, как правило, используют большой избыток реагента.

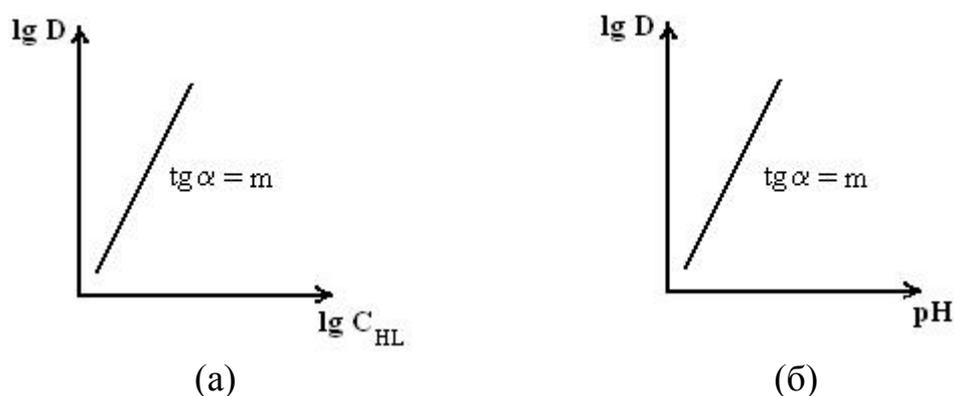
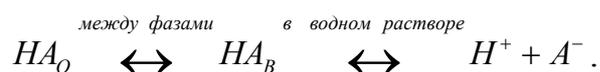


Рисунок 1.4 - Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде комплексного соединения, от концентрации хелатообразующего реагента (а), от равновесного pH водной фазы (б)

Полнота экстракции слабых электролитов, например слабых кислот, в значительной мере зависит от pH водного раствора. Экстракция слабых кислот (HA) описывается уравнением



С увеличением pH равновесие смещается вправо, концентрация неионизированных молекул кислоты в водном растворе уменьшается, значит, уменьшается и концентрация кислоты в органической фазе. При достаточно высоком значении pH практически вся кислота находится в ионизированном состоянии, поэтому в этом случае переход кислоты (точнее образовавшейся соли) в слой органического растворителя практически невозможен. Напротив, с уменьшением pH , возрастает содержание неионизированных молекул кислоты в водном растворе, значит, повышается и количество экстрагированной кислоты.

Коэффициент распределения связан с константой ионизации (K_a) электролита выражением

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a/[H^+]}. \quad (1.20)$$

1.3 Способы осуществления экстракции

Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу. Эффективность однократной экстракции можно характеризовать степенью извлечения, рассчитываемой по формуле (1.13). Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то E можно повысить за счёт увеличения $V_{(O)}$ или прибегая к многократной экстракции.

Часть вещества, оставшаяся в водной фазе после первой экстракции, будет равна

$$(1 - E) = \frac{C_{(B)}V_{(B)}}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{1}{D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1}. \quad (1.21)$$

После любой n -кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе можно рассчитать по формуле:

$$(1 - E) = \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \quad (1.22)$$

Отсюда степень извлечения после n -кратной экстракции равна

$$E = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \right] \quad (1.23)$$

Вычисление числа ступеней экстракции для достижения заданной конечной концентрации экстрагируемого вещества осуществляют по формуле:

$$n = \frac{\lg c_{нач} - \lg c_{кон}}{\lg(V_g + V_{экс}D) - \lg V_g} \quad (1.24)$$

Расчет распределения вещества в зависимости от числа экстракций показывает, что для достижения максимальной степени экстракции число последовательных экстракций может быть не более 5-6 при $D=1$.

Периодическую экстракцию преимущественно проводят в делительной воронке. В делительную воронку вводят водный раствор, содержащий экстрагируемое соединение, и органический растворитель, не смешивающийся с водной фазой. Затем воронку энергично встряхивают для обеспечения хорошего контакта фаз. После встряхивания фазы разделяют.

Непрерывная экстракция – осуществляется при непрерывном и относительном перемещении двух фаз; одна из фаз, обычно водная, остаётся неподвижной.

Противоточная экстракция. Последовательность операций в противоточном распределении заключается в том, что верхняя, как правило, органическая фаза переносится последовательно через серию экстракционных трубок и в каждой из них контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. Таким образом, на каждой стадии происходит распределение веществ между свежими порциями обеих фаз. Процесс установления равновесия и переноса повторяют n раз.

Противоточную экстракцию применяют для разделения сложных смесей, а также для выделения малых количеств компонентов из больших объёмов исходного материала. Например, с помощью прибора, состоящего из 40 трубок, был выделен протоген из 4 т говяжьей и свиной печени. Есть и другие способы осуществления противоточной экстракции.

1.4 Экстрагенты и разбавители

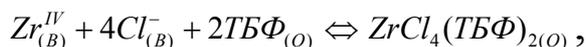
Экстракционные процессы по типу используемого экстрагента можно разделить на три группы:

1) экстракция кислотными (катионообменными) экстрагентами. К ним относятся карбоновые и нафтенновые кислоты; фосфорорганические и сульфокислоты; хелатообразующие экстрагенты: β -дикетоны, купфероны, гидроксамовые кислоты, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, дифенилтиокарбазон, диэтилдитиокарбаминаты;

2) основными (анионообменными) экстрагентами. Это соли третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований ($R_4N^+X^-$); соли тетрафенилфосфония ($(C_6H_5)_4P^+X^-$) и тетрафениларсония ($(C_6H_5)_4As^+X^-$);

3) нейтральными экстрагентами. К ним относятся эфиры: диэтиловый, 2,2-дихлордиэтиловый; кетоны: метилизобутилкетон, циклогексанон; диантипирилметан и его аналоги; трибутилфосфат; сульфиды ($RR'S$); сульфоксиды ($RR'SO$); фосфаты ($(RO)_3PO$); фосфонаты ($(RO)_2RPO$); фосфинаты ($(RO)R_2PO$); фосфиноксиды (R_3PO); фосфины ($(C_6H_5)_3P$) и др.

Нейтральные экстрагенты, как правило, обладающие высокой донорной способностью, используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Например, экстракцию циркония (IV) из хлоридных растворов описывают уравнением



где ТБФ – трибутилфосфат.

Среди кислотных экстрагентов часто используют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты. Реакция этих экстрагентов с ионами металла с некоторым упрощением может быть представлена в виде уравнения



Экстракция с основными экстрагентами может протекать по механизму ионного обмена:



Обычно все экстрагенты (исключая изоамиловый спирт, диэтиловый эфир) используют в виде их растворов в органическом растворителе. Органический растворитель – разбавитель улучшает экстракционные и физические свойства органической фазы. К разбавителям предъявляются требования: относительная плотность разбавителя (относительно воды) значительно больше или меньше единицы, в этом случае фазы хорошо расслаиваются; слабая растворимость в воде; малая токсичность; невысокая стоимость. Широко используют такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl_4 ($\rho=1,59$), хлороформ $CHCl_3$ ($\rho=1,49$), реже бензол C_6H_6 (токсичен, $\rho=0,88$), гексан ($\rho=0,66$), толуол $\rho=0,87$).

1.5 Типы экстрагирующихся соединений

Классификация процессов экстракции по типу экстрагирующихся соединений даёт наиболее полное представление о механизме экстракционных процессов.

Можно выделить два типа экстрагирующихся соединений: неионизованные (однородно- и смешаннолигандные комплексы) и ионные ассоциаты. В свою очередь каждый тип объединяет соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (таблица 1.1).

Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются. Распределение подобных соединений хорошо описывается законом распределения.

Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензол, тетрахлорид углерода) – избирательно. В практике анализа используют экстракцию галогенидов мышьяка, германия и ртути.

Внутрикомплексные соединения (ВКС). ВКС принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т.е. к хелатам. Однако образование ВКС всегда связано с вытеснением по крайней мере одного иона водорода

Таблица 1.1 – Типы и группы экстрагирующихся соединений

Основные типы соединений	Группы соединений
Неионизованные	Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью: I ₂ ; хлориды (HgCl ₂ , SbCl ₃ , GeCl ₄); бромиды (HgBr ₂ , SbBr ₃ , GeBr ₄); иодиды (HgI ₂ , SbI ₃ , SnI ₄); оксиды (RuO ₄ , OsO ₄). Внутрикомплексные соединения: 8 – оксихинолинаты, дитизонаты, β-дикетонаты и др. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы: хлориды MCl _n L _x (M = Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) и др.); L – нейтральные экстрагенты.
Ионные ассоциаты	Координационно-несольватированные ионные ассоциаты: [B ⁺][A ⁻], где B ⁺ - основные экстрагенты, A ⁻ - Cl ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ и др. Комплексные кислоты: H _{p-q} MX _p (HFeCl ₄ , H ₂ CdI ₄ и др.) Экстрагенты – основные и нейтральные.

Кроме незаряженных ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы. Катионные ВКС можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов, анионные – при введении крупных гидрофобных катионов. Например, индий (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом образует комплексы состава InL₂⁺ и InL₂²⁺; введение гидрофобных анионов, например анионов кислотных красителей, тетрафенилбората, обеспечивает экстракцию этих комплексов.

Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входит неорганический лиганд (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻) и экстрагент, например ScCl₃(ТБФ)₃, Zr(NO₃)₄(ТБФ)₂, где ТБФ – трибутилфосфат. Следовательно, при образовании и экстракции подобных комплексов необходимо присутствие экстрагентов, имеющих электродонорные атомы, например атом азота, кислорода или серы. К таким экстрагентам относят нейтральные экстрагенты.

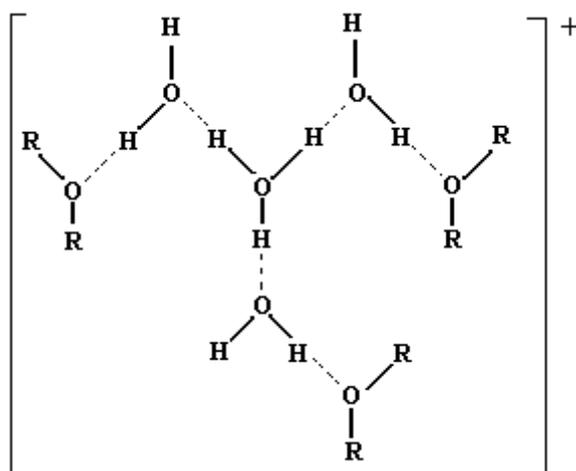
Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. Это соединения крупных гидрофобных катионов (например, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний) с анионами ClO₄⁻, ReO₄⁻, MnO₄⁻, IO₄⁻ и другими крупными анионами, которые не сольватированы или почти не сольватированы. Поставщиками крупных органических катионов могут быть основные красители – трифенилметановые, антипириновые и ксантеновые.

Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа AuCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- .

Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфокислоты (III), пикриновая кислота (IV), тетрафенилборат $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$.

Комплексные кислоты общей формулы $\text{H}_n\text{MX}_{m+n}$, где m заряд иона металла, а n обычно равно 1 или 2, например HFeCl_4 , H_2CdI_4 экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу микроэлементы и матрицу.

Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими экстрагентами протекает по гидратно-сольватному механизму. Гидратированный протон в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион, который, взаимодействуя с анионом кислоты, образует ассоциат $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_p\text{Sb}]_n[\text{MX}_{m+n}]$. Катионная часть таких ионных ассоциатов схематически может быть изображена следующим образом:



Экстракция комплексных кислот осуществляется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловый эфир, метилизобутилкетон, ТБФ и др.) и аминами (RNH_2 , R_2NH , R_3N).

1.6 Механизм экстракции

Экстракция представляет собой распределение, т.е. одновременное и взаимосвязанное растворение вещества в двух соприкасающихся жидких фазах. Почти всегда растворение и экстракция обусловлены одними и теми же причинами. Д.И. Менделеев более 100 лет назад доказал, что при растворении образуются малопрочные соединения растворенного вещества с растворителем. Растворение и экстракция – это процессы, в которых наиболее заметно проявляется действие межмолекулярных сил.

Причины, вызывающие растворение или переход вещества из одного растворителя в другой, могут быть разными. Межфазное равновесие

достигается в результате влияния ряда факторов, действующих между молекулами экстрагируемого вещества и экстрагента.

Одним из таких факторов является взаимодействие за счет Ван-дер-ваальсовых сил, наблюдаемых между незаряженными молекулами (физический механизм экстракции). Различают три слагаемых этого взаимодействия: ориентационное (диполь-дипольное), индукционное и дисперсионное взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса всегда характеризуются как слабые (0,5–1 кДж/моль). Они универсальны, проявляются во всех реальных системах и не имеют направленности. Процессы, обусловленные такими силами, не приводят к образованию сольватов определенного состава (имеет место так называемая неспецифическая сольватация). Экстракция только за счет сил Ван-дер-Ваальса наблюдается при извлечении алифатических соединений алифатическими углеводородами. Эти силы не могут конкурировать с водородными связями. Понятно, что константы распределения, обусловленного действием Ван-дер-ваальсовых сил, значительно меньше по сравнению с константами распределения данного вещества между другими растворителями и водой (действие водородных связей).

Вторым видом взаимодействия является сольватация молекулы экстрагируемого вещества одной или несколькими молекулами экстрагента с образованием сольвата определенного состава (специфическая сольватация). Сольватация происходит вследствие донорно-акцепторного взаимодействия (образование π -комплексов) или под влиянием межмолекулярных водородных связей. Эти взаимодействия отличаются выраженной направленностью.

Межмолекулярная водородная связь возникает при наличии двух функциональных групп: одна группа содержит атомы - доноры протонов (-COOH, -OH, -NH₂, -CONH₂), другая группа имеет атомы - акцепторы протонов (азот аминов, кислород эфирной, спиртовой, карбонильной групп, а также атомы фтора и хлора). Водородные связи соединяют атомы водорода только с атомами сильно электроотрицательных элементов (N, O, F, Cl) с образованием сольватов. Водородные связи менее прочны, чем обычные химические связи, но значительно прочнее Ван-дер-ваальсовых сил. Энергия водородной связи порядка 20 – 40 кДж/моль. Поэтому константы распределения при образовании водородных связей между молекулами экстрагируемого вещества и экстрагента могут быть очень большими. Одновременно с образованием сольватов между молекулами экстрагируемого вещества и экстрагента всегда действуют силы Ван-дер-Ваальса, однако их влияние здесь почти не ощущается. Комплексы с водородной связью при повышении температуры разрушаются.

Можно предвидеть влияние водородных связей на коэффициент распределения. Если экстрагируемое вещество А образует водородные связи с хорошо растворимым в воде веществом В, то введение В удерживает А в водной фазе, т.е. значение коэффициента распределения D_A уменьшается. Напротив, если В мало растворимо в воде, но хорошо растворяется в экстрагенте, то водородные связи между А и В образуются в фазе экстрагента, что увеличивает D_A . Например, присутствие этилового спирта снижает

коэффициент распределения многих органических веществ, а при введении децилового спирта он увеличивается. Несмотря на различный эффект, причина изменения D в обоих случаях одна и та же – возникновение водородной связи.

π -Комплексы образуются в результате смещения электронов π -орбитали в молекуле донора к молекуле акцептора. В качестве доноров могут выступать ароматические соединения, в качестве акцепторов – полинитросоединения, амины, кислоты и др.

Третьей причиной экстракции может быть химическое взаимодействие растворенного соединения с экстрагентом или со специально введенными реагентами, приводящее к образованию экстрагируемых соединений. Сюда относится экстракция веществ в виде солей, ионных ассоциатов, внутримолекулярных соединений.

Таким образом, силы, действующие между молекулами экстрагируемого вещества и экстрагента, по влиянию на константы распределения можно расположить в следующий ряд: химическое взаимодействие > водородные связи > связи в π -комплексах > силы Ван-дер-Ваальса.

1.7 Примеры расчётов при экстракционном разделении элементов

Пример 1 - Водный раствор α -нитрозо- β -нафтола — слабой органической кислоты (HL), встряхивают с равным объемом хлороформа. Константа распределения α -нитрозо- β -нафтола равна $1,0 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения при pH 9,00 равен 41. Рассчитайте константу диссоциации α -нитрозо- β -нафтола.

Решение. Константу диссоциации α -нитрозо- β -нафтола рассчитаем по формуле (1.20):

$$K_{a,HL} = \frac{[H^+]_{(e)} \cdot (K_{D,HL} - D)}{D} = \frac{1 \cdot 10^{-9} (1000 - 41)}{41} = 2,4 \cdot 10^{-8}$$

Пример 2 - Раствор α -нитрозо- β -нафтола (HL) в хлороформе неизвестной концентрации встряхивают с равным объемом боратного буферного раствора с pH 8,00. Концентрация HL в водной фазе после достижения равновесия составила $5,7 \cdot 10^{-4}$ М. Растворимость HL в воде ($S_{(в)}$) равна $8,4 \cdot 10^{-4}$ М, а в хлороформе ($S_{(o)}$) - $9,6 \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитайте исходную концентрацию HL в хлороформе, если $pK_{a,HL} = 7,24$.

Решение. Рассчитаем константу распределения α -нитрозо- β -нафтола по формуле (1.4):

$$K_D = S_{A(o)} / S_{A(в)} = 9,6 \cdot 10^{-2} / 8,4 \cdot 10^{-4} = 114$$

Рассчитаем коэффициент распределения α -нитрозо- β -нафтола по формуле (1.20):

$$D = \frac{K_{D,HL}}{1 + \frac{K_{a,HL}}{[H^+]_{(B)}}} = \frac{114}{1 + \frac{10^{-7,24}}{10^{-8}}} = \frac{114}{1 + 10^{0,76}} = \frac{114}{1 + 5,75} = 16,9$$

Концентрация α -нитрозо- β -нафтола в хлороформе после достижения равновесия может быть рассчитана по формуле (1.11):

$$C_{HL(o)} = D \cdot C_{HL(B)} = 16,9 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Исходная концентрация α -нитрозо- β -нафтола в хлороформе равна

$$9,6 \cdot 10^{-3} + 0,57 \cdot 10^{-3} = 0,0102 \text{ моль/л.}$$

Пример 3 - Кобальт экстрагировали из 4,7 М водного раствора NH_4SCN (рН $\sim 2,00$) изоамиловым спиртом. Коэффициент распределения кобальта в этих условиях равен 5,2. Рассчитайте концентрацию кобальта, оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 20,0 мл его 0,01 М раствора, следующими количествами изоамилового спирта: а) одной порцией объемом 20,0 мл; б) двумя порциями по 10,0 мл; в) четырьмя порциями по 5,0 мл.

Решение. а) Степень извлечения кобальта E , % рассчитываем по формуле (1.13):

$$E = \frac{D}{D+1} 100 = \frac{5,2}{6,2} 100 = 83,9,$$

следовательно, в водной фазе после экстракции 20,0 мл изоамилового спирта осталось 16,1 % кобальта.

Концентрацию кобальта, оставшуюся в водной фазе после экстракции рассчитаем по формуле (1.21):

$$0,01 \cdot 0,161 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

б) подставляя соответствующие величины в формулу (1.23), вычислим степень извлечения кобальта после двухкратной экстракции:

$$E = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[5,2 \frac{10}{20} + 1 \right]^2} \right] = 92,3,$$

следовательно, концентрация кобальта в водной фазе после двухкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 10,0 мл), вычисленная по формуле (1.22) составляет

$$0,01 \cdot 0,077 = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

в) степень извлечения кобальта E , % после четырехкратной экстракции равна

$$E = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[5,2 \frac{5}{20} + 1 \right]^4} \right] = 96,4,$$

Концентрация кобальта в водной фазе после четырехкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 5,0 мл) составляет

$$0,01 \cdot 0,036 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, проведенные расчеты подтверждают, что эффективность экстракции выше, если один и тот же объем экстрагента разделить на части и провести несколько последовательных извлечений малыми порциями. После однократной экстракции 20,0 мл изоамилового спирта в водной фазе остается в два раза больше кобальта, чем после двухкратной экстракции тем же объемом экстрагента и в 4,5 раза больше, чем после четырехкратной экстракции.

Пример 4 - Какой общий объем бутилацетата необходим для понижения концентрации бензойной кислоты до $1,0 \cdot 10^{-3}$ М, если 25,0 мл 0,05 М раствора бензойной кислоты проэкстрагировали порциями растворителя по 5,0 мл. Коэффициент распределения бензойной кислоты в системе вода - бутилацетат равен 30.

Решение. Подставляя соответствующие величины в формулу (1.24), вычислим число ступеней экстракции для достижения заданной конечной концентрации бензойной кислоты:

$$n = \frac{\lg 0,05 - \lg 0,001}{\lg(25 + 5 \cdot 30) - \lg 25} = \frac{1,69}{0,84} = 2,01 \cong 2$$

откуда $n = 2$ и $V_{(O)} = 2 \cdot 5,0 = 10,0$ мл.

Пример 5 - Ионы цинка и свинца с равной концентрацией ($c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) экстрагируются 0,10 М раствором 8 - оксихинолина (НОх) в хлороформе ($V_o = V_B$) в виде хелатов $Me(Ox)_2$. Степень извлечения при рН 4,00 равна 96,0 % для $Zn(Ox)_2$; и 1,0 % для $Pb(Ox)_2$. Рассчитайте коэффициент распределения и константу экстракции для цинка и свинца.

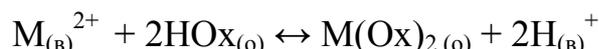
Решение. Как следует из выражения (1.15), для расчета коэффициента распределения металлов необходимы коэффициенты распределения ионов цинка и свинца. Для расчета коэффициентов распределения воспользуемся формулой (1.14):

$$D_{Zn} = \frac{R}{100 - R} = \frac{96}{100 - 96} = 24, \quad D_{Pb} = \frac{1}{100 - 1} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитаем коэффициент разделения металлов по формуле (1.15):

$$\alpha_{Zn/Pb} = \frac{24}{1 \cdot 10^{-2}} = 2,4 \cdot 10^3$$

Экстракция ионов цинка и свинца раствором 8 - оксихинолина в хлороформе описывается уравнением



тогда по формулам (1.17) и (1.18)

$$K_{ex} = \frac{[M(Ox)_2]_{(O)} [H^+]_{(B)}^2}{[M^{2+}]_{(B)} [HOx]_{(O)}^2} = D \frac{[H^+]_{(B)}^2}{[HOx]_{(O)}^2}$$

Поскольку исходная концентрация металлов намного меньше исходной концентрации 8 - оксихинолина, равновесную концентрацию реагента можно приравнять к исходной. Тогда, с учётом ранее рассчитанных коэффициентов распределения получим значения констант экстракции:

$$K_{ex,Zn} = 24 \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 2,4 \cdot 10^{-5}, \quad K_{ex,Pb} = 1 \cdot 10^{-2} \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 1 \cdot 10^{-8}$$

Пример 6 - Определить степень извлечения и понижение концентрации в водной фазе за одну ступень экстракции при встряхивании 50,0 мл раствора 0,5М по FeCl₃ и 5 М по HCl с 5,0 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения FeCl₃ в системе эфир - вода в этих условиях составляет 17,6. Рассчитать число последовательных ступеней экстракции (n), необходимых для доведения концентрации Fe³⁺ в водной фазе до 5·10⁻³ моль/л.

Решение. Степень извлечения E и снижение концентрации FeCl₃ в водной фазе за одну ступень экстракции (c) вычисляем по формулам (1.13) и (1.21):

Подставляя данные условия задачи, получаем

$$E = \frac{17,6}{17,6 + \frac{50}{5}} 100 = 63,8 \%$$

$$c = 0,5 \frac{50}{50 + 5 \cdot 17,6} = 0,18 \text{ моль / л}$$

Число ступеней экстракции n , необходимое для понижения концентрации Fe^{3+} до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, определяем по формуле (1.24):

$$n = \frac{\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}}{\lg(V_{\text{в}} + V_{\text{экс}}D) - \lg V_{\text{в}}};$$

$$n = \frac{\lg 0,5 - \lg(5 \cdot 10^{-3})}{\lg(50 + 5 \cdot 17,6) - \lg 50} = \frac{(1,0 - 0,7) - (-3 + 0,7)}{2,14 - 1,70} = \frac{2,6}{0,44} = 5,9 \cong 6 \text{ ступеней.}$$

Пример 7 - Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05 М раствора при трехкратной экстракции бензолом при $r = V_{\text{бенз}} / V_{\text{водн}} = 1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол – вода составляет 35. Какова остаточная концентрация пикриновой кислоты в водном растворе?

Решение. Степень извлечения пикриновой кислоты при трехкратной экстракции вычисляем по формуле (1.23)

$$E = 1 - \frac{1}{(Dr + 1)^3}, \text{ где } r = \frac{V_{\text{О}}}{V_{\text{В}}} = 0,1;$$

$$E = 1 - \frac{1}{(35 \cdot 0,1 + 1)^3} = 1 - \frac{1}{91,1} = 1 - 0,011 = 0,989, \text{ или } 98,9 \%.$$

Остаточная концентрация пикриновой кислоты в водной фазе составляет:

$$0,05 \cdot 0,011 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

Контрольные вопросы

- 1 Значение малых концентраций элементов в современных областях естествознания. Важнейшие объекты анализа на микрокомпоненты.
- 2 Понятие «следы вещества (элемента)». Способы выражения чистоты вещества.
- 3 Абсолютное и относительное, групповое и избирательное концентрирование. Понятие о методах концентрирования и разделения. Терминология и количественные характеристики процесса экстракции.
- 4 Методы исследования механизма экстракции. Анионообменная экстракция. Катионообменная экстракция. Бинарная экстракция.
- 5 Требования к экстрагенту и к экстрагируемому соединению.
- 6 Экстракция. Общая характеристика метода. Классификация экстракции по технике проведения эксперимента.
- 7 Экстракция простых соединений с ковалентной связью.
- 8 Экстракция внутрикомплексных соединений и хелатов.
- 9 Экстракция минеральных кислот и комплексных соединений.

- 10 Экстракция комплексных металлосодержащих кислот.
- 11 Экстракция гетерополисоединений
- 12 Какие растворители используют для экстракции координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений?
- 13 Какие из перечисленных органических растворителей (бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон) следует использовать для экстракции комплексных кислот типа H_nMX_{m+n} ?
- 14 Перечислите факторы, от которых зависит коэффициент распределения.
- 15 Какие из перечисленных параметров (концентрация, рН раствора, маскирующие вещества, температура) влияют на значение коэффициента распределения?
- 16 При каких значениях коэффициентов разделения и коэффициентов распределения достигается количественное разделение веществ?
- 17 Может ли быть достигнуто количественное разделение веществ А и В, если их коэффициенты распределения равны $D_A=10^3$ и $D_B=10^{-1}$?
- 18 Какие условия необходимо создать для перехода вещества из водной фазы в органическую?
- 19 Укажите различия между константой и коэффициентом распределения.
- 20 Для какого типа частиц константа и коэффициент распределения обычно равны?
- 21 От каких факторов зависит степень извлечения вещества?
- 22 Для какого типа равновесия применима константа экстракции?
- 23 Какие экстрагенты используют для экстракции хлоридных комплексов скандия и циркония?
- 24 Назовите условия, преимущества и недостатки экстракционно – фотометрического метода определения железа с сульфосалициловой кислотой?

Контрольные задачи

- 1 К 100 мл раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cu^{2+} , добавили 10 мл раствора карбоновой кислоты в бензоле, и довели рН до 4, при котором коэффициент распределения меди равен 500. Найти степень извлечения, степень концентрирования и концентрацию меди в органической фазе.
Ответ: R = 98 %; 9,8 раз; C (Cu^{2+})_{о.ф.} = $9,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 2 К 100 мл раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ni^{2+} , добавили 10 мл раствора 8 – оксихинолина в CCl_4 , и довели рН до 6, при котором коэффициент распределения никеля равен 1200. Найти степень извлечения, степень концентрирования никеля в органической фазе и остаточную концентрацию его в водной фазе.
Ответ: R = 99,2 %; 9,92 раза; C (Ni^{2+})_{в.ф.} = $8,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
- 3 К 100 мл раствора, содержащего 1 мг/л Nd^{3+} , добавили 5 мл раствора ди-2 – этилгексилфосфорной кислоты в изооктане. После экстракции в водной

фазе осталось 0,02 мг/л Nd^{3+} . Найти коэффициент распределения, степень извлечения и концентрацию неодима в органической фазе.

Ответ: $D = 980$; $R = 98 \%$; $C(\text{Nd}^{2+})_{\text{о.ф.}} = 19,6$ мг/л.

- 4 Какой объём органической фазы (экстрагента, содержащего каприловую кислоту) необходимо взять для того, чтобы на 99,9 % извлечь кобальт из 1 м^3 его водно-аммиачного раствора, содержащего 1 г/л Co^{2+} ? Какова будет его концентрация в органической фазе? D_{Co} в этих условиях равен 4000.

Ответ: $C(\text{Co}^{2+})_{\text{о.ф.}} = 3,99$ г/л; $V_{(\text{o})} = 0,25$ м^3 .

- 5 Каким должен быть минимальный коэффициент распределения, обеспечивающий извлечение 95 % растворенного вещества из 100,0 мл водного раствора экстракцией: 1) двумя порциями по 25,00 мл; 2) пятью порциями по 10,0 мл?

Ответ: 1) 21,88; 2) 8,2.

- 6 Хлорид никеля из водного раствора объёмом 100 мл экстрагируют в виде диметилглиоксимата 10 мл хлороформа и разбавляют хлороформом до 25 мл. Из полученного раствора аликвотные части объёмом 5 мл фотометрируют методом добавок. Рассчитать неизвестное содержание никеля в растворе с учётом его неполного извлечения, если известно, что оптические плотности хлороформных экстрактов с добавкой 20 мкг никеля и без нее равны соответственно 0,45 и 0,20. Коэффициент распределения диметилглиоксимата никеля в системе хлороформ – вода равен 410. *Ответ:* 82,1 мкг.

- 7 Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона никеля в форме диметилглиоксимата никеля между водой и хлороформом, если его исходная концентрация в водной фазе равна 82,0 мкг/мл, а концентрация после экстракции - 0,2 мкг/мл. Отношение объёмов органической и водной фаз равно 1:1. *Ответ:* $D = 409$, $R = 99,8 \%$.

- 8 Коэффициент распределения фенола в системе вода - октиловый спирт равен 31. Объём водной фазы, из которой экстрагируют фенол, равен 100,0 мл. Рассчитайте и сравните степень извлечения фенола при: а) однократной экстракции 5,0 мл октилового спирта; б) однократной экстракции 25,0 мл октилового спирта; в) 5 - кратной экстракции порциями октилового спирта по 5,0 мл.

Ответ: а) $R = 60,8 \%$; б) $R = 88,6 \%$; в) $R = 99,1 \%$.

- 9 Коэффициент распределения вещества А в системе CHCl_3 - H_2O равен 10. За сколько последовательных экстракций вещество А из 25,0 мл водной фазы можно перевести в слой CHCl_3 на 99,8 %, если объём CHCl_3 равен 2,0 мл. *Ответ:* $n = 4$.

- 10 Какой должен быть минимальный коэффициент распределения вещества, обеспечивающий 99,0 % его извлечения из 50,0 мл водного раствора двумя порциями органического растворителя по 25,0 мл? *Ответ:* $D = 18$.

- 11 Известно, что коэффициент распределения салициловой кислоты между равными объёмами воды и хлороформа при рН 3,00

- равен 1,3. Рассчитайте константу распределения салициловой кислоты, если $K_{a,HA} = 1,5 \cdot 10^{-3}$. *Ответ:* $K_D = 3,25$.
- 12 Известно, что константа распределения кислоты HA между равными объемами воды и органического растворителя равна 100. Рассчитайте pH, при котором кислота экстрагируется на 50 %, $K_{a,HA} = 1,0 \cdot 10^{-5}$.
Ответ: pH = 7,00.
- 13 Рассчитайте степень извлечения (%) 8 - оксихинолина (НОх) хлороформом при pH 11,00, если константа распределения НОх равна 360, константа диссоциации ($K_{a,HA}$) = $1,4 \cdot 10^{-10}$, а объемы водной и органической фаз равны. *Ответ:* R = 96,6 %.
- 14 Встряхивают 10,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора 1 – нитрозо - 2- нафтола (НЛ) в $CHCl_3$ с 20,0 мл 0,1 М водного раствора KCl. Известно, что $PK_{a,HL} = 7,63$; растворимость НЛ в воде $S_{(в)} = 1,06 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в $CHCl_3$ - $S_{(о)} = 1,35$ моль/л. Рассчитайте концентрацию НЛ в обеих фазах при pH 8,33.
Ответ: $c_{(о)} = 9,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{(в)} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
- 15 Рассчитайте коэффициент разделения меди и магния при экстракции их раствором 8 - оксихинолина в хлороформе, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 97,0 и 23,0 % соответственно. *Ответ:* $\alpha = 108$.
- 16 Ионы Zn (II) и Pb (II) экстрагируются 0,10 М раствором 8 - оксихинолина (НОх) в хлороформе в виде хелатов $Me(Ox)_2$. Константа экстракции $Zn(Ox)_2$ равна $2,5 \cdot 10^{-5}$, а $Pb(Ox)_2$ - $1,0 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте коэффициент разделения металлов при pH 4,00 при условии, что объемы фаз равны, ($c_{Zn} = c_{Pb} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).
Ответ: $\alpha = 2,5 \cdot 10^3$.
- 17 В форме хелата ML_2 ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50,0 мл ($C_{Me} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH = 7,00). Объем растворителя 10,0 мл, концентрация органического реагента НЛ в растворителе $C_{HL} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте K_{ex} , если степень извлечения металла составляет 40,0 %. *Ответ:* $K_{ex} = 3,3 \cdot 10^{-10}$.
- 18 В виде комплекса с диметилглиоксимом $Ni(HL)_2$ ионы Ni(II) экстрагируют $CHCl_3$ из раствора, содержащего $3,0 \cdot 10^{-4}$ М никеля и $3,0 \cdot 10^{-3}$ М диметилглиоксима, при pH 7,85 ($V_{(в)} = V_{(о)}$). Рассчитайте константу экстракции $Ni(HL)_2$, если после достижения равновесия в водной фазе концентрация никеля равна $3,7 \cdot 10^{-5}$ М.
Ответ: $K_{ex} = 2,3 \cdot 10^{-10}$.
- 19 Ионы кобальта ($C_0 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) экстрагируются из водной фазы равным объемом 0,10 М хелатообразующего реагента НЛ в хлороформе в виде комплекса CoL_2 . Константа экстракции хелата CoL_2 равна $1,0 \cdot 10^{-15}$. Рассчитайте pH, при котором ионы кобальта будут экстрагироваться на 50,0 %. *Ответ:* pH = 8,50.
- 20 Можно ли добиться 99 %-ного извлечения растворенного вещества с константой распределения 20 в результате: а) однократной обработки 100,0 мл водного раствора этого вещества 25,0 мл бензола; б) трехкратной такой же обработки?

Ответ: а) нет; $R_1=83\%$; б) да; $R_3=99,5\%$.

21 Определить степень извлечения R_1 и R_n , а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из V_B мл водного раствора при pH 8,0, при 1-кратном встряхивании и n - кратном встряхивании с V_0 мл хлороформа, если коэффициент распределения $D = 410$, а начальная концентрация c^0_B моль/л:

Вариант	V_B , мл	V_0 , мл	n	c^0_B , моль/л
1	100	2,0	2	0,10
2	50	5,0	2	0,25
3	50	2,0	3	0,50

Ответ: 1) 89,1 %; 98,9 %; $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) 97,6 %; 99,94 %; $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3) 94,2 %; 99,98 %; $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

22 Определить степень извлечения R_1 и R_n купфероната олова (IV) и остаточную концентрацию в водной фазе при pH 2 из V_B мл водного раствора при 1-кратном встряхивании и n - кратном встряхивании V_0 мл бензола, если коэффициент распределения $D = 350$, а начальная концентрация c^0_B моль/л:

Вариант	V_B , мл	V_0 , мл	n	c^0_B , моль/л
1	10	2,0	1	0,2
2	20	2,0	2	0,5
3	30	2,0	3	0,5

Ответ: 1) 98,59 %; 98,59 %; $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) 97,22 %; 99,998 %; $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3) 96,55 %; 99,88 %; $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

23 Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия (III) в водной фазе до конечной концентрации c' , если V_B мл 0,05 М $AlCl_3$ встряхивают с V_0 мл ацетилаcetона при pH 2,0, а коэффициент распределения составляет 23:

Вариант	V_B , мл	V_0 , мл	c' , моль/л
1	10	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$
2	25	5,0	$5 \cdot 10^{-3}$
3	50	5,0	$1 \cdot 10^{-3}$

Ответ: 1) 82,14 %; $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) 82,14 %; $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3) 69,7 %; $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

24 Из V_B мл водных 0,1 М растворов солей извлекают в виде оксихинолятов трехкратной экстракцией хлороформом; а) лантан; б) самарий. Коэффициенты распределения равны $D_{La} = 370$, $D_{Sm} = 280$. Рассчитать

минимальный расход растворителя для извлечения каждого из элементов, чтобы концентрация его в водном растворе понизилась до конечной концентрации c' :

Вариант	$V_{B,}^{La}$ мл	$V_{B,}^{Sm}$ мл	c' , МОЛЬ /Л
1	250	200	$1 \cdot 10^{-3}$
2	50	25	$5 \cdot 10^{-4}$
3	100	100	$1 \cdot 10^{-4}$

Ответ: 1) а) 7,50 мл, б) 7,86 мл; 2) а) 1,98 мл, б) 1,32 мл; 3) а) 7,29 мл, б) 9,63 мл.

- 25 Навеску феррита, содержащего медь, массой m г растворили и получили 100,0 мл раствора. Аликвоту объемом $V_{ал}$ поместили в делительную воронку, добавили необходимые реактивы и экстрагировали медь тремя порциями по 10,0 мл этилацетата. Объединенный экстракт довели до 50,0 мл этилацетатом, фотометрировали и получили значение оптической плотности A_x . Определить массовую долю (%) меди в феррите, используя для построения градуировочного графика следующие данные, полученные в аналогичных условиях экстрагирования и фотометрирования ($V_{ст}$ мл стандартного раствора $CuSO_4$, концентрация меди в котором составляла 2 мкг/мл):

Вариант	1	2	3
m , г	0,2042	0,5216	0,982
A_x	0,210	0,415	0,580
$V_{ал}$, мл	20,0	10,0	20,0
$V_{ст}$, мл	10,0	15,0	20,0
$A_{ст}$	0,250	0,370	0,500

Ответ: 1) $4,2 \cdot 10^{-2}$ %; 2) $6,3 \cdot 10^{-2}$ %; 3) $3,9 \cdot 10^{-2}$ %.

- 26 Из навески почвы массой m г взбалтыванием с 50,00 мл разбавленного раствора HCl извлекли медь; из 25,0 мл фильтрата медь экстрагировали 10,0 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия в тетрахлориде углерода и измерили оптическую плотность органической фазы. Аналогично экстрагировали медь из четырех стандартных растворов, приготовленных смешиванием $V_{ст}$ мл рабочего раствора $CuSO_4$, содержащего 10,0 мкг в 1,0 мл ($25,0 - V_0$) мл раствора HCl , и вновь измерили оптические плотности органических фаз $A_{ст}$:

$V_{ст}$, мл	0,2	0,5	1,0	2,0
$A_{ст}$	0,025	0,065	0,120	0,245

Определить концентрацию меди в почве (мг/кг), если для исследуемых образцов почвы найдены значения A_x :

Вариант	1	2	3
m, г	10,06	9,85	8,95
A_x	0,072	0,080	0,125

Ответ: 1) 11,9 мг/кг; 2) 13,2 мг/кг; 22,8 мг/кг.

27 Навеску руды массой m г перевели в раствор и довели до 50,0 мл. Из полученного раствора отобрали две пробы объемом 20,00 мл. К одной из проб прибавили 10,00 мл стандартного раствора рения ($T = 0,02$ мг/мл), к другой – 10,00 мл воды. Из обеих проб рений многократно экстрагировали толуолом в присутствии метилового фиолетового. Экстракты собрали в две колбы вместимостью 50,0 мл, довели объем толуолом до метки и измерили оптические плотности A_x и $A_{x+ст}$. Определить массовую долю (%) рения в руде по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m, г	1,250	2,000	2,500
A_x	0,210	0,340	0,420
$A_{x+ст}$	0,450	0,560	0,700

Ответ: 1) $3,36 \cdot 10^{-2}$ %; 2) $3,863 \cdot 10^{-2}$ %; 3) $3,00 \cdot 10^{-2}$ %.

28 Две пробы производственной воды, по V мл каждая, перенесли в делительные воронки. К одной из проб добавили 10,0 мл раствора с концентрацией $c_{ст}$ мг/л ксантогената, к другой – 10,0 мл воды. В каждую пробу добавили сульфата никеля и необходимые реактивы и экстрагировали несколько раз ксантогенат никеля толуолом по 1,5 мл. Экстракты собрали и довели объемы до 250,00 мл толуолом. Полученные растворы фотометрировали и получили A_x и $A_{ст}$. Вычислить концентрацию (мг/л) ксантогената в промышленной воде по следующим данным:

Вариант	V , мл	$c_{ст}$, мг/л	A_x	$A_{x+ст}$
1	100	50	0,180	0,560
2	200	5	0,300	0,630
3	25	300	0,280	0,740

Ответ: 1) 2,50 мг/л; 2) 3,86 мг/л; 3) 7,64 мг/л.

29 В делительную воронку поместили V мл раствора, содержащего пикриновую кислоту, прибавили необходимые реактивы и в том числе раствор красителя катионного красно-фиолетового, позволяющего экстрагировать пикриновую кислоту в слой бензола. При

экстрагирования 2,00 мл бензола и измерении оптической плотности органического экстракта получили A_x .

Вычислить концентрацию пикриновой кислоты в растворе (мг/л) по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V , мл	10,0	15,0	20,0
A_x	0,480	0,660	0,840

Для построения градуировочного графика следует воспользоваться данными, полученными при экстрагировании в таких же условиях раствора, содержащего 1,10 мкг/мл пикриновой кислоты:

$V_{ст}$,	1,50	3,50	5,50	7,50	9,50
$A_{ст}$	0,180	0,360	0,620	0,780	1,00

Ответ: 1) 0,50 мг/л; 2) 0,47 мг/л; 3) 0,45 мг/л.

30 Из 250,0 мл сточной воды отогнали анилин с водяным паром и отгон выпарили досуха в присутствии кислоты, остаток растворили в V мл буферного раствора с рН 3,5. Аликвоту $V_{ал}$ мл полученного раствора экстрагировали 4,0 мл хлороформа в присутствии бромкрезолового пурпурового и измерили оптическую плотность органического слоя A_x . Для построения градуировочного графика воспользовались стандартным раствором, содержащим 0,30 г/л анилина. Для этого 10,0 мл его разбавили до 500,0 водой, отобрали четыре пробы по $V_{ст}$ мл, каждую упарили досуха, остаток растворили в 20,0 мл того же буферного раствора, 2,0 мл полученного раствора экстрагировали и измерили $A_{ст}$ аналогично исследуемым пробам:

$V_{ст}$, мл	5,0	10,0	15,0	20,0
$A_{ст}$	0,080	0,165	0,245	0,325

Вычислить концентрацию анилина (мкг/л) в сточных водах по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V , мл	5,0	10,0	25,0
$V_{ал}$, мл	2,0	5,0	5,0
A_x	0,130	0,195	0,310

Ответ: 1) 46,0 мкг/л; 2) 57,6 мкг/л; 3) 132,0 мкг/л.

31 Из водной фазы ионы никеля (II) экстрагируются хлороформом в виде диметилглиоксимата никеля NiL_2 . Константа распределения комплекса (K_{D,NiL_2}) равна 410, константа устойчивости (β_2) - $2,3 \cdot 10^{17}$, а константа диссоциации реагента ($K_{a, HL}$) - $2,6 \cdot 10^{-11}$. Поскольку растворимость реагента HL в воде ($S_{(в)} = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) больше, чем в хлороформе ($S_{(о)} =$

- $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), экстракция металла описывается уравнением $\text{Ni}_{(o)}^{2+} + 2\text{HL}_{(в)} \leftrightarrow \text{NiL}_{2(o)} + 2\text{H}_{(в)}^+$. Рассчитайте константу экстракции, учитывая приведённые выше константы. *Ответ:* $K_{\text{ex}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$.
- 32 Раствор 2-нитрозо-1-нафтола (НЛ) в CHCl_3 неизвестной концентрации встряхнули с равным объемом боратного буферного раствора с рН 8. Концентрация НЛ в водной фазе после достижения равновесия составила $5,67 \cdot 10^{-4}$ М. Растворимость НЛ в воде ($S_{\text{H}_2\text{O}}$) = $8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в CHCl_3 (S_{CHCl_3}) = $9,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте исходную концентрацию НЛ в CHCl_3 , если $\text{p}K_{\text{a, НЛ}} = 7,24$.
Ответ: $9,59 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 33 Каким объемом керосина надо обработать 1 м^3 воды из нефтяной скважины, содержащей 20 мг/л йода, чтобы содержание его в сточной воде после экстракции соответствовало требованиям ПДК (I_2) = 0,01 мг/л? Коэффициент распределения йода в данной системе 2500.
Ответ: $R = 99,95 \%$; $V_{(o)} = 0,79 \text{ м}^3$.
- 34 Изучено распределение кислоты НА между равными объемами воды и нитробензола. Константа распределения кислоты равна $1 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения кислоты при рН 6 - $1 \cdot 10^2$. Рассчитайте константу диссоциации кислоты ($K_{\text{a, НА}}$).
Ответ: $K_{\text{a, НА}} = 9 \cdot 10^{-6}$.
- 35 Какой общий объем растворителя (CHCl_3) необходим для понижения концентрации вещества X от 0,05 М до $1 \cdot 10^{-4}$ М, если 25 мл его 0,05 М раствора проэкстрагировали порциями растворителя по 10 мл. Коэффициент распределения вещества X в системе вода – хлороформ равен 50.
Ответ: $n = 2$; $V_{(o)} = 20$ мл.

Практические работы

1.8 Концентрирование микроколичеств алюминия и железа из природных вод экстракцией 8 – оксихинолином с последующим фотометрическим определением

Сущность метода. Метод основан на том, что оксихинолят алюминия количественно экстрагируется хлороформом в слабокислой среде (рН = 4,35 – 4,5), окрашивая хлороформный слой в желтый цвет. Измерение поглощения алюминия проводят при $\lambda = 440$ нм. Железо (II) предварительно окисляют до трёхвалентного и экстрагируют в условиях, аналогичных извлечению алюминия. Хлороформный слой 8 – оксихинолинолята железа окрашен в зелёный цвет. Измерение поглощения железа проводят при двух длинах волн 440 и 670 нм. Определение железа и алюминия в смеси основано на методе дифференциальной фотометрии.

Экстракционные методы применяют главным образом для предварительного отделения макро- и микроколичеств металлов, мешающих

определению алюминия. После экстракции хлороформом купферонатов Fe, Cu, Ti и Zr из кислого раствора доводят pH раствора до 3,5 и экстрагируют алюминий.

8 – оксихинолин образует с алюминием в области pH 4,5 - 10 внутрикомплексное соединение $Al(C_9H_6ON)_3$, трудно растворимое в воде и хорошо растворимое в хлороформе. Экстракты $Al(C_9H_6ON)_3$ в органических растворителях устойчивы при хранении.

8 – оксихинолин является групповым реагентом и вступает в реакцию со многими металлами, однако при соответствующем подборе маскирующих веществ метод с применением 8 – оксихинолина может быть специфическим методом определения алюминия. В зависимости от реагентов, при помощи которых определяют алюминий, и от металлов, сопровождающих алюминий в анализируемом растворе, существует много вариантов метода.

Большие количества железа чаще всего отделяют экстракцией в виде хлоридных, роданидных, купфероновых и других комплексов.

Перекись водорода в анализируемом растворе препятствует реакции 8 – оксихинолина с титаном, ванадием, ниобием, ураном и церием. Цианид калия маскирует никель, кобальт, медь, цинк, кадмий, серебро, железо (II).

При добавлении комплексона III или тартрата алюминий удерживается в растворе при таких значениях pH, при которых он обычно гидролизует. Присутствие комплексона III в исследуемом растворе не препятствует экстракции оксихинолината алюминия, если pH раствора выше 8. В аммиачном растворе, содержащем из маскирующих веществ только комплексон III, 8 – оксихинолин вступает в реакцию, кроме алюминия, только с титаном, железом (III) и медью.

Тяжелые металлы предварительно можно отделить от алюминия посредством экстракции их в виде дитиокарбаматов или дитизонатов. Из экстракта оксихинолинатов алюминия, титана и циркония в хлороформе можно при pH 9,2 реэкстрагировать титан и цирконий раствором аммиака.

Ванадий и титан отделяют от алюминия экстракцией хлороформом в виде купферонатов из 2 н. серной кислоты.

Алюминий можно определять косвенным методом с применением 8 - оксихинолина без экстракции. Алюминий осаждают 8 - оксихинолином и отфильтровывают, осадок промывают, растворяют в соляной кислоте и измеряют поглощение кислого раствора оксихинолината [15].

1.8.1 Приготовление стандартных растворов соли алюминия и железа

Для приготовления раствора алюминия растворяют 1,759 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ марки «ч.д.а.» в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л; 1 мл полученного раствора содержит 0,1 мг алюминия. При определении очень малых количеств алюминия применяют в 10 раз более разбавленный раствор, в 1 мл которого содержится 0,01 мг алюминия.

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл железа (III) готовят растворением 0,2153 г железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в

мерной колбе на 0,25 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см) для предотвращения гидролиза и доводят водой до метки.

1.8.2 Построение градуировочных графиков

Построение градуировочного графика для определения алюминия. Для приготовления серии стандартных растворов алюминия в делительную воронку объемом 100 мл наливают 3,0 мл раствора 8 – оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 4,5$ и отмеренный объем стандартного раствора соли алюминия с концентрацией 0,1 мг/мл. Соответственно, в первую делительную воронку – 0 мл (раствор сравнения); в каждую следующую – 1 мл; 2 мл; 3 мл; 4 мл, 5 мл, 6 мл. Растворы в воронках энергично встряхивают точно 3 мин. В результате образуется оксихинолят алюминия желтого цвета. Для достижения состояния равновесия дают постоять эмульсии 2 минуты. После разделения слоёв переносят нижний окрашенный хлороформный слой в кювету фотоколориметра с толщиной слоя 1 мм и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 440$ нм.

Построение градуировочного графика для определения железа. Для приготовления серии стандартных растворов железа в делительную воронку объемом 100 мл наливают 3,0 мл раствора 8 – оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 4,5$ и отмеренный объем стандартного раствора соли железа с концентрацией 0,1 мг/мл. В первую делительную воронку – 0 мл (раствор сравнения); в каждую следующую – 0,5 мл; 1 мл; 1,5 мл; 2 мл, 3 мл. Растворы в воронках энергично встряхивают в течение 3 мин. В результате образуется оксихинолят железа зеленого цвета. Для достижения состояния равновесия дают постоять эмульсии 2 минуты. После разделения слоёв переносят нижний окрашенный хлороформный слой в кювету фотоколориметра с толщиной слоя 1 мм и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 440$ нм и $\lambda = 670$ нм.

1.8.3 Ход анализа

Отбирают в делительную воронку объемом 250-500 мл точно 200 мл водопроводной воды с концентрацией алюминия в пределах от 1 до 70 мг и железа 5-30 мг и прибавляют несколько кристаллов персульфата аммония, перемешивают стеклянной палочкой до растворения. Дают раствору постоять несколько минут. Затем приливают 3 мл 2 %-ного раствора 8 – оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 4,5$ (для его приготовления смешивают 102 мл 1 М раствора уксусной кислоты с 98 мл 1 М раствора ацетата натрия и доводят водой до 1 л). Смесь интенсивно встряхивают в течение 3 минут. Малые концентрации алюминия извлекаются практически полностью в ходе одной экстракции. Дают постоять эмульсии до разделения слоёв и затем переносят нижний, окрашенный слой оксихинолята железа и алюминия в кювету. Для увеличения степени извлечения железа и

алюминия проводят повторную экстракцию. Экстракты объединяют, перемешивают и фотометрируют в кювете фотоколориметра с толщиной слоя в 1 мм при длинах волн 440 и 670 нм. В качестве раствора сравнения используют нулевой раствор. Содержание алюминия и железа находят по градуировочным графикам.

При фотометрическом анализе органических веществ значительна погрешность анализа из-за испарения веществ. Чтобы её уменьшить, органический слой сливают в кювету и закрывают крышкой.

Содержание алюминия и железа в водопроводной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат холостого опыта, проведённого параллельно через все аналитические операции, т.е. концентрирования и последующего определения.

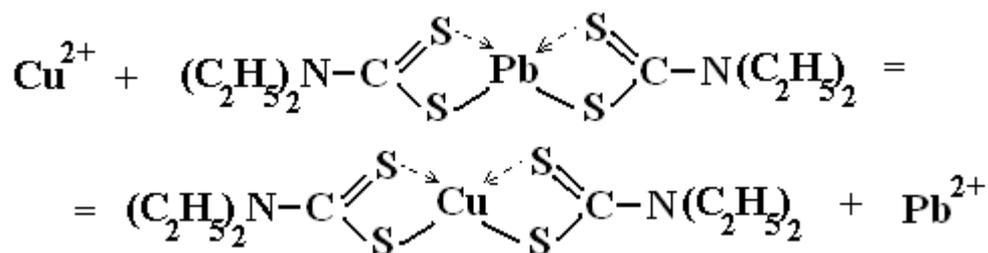
Используя приложение, оцените, превышает ли содержание элементов в водопроводной воде их ПДК?

1.9 Экстракционно – фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца

Медь встречается в природных водах как в виде ионов Cu^{2+} , так и в виде комплексных соединений с различными органическими веществами. Содержание меди в природных водах обычно не превышает нескольких мкг/л.

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромоформными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов характеризуется высокой селективностью.

Сущность метода. При взбалтывании раствора, содержащего ионы меди, с бесцветным раствором диэтилдитиокарбамата свинца $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2\text{Pb}$ в тетрахлориде углерода (или хлороформе) происходит замещение свинца медью и образовавшийся диэтилдитиокарбамат меди в слое органического растворителя окрашивает этот слой в желто-коричневый цвет.



Реакцию можно проводить в довольно кислой среде (pH = 1 - 1,5). В этих условиях в слой органического растворителя переходит только висмут, ртуть и серебро, но последние два элемента образуют с применяемым реагентом бесцветные соединения. Окраска соединения висмута становится заметной

только при концентрации висмута, превышающей 3 мкг/л, что встречается редко. Если содержание висмута выше указанного, то следует взболтать полученный раствор диэтилдителиокарбаматов в органическом растворителе в течение 0,5 минут с 25 мл 5 - 6 н. раствора соляной кислоты. Соединение висмута разрушится, и он перейдет в водный раствор, а соединение меди останется в органическом слое.

Метод экстракции меди с диэтилдителиокарбаматом позволяет определять только двухвалентную медь, которая находится в растворе в виде простых ионов. Если требуется определить общее содержание меди, проводят предварительное разрушение органических соединений меди.

1.9.1 Приготовление стандартного раствора соли меди и раствора диэтилдителиокарбамата свинца

Стандартный раствор, содержащий 3 мкг/мл меди, готовят разбавлением стандартного раствора медного купороса с титром 0,15 мг/мл. Для этого отбирают аликвоту 1 мл стандартного раствора соли меди в мерную колбу объемом 0,05 л и доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Для приготовления раствора диэтилдителиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода в делительную воронку вместимостью 500 мл помещают 50-100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца (х.ч.), перемешивают до растворения соли и вводят в раствор 0,1 г диэтилдителиокарбамата натрия. Образуется белый осадок диэтилдителиокарбамата свинца. В делительную воронку приливают 250 мл тетрахлорида углерода и взбалтывают. Осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 мл. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят его в склянку из темного стекла. В такой склянке реактив может сохраняться 3 месяца.

1.9.2 Построение градуировочного графика

Для приготовления серии стандартных растворов в делительные воронки объемом 100 мл наливают отмеренный объем стандартного раствора соли меди с концентрацией 3 мкг/мл (соответственно в первую воронку 0 мл (холостой раствор), во вторую – 2 мл, в каждую следующую 4 мл; 6 мл; 8 мл), после чего прибавляют 50 мл дистиллированной воды. Затем добавляют 5 капель соляной кислоты (1:1) и 2 мл раствора диэтилдителиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. Всё содержимое воронки энергично взбалтывают точно в течение двух минут, оставляют до разделения слоев и сливают органический нижний слой в сухую кювету с толщиной слоя 3 мм, накрывают сверху крышкой и сразу фотометрируют (т.к. четыреххлористый углерод испаряется) при длине волны $\lambda = 440$ нм (синий светофильтр). В качестве раствора сравнения используют холостой раствор.

1.9.3 Ход анализа

Отбирают в делительную воронку объемом 500 мл водопроводной воды 200 мл, с содержанием меди в пределах от 10 до 15 мг. Затем добавляют 5 капель соляной кислоты (1:1) и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четырёххлористом углероде. Всё содержимое воронки энергично взбалтывают точно в течение двух минут, оставляют до разделения слоёв и, после сливают органический нижний слой в кювету с толщиной слоя 3 мм, накрывают сверху крышкой и сразу фотометрируют относительно холостого раствора при длине волны $\lambda = 440$ нм.

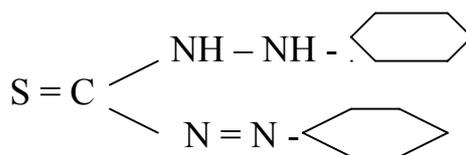
Содержание меди в водопроводной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат холостого опыта, проведённого параллельно через все аналитические операции, т.е. концентрирования и последующего определения.

Часто в водопроводной воде содержатся в больших количествах поверхностно-активные вещества, замедляющие процесс разделения слоев. Для устранения этого влияния в анализируемую пробу добавляют несколько кристаллов безводного сульфата натрия.

Используя приложение, оцените, превышает ли ПДК найденное содержание меди в водопроводной воде?

1.10 Экстракционно – фотометрическое определение меди дитизоновым методом

Сущность метода. В кислой среде и в присутствии избытка дитизона



ионы меди образуют фиолетовый первичный дитизонат $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ – устойчивое соединение, растворимое в неполярных растворителях (CCl_4 , CHCl_3). Эта реакция положена в основу чувствительных фотометрических методов определения меди. В щелочной среде образуется менее интенсивно окрашенный жёлто-коричневый вторичный дитизонат CuDz , также растворимый в CCl_4 и CHCl_3 . Вторичный дитизонат меди (II) может образовываться в нейтральной или кислой среде при недостатке дитизона.

Реакция образования дитизоната меди протекает довольно медленно, поэтому при экстракции необходимо продолжительное встряхивание и рекомендуется применять механическую качалку. На скорость экстракции благоприятное действие оказывает увеличение концентрации дитизона в органической фазе и низкая кислотность водной фазы. Оптимальная скорость экстракции наблюдается при pH 1.

Вместе с медью дитизоном экстрагируются благородные металлы Pt, Pd, Au, Ag и Hg. Обычно содержание этих металлов в исследуемых растворах очень мало и намного меньше, чем содержание меди. Их можно удалить из экстракта путем промывания 1 %-ным раствором иодида калия, который образует с металлами прочные иодидные комплексы. Другой вариант удаления благородных металлов заключается в предварительной экстракции их дитизоном из 1 н. раствора минеральной кислоты. Все благородные металлы, кроме палладия, образуют дитизонаты жёлто-оранжевого цвета, причём скорость экстракции их намного выше скорости экстракции меди. Благородные металлы извлекают небольшими порциями раствора дитизона в четырёххлористом углероде до тех пор, пока органический слой перестанет быстро приобретать жёлтый оттенок и после продолжительного встряхивания станет фиолетовым.

При наличии хлоридов в исследуемом растворе серебро не экстрагируется. Присутствие в растворе цитратов или тартратов несколько мешает экстракции меди дитизоном.

Дитизоновый метод применяют для определения меди в различных материалах, в частности в его сплавах, соединениях урана, биологических материалах [16].

1.10.1 Приготовление стандартного раствора соли меди и раствора дитизона

Готовят стандартный раствор меди с концентрацией Cu^{2+} 1 мг/мл. Навеску сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3,9280 г растворяют в воде, предварительно добавив 1 мл концентрированной серной кислоты, и доливают раствор водой в мерной колбе до 1 литра. Рабочие растворы получают, разбавлением основного раствора водой.

Готовят 0,01 %-ный раствор дитизона в четырёххлористом углероде. Для этого растворяют 50 мг реагента в 100 мл растворителя - четырёххлористого углерода. Отфильтровывают раствор через бумажный фильтр в делительную воронку ёмкостью 500 мл. Реэкстрагируют 100 мл разбавленного раствора аммиака (1:50). Коричневый слой четырёххлористого углерода, содержащий дифенилтиокарбодиазон (продукт окисления дитизона), отбрасывают, а оранжевый аммиачный раствор дитизона подкисляют 1 н. соляной кислотой и встряхивают с 200 мл четырёххлористого углерода до обесцвечивания водного раствора. Полученный зелёный раствор дитизона в четырёххлористом углероде разбавляют растворителем до 500 мл и хранят в склянке из темного стекла под слоем 2 н серной кислоты. Рабочие растворы (например, 0,002 %) получают по мере необходимости путём разбавления основного 0,01 %-ного раствора (порции отбирают пипеткой).

1.10.2 Ход анализа

Если в исследуемом растворе имеются благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag, Hg), то их необходимо удалить. Для этого добавляют минеральную кислоту до ~ 1 н. концентрации, после чего раствор встряхивают в делительной воронке с несколькими порциями (по 0,2-0,1 мл) 0,001 %-ного раствора дитизона в четырёххлористом углероде до изменения зелёной окраски в жёлтую. Экстракцию прекращают, когда последняя порция дитизонного раствора приобретает фиолетовую окраску. Эту порцию следует добавить к полученному описанным ниже способом экстракту $\text{Cu}(\text{HDz})_2$.

К исследуемому раствору, из которого отделили благородные металлы, содержащему не более 40 мкг меди, приливают аммиак (разбавленный раствор, 1 каплю концентрированного аммиака вносят в 25 мл воды) до $\text{pH} \approx 1$, затем переносят в делительную воронку и экстрагируют многократно дитизоном (1 мл 0,002%-ного дитизона соответствует 2,5 мкг меди), пока последняя порция не перестанет изменять зелёную окраску. Встряхивание следует прекратить и слить слой четырёххлористого углерода в химический стакан или в делительную воронку, когда зелёный дитизон полностью перейдет в фиолетовый $\text{Cu}(\text{HDz})_2$. Вымывание последней порции раствора дитизона должно продолжаться не менее 3 минут. Из объединенных экстрактов удаляют свободный дитизон встряхиванием с разбавленным аммиаком. Фиолетовый раствор дитизоната разбавляют четырёххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 50 мл или меньше в зависимости от количества меди. Раствор перемешивают и фотометрируют при 550 нм (жёлто-зелёный светофильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

1.11 Экстракционно - фотометрический метод определения кадмия

Из известных в настоящее время методов наиболее чувствительным и селективным является экстракционно-фотометрический метод определения кадмия с использованием дитизона.

При реакции ионов кадмия с дитизоном в растворе, начиная от нейтрального до сильно щелочного, образуется розовый первичный дитизонат кадмия $\text{Cd}(\text{HDz})_2$, который довольно плохо растворим в четырёххлористом углероде и хорошо растворим в хлороформе. Устойчивость первичного дитизоната кадмия в сильно щелочной среде (5 – 20 % NaOH) позволяет экстракционным методом отделять кадмий от свинца, висмута, олова (II) и цинка, дитизонаты которых не могут существовать в таких условиях. Для маскирования ионов никеля и кобальта добавляют немного диметилглиоксима. Присутствие тартратов препятствует выделению металлов в виде гидроксидов. Благородные металлы (Au, Pt, Pd, Ag, Hg) и медь образуют с дитизоном в щелочной среде вторичные дитизонаты. Перед экстракцией кадмия их удаляют экстракцией дитизоном из кислой среды.

Фотометрический метод определения кадмия с дитизоном относится к высокочувствительным методам. Молярный коэффициент поглощения при $\lambda_{\text{макс.}} = 520 \text{ нм}$ равен $8,8 \cdot 10^4$.

При определении кадмия с помощью дитизона используют исключительно одноцветный метод, так как при экстракции кадмия из сильно кислых водных растворов избыток дитизона полностью переходит в водный слой. Если кадмий извлечён количественно, последняя порция органического экстракта после проведения экстракции остаётся бесцветной.

При слишком высокой концентрации цианидов кадмий не извлекается. Если концентрация цианидов невелика, то при соответствующем избытке дитизона присутствие их не мешает экстракции кадмия, но препятствует экстракции большинства других металлов, которые в щелочной среде могут полностью или частично экстрагироваться вместе с кадмием. Это особенно касается цинка и свинца, если они содержатся в образце в значительном избытке по отношению к кадмию.

Дитизонат кадмия, а также цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой (рН 2), тогда как дитизонаты никеля и кобальта остаются неизменными. Это применяется для отделения кадмия и цинка от никеля и кобальта. Кадмий и цинк можно разделить, используя различную устойчивость их дитизонатов к действию щелочей.

Чтобы избежать окисления дитизона кислородом при экстракции из щелочных растворов (особенно в присутствии марганца), в водный раствор рекомендуют добавлять немного гидроксилamina.

С применением дитизона кадмий определяют в цинковых концентратах, сульфиде цинка, свинце, олове, серебре, боре, алюминии, хrome и его сплавах, бериллии, ванадии, висмуте, природных и сточных водах, биологических материалах и пищевых продуктах.

1.11.1 Реагенты и растворы

1.11.1 Дитизон, 0,002 %-ный раствор в четыреххлористом углероде. Способ приготовления см. в пункте 1.10.1.

1.11.2 Стандартный раствор кадмия, 1 мг/мл Cd. В мерную колбу емкостью 1 л добавляют около 50 мл дистиллированной воды, 2 мл конц. HCl и вносят 1,6310 г хлорида кадмия, высушенного при 110°C . Раствор перемешивают и доливают водой до метки. Рабочие растворы получают разбавлением основного раствора водой.

1.11.3. Тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 20 %-ный раствор. Соль очищают раствором аммиака при рН $\sim 8,5$, встряхивая смесь в делительной воронке с небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1.11.4 Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

1.11.5 NaOH, 40 %-ный раствор. Хранят в полиэтиленовой посуде.

1.11.6 Четыреххлористый углерод.

1.11.2 Ход анализа

Анализируемый раствор, содержащий не более 40 мкг кадмия, подкисляют соляной кислотой до $\text{pH} \sim 2$ и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска слоя растворителя перестанет изменяться. После этого органический слой сливают, а к водному раствору добавляют раствор тартрата (1 мл 20 %-ного раствора тартрата соответствует 7 мг никеля и кобальта в растворе), 0,5 мл раствора диметилглиоксима и аммиак до нейтральной реакции. Через 1 мин приливают 1 мл раствора гидроксиламина и раствор щелочи в таком количестве, чтобы его концентрация в анализируемом растворе была не ниже 5%. Кадмий экстрагируют несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл 0,002 %-ного раствора дитизона соответствует 4,4 мкг кадмия). Экстракцию ведут до тех пор, пока в слое четыреххлористого углерода еще появляется розовое окрашивание $[\text{Cd}(\text{HDz})_2]$. Объединенные экстракты промывают 0,5 %-ным раствором щелочи и водой. Розовый раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл или меньше в зависимости от количества кадмия, доливают до метки растворителем и фотометрируют при 520 нм (зелёный светофильтр), используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения.

1.12 Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия

Ванадий в соединениях может быть пяти-, четырёх-, трех- и двухвалентным. Наиболее устойчивы соединения пятивалентного ванадия. В щелочных растворах присутствуют бесцветные ионы ванадата VO_3^- , в сильноокислой среде – светло-жёлтые катионы VO_2^+ . В области промежуточных значений pH существуют полимерные анионные формы, окрашенные в оранжевый цвет. Ванадий (V) образует комплексные гетерополикислоты с P (V), Mo (V), W (VI), а также пероксидные комплексы.

8 – оксихинолин образует с ванадием (V) в слабокислых растворах ($\text{pH} 2,0 - 5,5$) окрашенное соединение, растворимое в хлороформе и изоамиловом спирте. Для экстракционно-фотометрического определения ванадия используют окрашенный экстракт, содержащий комплекс $\text{VO}(\text{OH})(\text{Ox})_2$. При фотометрических измерениях пользуются в основном максимумом поглощения при 550 нм. Измерения поглощения при более высоком максимуме ($\lambda = 380$ нм) отличаются большей чувствительностью, но менее точны. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора оксихинолината ванадия при 550 нм составляет $3,0 \cdot 10^3$. При длине волны 380 нм $\epsilon = 5,4 \cdot 10^3$. Хлороформные растворы комплекса ванадия имеют устойчивую окраску, если хлороформ не содержит примесей этанола.

Согласно Тейлвитаю, для устранения влияния других металлов, образующих оксихинолинаты в слабо кислых растворах, поступают следующим образом. Хлороформный экстракт, полученный при $\text{pH} 4$, содержащий оксихинолинаты ванадия и железа, а также частично Al, Co, Zn,

Ni, Mo, W, U, Cu, Ti и V, встряхивают со щелочным водным раствором (рН 9,4); при этом ванадий переходит в водную фазу, а железо и другие металлы остаются в хлороформном растворе. Из подкисленного водного раствора снова экстрагируют ванадий хлороформным раствором 8-оксихинолина (несколько меньшей концентрации, чем при первой экстракции) и окрашенный экстракт фотометрируют. Таким образом, оксихинолиновый метод становится избирательным для ванадия.

После экстракционного отделения ванадия в виде оксихинолината и реэкстракции его водным буферным раствором с рН 9,4 ванадий можно определять также и другими методами, описанными ниже.

Оксихинолиновый метод применяют для определения ванадия в природных водах, биологических материалах, продуктах переработки нефти, уране и урановых рудах.

1.12.1 Реагенты и растворы

1.12.1 8 – оксихинолин, 0,5 % и 0,1 %-ный растворы в хлороформе.

1.11.2 Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. а) В разбавленном растворе NaOH растворяют 1,750 г V_2O_5 , предварительно прокалённой при $\sim 500^{\circ}$, раствор подкисляют серной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. б) В воде, добавив 5 мл концентрированного раствора аммиака, растворяют 2,2950 г метаванадата аммония NH_4VO_3 . Полученный раствор подкисляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой в мерной колбе до объёма 1 л. Рабочие растворы получают разбавлением дистиллированной водой основных растворов.

1.11.3 Буферный раствор с рН 9,4. К 800 мл воды прибавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и 20 мл концентрированной азотной кислоты. Приливая растворы аммиака или кислоты, доводят рН раствора до 9,4 (по потенциометру) и разбавляют водой до объёма 1 л.

1.11.4 Хлороформ, не содержащий этанола. Торговый препарат промывают 5-6 раз водой, высушивают безводным $CaCl_2$ и перегоняют.

1.12.2 Ход анализа

Экстракционное отделение ванадия. Устанавливают рН анализируемого раствора, содержащего до 250 мкг ванадия (V), равным $2,8 \pm 0,2$, переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями 0,5 %-ного раствора 8 - оксихинолина. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 2 мин. Объединенный экстракт промывают водой, подкисленной соляной кислотой до рН ~ 3 , и реэкстрагируют ванадий двумя порциями буферного раствора с рН 9,4. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин.

Определение ванадия. Прибавляя 4 н. соляную кислоту, доводят рН полученного указанным выше способом щелочного раствора, содержащего ванадий, до $2,8 \pm 0,2$, и экстрагируют ванадий двумя порциями 0,1 %-ного

раствора 8-оксихинолина (продолжительность встряхивания 2 мин). Экстракты разбавляют хлороформом в мерной колбе ёмкостью 50 мл (или меньшей ёмкостью в соответствии с количеством ванадия) и фотометрируют при 380 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

1.13 Методика комбинированного экстракционного рентгено - флуоресцентного определения содержания РЗЭ и скандия в технологических растворах

Для извлечения неорганических ионов из водных растворов применяют расплавы твердых органических веществ, имеющих низкую температуру плавления. При нагревании они образуют легкоподвижные жидкости, быстро затвердевающие при охлаждении в сплошную массу, пристающую к стенкам сосуда. Температура плавления стеариновой кислоты составляет 69,6 °С.

В зависимости от природы металла экстракционное извлечение происходит либо из слабокислых растворов, как, например, извлекается Sc, РЗЭ, Fe, либо из нейтральных растворов, например, Са. Характер экстракции элементами расплавами стеариновой кислоты – катионообменный. Степень извлечения карбоксилатов металлов возрастает с ростом рН.

Железо (III) совместно с РЗЭ экстрагируется расплавами стеариновой кислоты. Данный факт уменьшает степень концентрирования РЗЭ и затрудняет последующий анализ концентратов. Значения рН количественного извлечения железа находятся в области, близкой к рН гидролиза металла. Это обстоятельство предполагает экстракцию металла в виде гидроксокомплексов.

Время достижения экстракционного равновесия для расплава стеариновой кислоты составляет не более 2-3 минут, при соотношении объёмов расплав - раствор до 1:1000. Высокая скорость экстракции позволяет эффективно извлекать кинетически инертные и легко гидролизующиеся элементы, значительно снижая время анализа.

Использование в качестве экстрагентов металлов смесей алифатических монокарбоновых кислот (АМКК) с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК), диалкилфосфорной кислотой, трибутилфосфатом (ТБФ) в разбавителе – парафине повышает коэффициенты концентрирования в 1000 и более раз при высокой степени извлечения металлов. Введение органических добавок приводит к сдвигу экстракционных кривых в кислую область по сравнению с экстракцией элементов расплавом стеариновой кислоты. Количественная экстракция металлов в сильноокислой области, а также повышенная экстракционная ёмкость системы стеариновая кислота - парафин - добавка объясняются возможностью не только стеариновой кислоты, но и органической добавки выступать в роли экстракционного реагента. Извлечение металлов осуществляется за счет образования смешанных комплексов типа $MeA_n \cdot n(HR)_2$, где А – остаток Д2ЭГФК. Реагент - Д2ЭГФК имеет два активных центра, позволяющих реализовать как катионообменный механизм за счет протона кислотной группы, так и сольватный механизм экстракции путем образования координационной связи катиона металла с группой Р=О кислоты.

Процесс экстракции РЗЭ при использовании системы стеариновая кислота – парафин - Д2ЭГФК характеризуется сравнительно высокой кинетикой реакций. Равновесие устанавливается в течение 15 мин для лантана и 20 минут для извлечения иттрия.

1.13.1 Принципы определения металлов в твердых органических экстрактах на основе АМКК

Сущность комбинированных методик экстракционно-рентгено-флуоресцентного определения РЗЭ в различных объектах заключается в предварительном экстракционном извлечении определяемых элементов, групповом или селективном, и в последующем определении выделенных элементов в твердых экстрактах.

При количественной оценке интенсивностей линий в спектрах смесей РЗЭ возникают затруднения из-за самопоглощения излучения в толстых слоях, поскольку возбуждение атомов образца имеет место не только на его поверхности, но и в более глубоких слоях. Это приводит к необходимости вводить поправки или пользоваться набором стандартных смесей, аналогичных по составу.

Предварительная экстракция металлов расплавами АМКК значительно упрощает состав матриц за счет снижения концентрации сопутствующих элементов или их полного отделения, исключается наложение аналитических линий элементов. Полученные экстракты являются очень удобными объектами для рентгеноспектрального анализа вследствие специфичности их химического состава: определяются содержания относительно тяжёлых металлов в легком наполнителе.

В качестве образцов сравнения излучателей в работе используют экстракты на основе стандартных растворов металлов. Образцы должны быть гомогенны, представительны по химическому составу, иметь максимальную однородность и высокое качество поверхности. Способ подготовки экстрактов к анализу заключается в том, что застывший экстракт помещают в специальные кюветы, лежащие на гладкой стеклянной поверхности.

Применение литых излучателей исключает влияние неоднородности на результаты анализа, экстракты устойчивы во времени. При условии хранения образцов излучателей в бьюксах или полиэтиленовых пакетах их рентгеноспектральные характеристики воспроизводятся в течение нескольких лет.

В качестве аналитического параметра в спектроскопии используют отношение интенсивности излучения определяемого элемента к интенсивности рассеянного анализируемым образцом первичного излучения (I_a/I_p). Режим измерения на спектрометре «Спектроскан - LF»: напряжение – 40 кВ, анодный ток – 100 мА, рентгеновская трубка с медным анодом, аналитические линии элементов – Sc ($K\alpha$), Y ($K\alpha$), La ($L\alpha$). Содержание РЗЭ находят по

предварительно установленным экспериментальным зависимостям:
 $C(Me) = f(I_a / I_p)$.

Диапазон определения иттрия, скандия и лантаноидов в образце составляет от 0,001 до 0,1 масс. %.

1.13.2 Исходные вещества, приготовление растворов

Исходные солянокислые растворы, содержащие РЗЭ, скандий готовят растворением оксидов элементов «ос.ч.» в соляной кислоте квалификации «х.ч.». Для этого навеску оксида иттрия, равную 1,2699 г ($m(\text{Sc}_2\text{O}_3) = 1,5171$ г, $m(\text{La}_2\text{O}_3) = 1,1727$ г), переносят в стакан ёмкостью 50 мл и растворяют в минимальном количестве соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор упаривают на плитке до влажных солей, переносят в мерную колбу объёмом 1 л и доводят до метки водой. Рабочие растворы получают путём разбавления исходных в 100 раз.

Концентрацию лантана и иттрия в растворе определяют фотометрическим методом с помощью смешанного индикаторного раствора следующего состава: 160 г уротропина ($((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$); 10 г сульфосалициловой кислоты ($\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{S}$); 0,3000 г арсеназо I ($\text{R-AsO}_3\text{H}_2$). Раствор готовят в мерной колбе на 1 литр. Буферный индикаторный раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до $\text{pH} = 6,75$. Значение pH контролируют с помощью потенциометра.

В качестве экстрагентов в работе используют Д2ЭГФК, стеариновую кислоту марки «ч», которую очищают от примесей металлов последовательной обработкой соляной кислотой (4 моль/л) и дистиллированной водой при температуре > 70 °С. Инертным разбавителем служит нормальный парафин с числом атомов углерода $n > 15$, квалификации «х.ч.».

Таблица 1.2 – Параметры и условия анализа концентратов РЗЭ

Элемент	La	Sc	Y
Диапазон длин волн	2370 - 2540	3000 - 3150	780 - 910
Аналитическая линия	L_β	K_α	K_α
λ тах линии пика, нм	2459	3032	830
Шаг, нм	1	1	2
Время, с	5	5	2
Порядок отражения	1	1	1
Уравнение регрессии			

1.13.3 Приготовление экстрагентов

Твердые экстрагенты готовят в виде шаровидных гранул путём нагревания до 70 °С смеси реагента и растворителей. Соотношение АМКК - реагент - парафин подбирают таким образом, чтобы получить

максимальную ёмкость, высокую устойчивость и стабильность гранул экстрагента. Для приготовления 15 %-ного раствора требуется 15 г Д2ЭГФК или триалкиламина (ТАА), 65 г высшей карбоновой кислоты и 20 г парафина. Расплав эмульгируют в равный объём дистиллированной воды той же температуры. Полученную эмульсию быстро выливают в холодную воду при постоянном перемешивании. Далее смесь охлаждают до комнатной температуры, гранулы отделяют на стеклянном фильтре и высушивают на воздухе. В опытах по экстракции используют гранулы с диаметром 0,3-0,7 мм.

При увеличении концентрации Д2ЭГФК более 25 масс. % в смеси АМКК – парафин начинают изменяться механические свойства экстрагента: гранулы становятся более вязкими, начинают слипаться. Для улучшения механических свойств гранул в смесь вводят 0,3 - 0,5 масс. % поливинилового спирта [16].

Техника экстракции металлов расплавами АМКК заключается в механическом перемешивании гранул экстрагента с анализируемым раствором в течение определённого времени при температуре 90 °С, отделении экстрагента и формировании из него образца - излучателя. Отмечается четкое разделение водной и органической фаз. Гранулы легче воды и образуют верхний слой, что позволяет извлекать металл не только из растворов, но и из пульп. Содержание металлов определяют в водной и органической фазах соответственно спектрофотометрическим и рентгено - флуоресцентным методами. Спектрофотометрическое определение иттрия и лантана проводят с реагентом арсеназо I, скандия – с арсеназо III (оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоколориметра КФК-2) [17].

1.13.4 Построение градуировочного графика для определения РЗЭ и скандия

В серию стаканов объемом 50 - 100 мл приливают переменный объем от 1 до 5 мл раствора хлорида лантана с концентрацией 1 г/л, 20 мл дистиллированной воды и создают 5 % - ным раствором аммиака рН раствора равным 6,5, затем доливают дистиллированной воды до общего объема 30 мл. Делают по уровню раствора метку на стекле. На аналитических весах взвешивают по 0,3000 г стеариновой кислоты. Экстрагент засыпают в стаканы и проводят экстракцию ионов лантана при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом при температуре 90 °С в течение 5 – 10 минут. Необходимо поддерживать постоянным уровень раствора добавлением дистиллированной воды до метки.

После достижения экстракционного равновесия измеряют рН раствора. Доминирующий механизм экстракции катионообменный, поэтому возможно подкисление системы. Количественное извлечение РЗЭ и скандия наблюдается в диапазоне рН 4,0 – 6,6. Если рН раствора попадает в указанный интервал, застывший экстрагент фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды. Если рН раствора не соответствует количественному извлечению элемента, систему подщелачивают

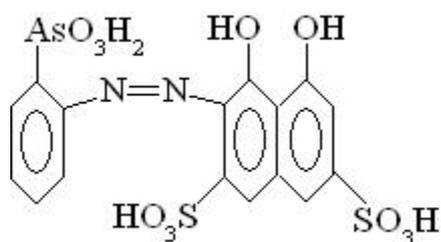
аммиаком и вновь проводят экстракцию при перемешивании на магнитной мешалке с подогревом в течение 5 – 10 минут.

Фильтраты собирают в мерные колбы на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют для фотометрического анализа остаточной концентрации элемента. Высушенный на воздухе экстракт измельчают в ступке до состояния муки и полученный однородный порошок засыпают в кювету и сканируют на «Спектроскане LF» при параметрах сканирования концентратов РЗЭ (таблица 1.2). По данным рентгено – флуоресцентных измерений строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию элемента в экстрагенте (мг/г), а на оси ординат соответствующую ей интенсивность спектральной линии элемента (имп/сек).

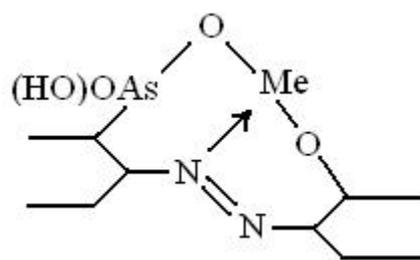
Построение градуировочного графика для иттрия и скандия проводят аналогичным образом. Концентрацию элемента в экстрактах рассчитывают по разности концентраций исходной и остаточной после экстракции. Остаточную концентрацию лантана и иттрия в фильтрате определяют фотометрическим методом с арсеназо I (см. пункт 1.13.5). Скандий в фильтрате анализируют с арсеназо III (см. пункт 1.13.6).

1.13.5 Фотометрический метод определения лантана и иттрия

Сущность метода. Трехвалентные La, Y характеризуются очень слабыми хромофорными свойствами, и поэтому все чувствительные фотометрические методы их определения основаны на применении окрашенных реагентов. Важнейшими из них являются реагенты, содержащие азо- и арсоногруппы. Наиболее широко используется арсеназо I -



обладающий большей чувствительностью и лучшей избирательностью [18]. Именно поэтому анализ растворов на содержание РЗЭ проводят фотометрическим методом с применением арсеназо I. Молекула R-SO₃Na в растворе диссоциирует на ионы R-SO₃⁻ и Na⁺. В растворе группа R-SO₃⁻ дает заряженный анионный комплекс с РЗЭ, который не выпадает в осадок и обладает глубокой устойчивой окраской. Арсоногруппа -AsO(OH)₂ – это кислота средней силы и диссоциирует при pH ~ 3 на ионы O=As(OH)⁻ и H⁺ и далее до O=AsO₂²⁻ при pH ~ 6. В этих условиях (при pH > 6) возможна реакция с РЗЭ. Возможна также координация атомов азота азогруппы с атомом металла (происходит изменение окраски с жёлто-оранжевой на красно-фиолетовую).



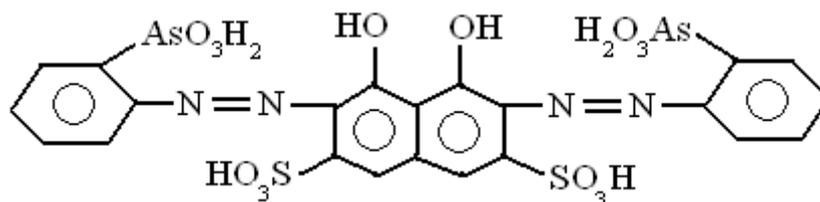
Состав комплекса 1:1. Интервал рН, в котором сохраняется постоянство оптической плотности комплекса РЗЭ с арсеназо I, составляет всего 0,5 единицы рН от 6,25 до 6,75. К комплексу РЗЭ с арсеназо I добавляют раствор соляной кислоты или натриевой щелочи, уротропин, сульфосалициловую кислоту и измеряют рН и оптическую плотность растворов. Отмечено, что от порядка приливания всех компонентов конечный результат не зависит, поэтому предварительно готовят смешанный индикаторный раствор, который включает уротропин, сульфосалициловую кислоту и арсеназо I [19].

Построение градуировочного графика для определения лантана и иттрия. В мерные колбы на 25 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора лантана. В каждую колбу приливают по 5 мл смешанного индикаторного раствора арсеназо I и доводят до метки водой. Оптическую плотность измеряют через 15-20 мин. на приборе КФК – 2 в кюветах с толщиной слоя 20 мм и $\lambda = 590$ нм относительно нулевого раствора. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность (А) от концентрации (С) лантана. Построение градуировочного графика для иттрия проводят аналогичным образом.

Методика фотометрического определения РЗЭ в фильтратах с арсеназо I. Отбирают 5 мл раствора арсеназо I в мерную колбу на 25 мл и приливают аликвотную порцию фильтрата (рН фотометрируемых комплексов = 6,25-6,75) до образования комплекса с лантаном красного цвета (иттрий образует комплексы с арсеназо I темно-красного цвета). Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 20 минут фотометрируют относительно раствора сравнения (холостой раствор готовят разбавлением 5 мл раствора арсеназо I в мерной колбе на 25 мл) при длине волны 590 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Содержание элементов рассчитывают по градуировочному графику.

1.13.6 Фотометрический метод определения скандия

Сущность метода. Арсеназо III представляет собой бисазокраситель на основе хромотроповой кислоты и *o*-аминофениларсоновой кислоты:



По прочности образующихся комплексов реагент арсеназо III на несколько порядков превосходит соответствующий ему моноазокраситель – арсеназо I. Существенную роль в комплексобразовании скандия с арсеназо III играют арсено- и гидроксильные группы, а также хинонная и гидразогруппы. Высокая прочность комплекса Sc с арсеназо III объясняется образованием диагонально симметричного димера.

Определение скандия с арсеназо III может быть выполнено в кислой среде с рН 1-2, т.е. при условиях, когда не происходит образования полиядерных катионов скандия. Максимальная чувствительность реакции наблюдается при рН 1,8; молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda_{\text{макс.}} = 670$ нм равен $2,9 \cdot 10^4$; переход окраски при комплексообразовании из малиновой в синюю [17].

Построение градуировочного графика для определения скандия. В серию мерных колб на 25 мл введите переменное количество раствора соли скандия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ г/л (рабочий раствор готовят разбавлением стандартного с концентрацией 1 г/л). Соответственно в первую колбу 1 мл, во вторую 2 мл, в третью 3 мл и т.д., в последнюю 7 мл соли скандия. В колбы приливают по 2 мл 0,07 % раствора арсеназо III (готовят растворением навески в 0,1 М соляной кислоте) и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Скандий с фотометрическим реагентом образует комплексы фиолетового цвета, фотометрируемые относительно холостого раствора в максимуме поглощения 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Методика фотометрического определения скандия в фильтрах с арсеназо III. Отбирают 2 мл 0,07 % раствора арсеназо III в мерную колбу на 25 мл и приливают аликвотную порцию фильтра (рН фотометрируемых комплексов = 1-2) до образования комплекса со скандием фиолетового цвета. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 15-20 минут фотометрируют относительно раствора сравнения (холостой раствор готовят разбавлением 2 мл раствора арсеназо III в мерной колбе на 25 мл) при длине волны 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Содержание скандия рассчитывают по градуировочному графику.

1.13.7 Ход анализа

Отбирают 200 мл фильтра после кислотного вскрытия технологических объектов с содержанием РЗЭ $\sim 0,1 - 10$ мг в стакан ёмкостью 300 – 400 мл. Добавляют объем подщелачивающего (конц. NH_3) реагента до установления значения рН раствора, равным 6,5. Делают по уровню раствора метку на стекле. Так как механизм экстракции редкоземельных элементов катионообменный, то в процессе извлечения кислотность раствора значительно увеличится. Для предотвращения снижения рН в процессе экстракции периодически добавляют по 1 капле 10 % раствора аммиака или вводят в экстракционную систему навеску “твёрдой щелочи” – анионита АВ-17 в OH^- - форме массой 0,1 г.

Проводят экстракцию ионов металлов расплавом стеариновой кислоты массой 0,3000 г в течение 10 минут при температуре 90 °С и постоянном перемешивании раствора на магнитной мешалке с подогревом. Необходимо поддерживать постоянным уровень раствора добавлением дистиллированной воды до метки. При использовании смеси экстрагента стеариновой кислоты – парафин – Д2ЭГФК экстракцию проводят в течение 30 минут.

После достижения экстракционного равновесия стакан с раствором охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой. При температуре ниже 70 °С органическая фаза застывает в виде плёнки. Измеряют рН раствора. Количественное извлечение РЗЭ и скандия наблюдается в диапазоне рН 4,0 – 6,6. Если рН раствора попадает в указанный интервал, застывший экстрагент фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды. Высушенный на воздухе экстракт измельчают в ступке до состояния муки и полученный однородный порошок засыпают в кювету и сканируют на рентгено – флуоресцентном спектрометре при параметрах сканирования концентратов элементов (таблица 1.2). Содержание РЗЭ в технологических растворах вычисляют по градуировочным графикам и результаты заносят в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Форма отчетности

№	J (Me), имп/с	m _{о.ф.} (Me), мг	C _{о.ф.} (Me), мг/г	W (Me), %

2 Сорбционные методы

Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

Наиболее высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного методов.

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями на твёрдом носителе (сорбентами). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия веществ с сорбентами. Различают адсорбцию (физическая адсорбция и хемосорбция), распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на сорбенте), капиллярную конденсацию – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твёрдого сорбента при поглощении паров вещества, и ионный обмен. В чистом виде каждый из перечисленных механизмов, как правило, не реализуется, и обычно наблюдаются смешанные механизмы [21].

Процессом сорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществить количественную сорбцию-десорбцию и контролировать этот процесс. Для осуществления сорбционных методов не требуется сложного приборного оформления, экстремальных условий, их легко сочетать с методами последующего определения компонентов. Сорбционные методы отличаются высокой технологичностью и легкостью автоматизации. Можно анализировать не только операцию концентрирования, но и само определение, например в хроматографических и проточно-инжекционных методах [22, 23].

При ионообменном концентрировании происходит обменная адсорбция: взамен адсорбированных ионов в раствор переходит эквивалентное количество других ионов, входящих первоначально в состав применённого адсорбента.

Схематично механизм ионного обмена заключается в том, что сначала происходит диффузия иона к частице, затем диффузия вглубь ионообменника к его активным центрам, обмен с ионом, диффузия вытесненного иона к поверхности частицы ионообменника и, наконец, его диффузия в раствор. При перемешивании раствора перемещение ионов к поверхности и от поверхности частицы сорбента происходит быстро и эти стадии существенно не влияют на скорость установления равновесия (за исключением очень разбавленных растворов). Однако диффузия ионов в самой частице сорбента происходит медленно и практически не зависит от перемешивания раствора. Поэтому равновесие устанавливается не мгновенно, а в течение нескольких минут или даже часов, в зависимости от размеров обменивающихся ионов и плотности частицы ионообменника [24].

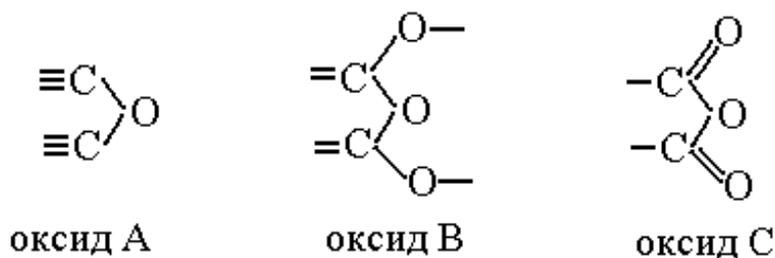
В качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, глинистые минералы, силикагель, оксид алюминия, модифицированные сорбенты на

основе силикагеля и целлюлозы, синтетические неорганические и органические ионообменники и пр.

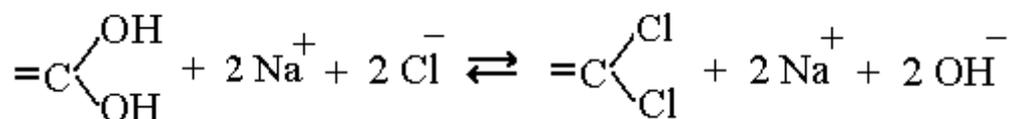
2.1 Сорбция элементов активированным углем

Согласно современным представлениям активные угли – плотные кристаллические агрегаты, имеющие весьма развитую поверхность, систему внутренних каналов и микропор. Адсорбционная способность углей особо чувствительна к структуре микропор. Особо активными центрами на поверхности являются ребра и углы кристаллитов. Углеводороды, присутствующие в угле, не экстрагируются растворителями и не удаляются при дегазации, в связи с чем предполагается, что они связаны химически с граничными атомами углерода в кристаллитах.

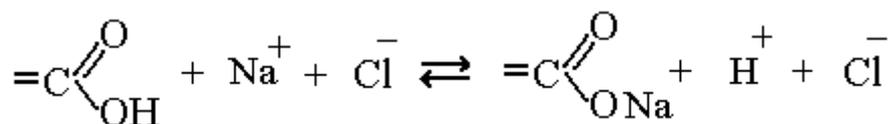
Для объяснения механизма адсорбции на углях предложено несколько теорий, предполагающих действие Ван-дер-ваальсовых сил, образование химических комплексов, электрохимическое взаимодействие. По теории поверхностных химических соединений на поверхности угля имеется три типа оксидов:



При обычных температурах поверхность покрыта оксидом В. При окислении поверхности образуется оксид С (окисленный уголь). Наличие оксидов кислого (С) и основного (А и В) характера придает амфотерный характер поверхности угля при поглощении кислот и щелочей и определяет адсорбционные свойства углей в растворах электролитов. В водных растворах оксиды гидратируются с образованием OH^- - групп. Оксиды А и В в реакциях проявляют анионообменные свойства, замещая гидроксидные группы на анионы кислотных остатков:



Оксид С проявляет в реакциях катионообменные свойства, замещая катион водорода на катион металла:



Обычный активный уголь хорошо поглощает сильные кислоты и не поглощает щелочи, окисленный – наоборот. Адсорбция сильных электролитов на углях носит в основном ионообменный характер. При этом абсолютная величина поглощения сильных электролитов значительно меньше адсорбции поверхностно - активных неэлектролитов, их значения составляют 0,5 и 3,2 ммоль/г. Для органических веществ наблюдается молекулярная адсорбция. Примеры применения неокисленных углей для целей разделения и очистки веществ в водных растворах немногочисленны в связи с небольшими величинами ёмкости для электролитов. Активные угли используют в промышленности для сорбции рения, золота, молибдена, серебра, ртути, меди, щелочных и щелочноземельных металлов.

Разработаны методики, повышающие эффективность и селективность сорбции с помощью использования комплексообразователей. Сущность метода сводится к преимущественной адсорбции комплексных ионов на поверхности угля, по сравнению с простыми. Комплексообразователи изменяют природу микропримесей и переводят их в более сорбируемую форму. Так как величина адсорбции макрокомпонента (электролита) значительно меньше адсорбции комплекса (неэлектролита), данный метод позволяет проводить тонкую очистку веществ от микропримесей из насыщенных по макрокомпоненту растворов. Степень и эффективность разделения при применении комплексообразователя определяется константой нестойкости комплекса, природой и строением лиганда, зарядом комплекса. В конечном итоге механизм адсорбции молекулярный, и наибольшей сорбируемостью обладают комплексы, образующие с ионами металлов высокопрочные труднорастворимые соединения. В целом, механизм взаимодействия несколько более сложный, чем просто молекулярная адсорбция и сопровождается побочными явлениями.

Адсорбционно-комплексообразовательный метод может быть осуществлен в разных вариантах. В одном из них реагент-комплексообразователь вводят в очищаемый раствор, который пропускают через колонну с активным углем. В другом реагент наносят на активный уголь и через колонну пропускают очищаемый раствор. В качестве комплексообразователей используют α -нитрозо- β -нафтол, диметилглиоксим, 8-оксихинолин, дитизон, купферон, фосфорорганические эфиры, диэтилдитиокарбаминат натрия.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к окисленным активным углям. Они легко регенерируются; устойчивы к химическим, термическим и радиационным воздействиям; обеспечивают высокую степень извлечения микропримесей, даже если содержание основного компонента превышает в $10^5 - 10^9$ раз. Основные исследования по методам получения, структуре и свойствам окисленных углей проведены группой ученых под руководством Д.Н. Стражеско и И.А. Кузина. Обменная ёмкость окисленного

угля составляет 2 - 5 мг-экв/г и обуславливается наличием на поверхности различных функциональных групп, в основном, карбоксильных и фенольных, а также ионами водорода, составляющими наружную обкладку его двойного электрического слоя. С увеличением степени окисления угля растет абсолютное содержание функциональных групп всех типов и усиливаются их кислотные свойства, что объясняется их взаимным влиянием и различием в расположении шестичленных углеводородных колец. И.А. Кузин и Б.К. Страшко предполагают наличие не менее четырёх типов структур в поверхностном слое угля, в которых функциональные группы отличаются по степени кислотной диссоциации (рисунок 2.1). По их мнению, избирательность угля проявляется к ионам, образующим комплексные или нерастворимые соединения с органическими кислотами.

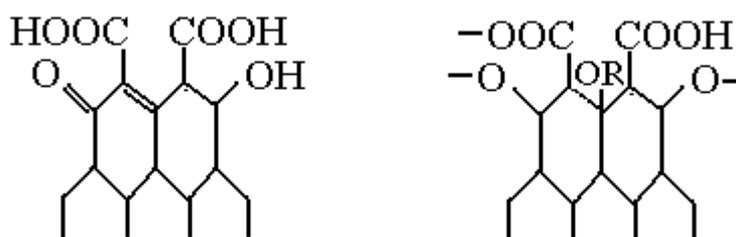


Рисунок 2.1 - Типы функциональных групп на поверхности окисленного активированного угля

В целом возможность сорбции ионов на углях определяется относительным положением ионов в ряду адсорбируемости: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{La}^{3+} \ll \text{Cu}^{2+} \ll \text{Fe}^{3+}$.

В настоящее время большое число соединений очищают от примесей с помощью окисленных углей. Окисленные угли могут быть изготовлены в лаборатории по методикам с применением окислителей [25].

Известно применение в практике ионного обмена сульфоуглей. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катионообменники сульфированием их концентрированной серной кислотой при повышенной температуре [26].

2.2 Типы ионообменников

Различают неорганические и органические ионообменники. Природные минеральные ионообменники представляют собой, как правило, кристаллические алюмосиликаты.

Наиболее важными представителями этой группы являются **цеолиты**. К ним относятся такие минералы, как шабазит $(\text{CaNa}_2)(\text{Si}_2\text{AlO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стильбит $(\text{Na,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цеолиты обычно имеют трехмерную «каркасную» решетку, состоящую из «ажурной» структуры тетраэдров и содержащую до 50% от общего объема кристалла пустот и каналов. Входные отверстия (окна) из каналов в полости цеолитов образованы кольцами из атомов кислорода и являются наиболее узкими местами каналов.

Из-за их ограниченных размеров на цеолитах способны к обмену лишь относительно небольшие ионы, например, щелочных, щелочноземельных металлов, ионы никеля, кобальта, цинка. Обменная емкость, определяемая соотношением Si/Al в структуре ионита, наиболее высока для цеолитов А и Х (5,5 и 4,7 мг-экв/г гидратированного цеолита). Обменная емкость у самого распространенного в природе цеолита - клиноптилолита составляет 2,2 мг-экв/г. Часто на цеолитах наблюдается неполный обмен ионов, т.к. существуют центры, доступные одним и недоступные другим ионам. В этих случаях степень обмена ионами сильно зависит от температуры.

Цеолиты – типичные микропористые сорбенты, охотнее всего сорбирующие полярные вещества. Поэтому они применяются как прекрасные осушители газов и жидкостей: молекулы воды сорбируются в их полостях, ориентируясь вокруг обменных катионов. В отсутствие значительных количеств полярных веществ цеолиты хорошо сорбируют и неполярные вещества, если они могут входить в кислородные кольца цеолита.

Цеолиты успешно используют в составе моющих средств (например, цеолит 4А), в атомной промышленности в качестве поглотителя радиоактивного ^{137}Cs (клиноптилолит), в процессах разделения ионов и т.д.

У **глинистых минералов** чаще всего встречается слоистая решетка, состоящая из слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров, наложенных друг на друга и образующих элементарный пакет (рисунок 2.2).

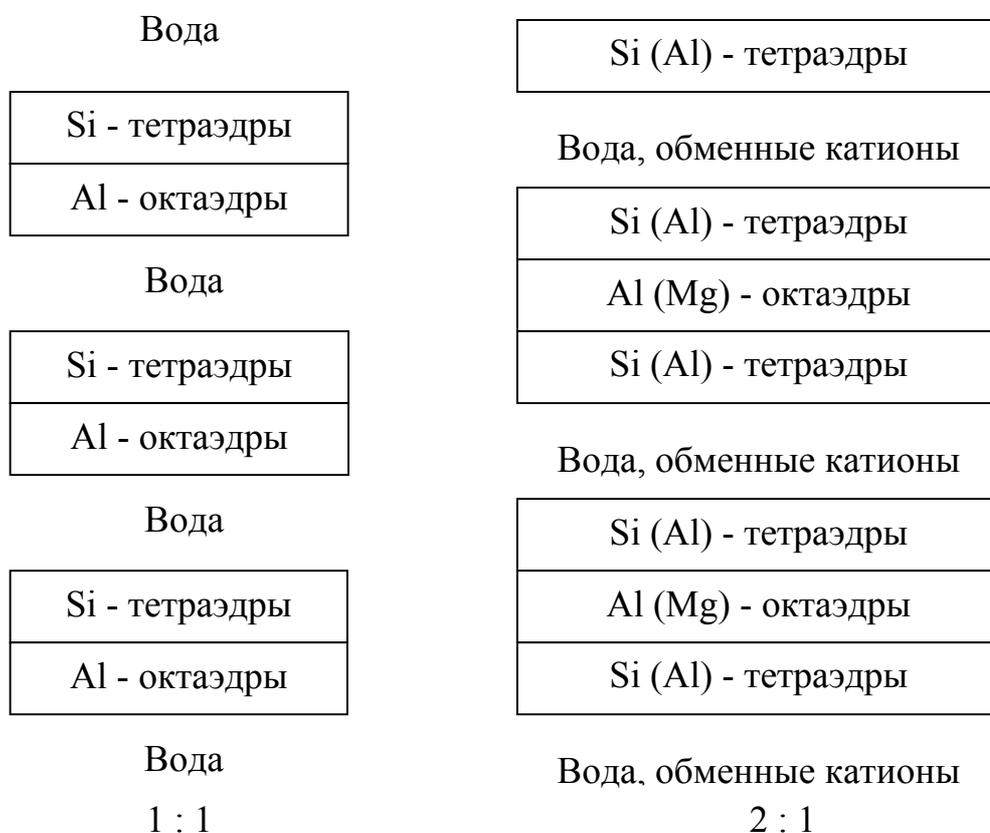


Рисунок 2.2 – Схема строения набухших слоистых кристаллов глинистых минералов типа 1:1 и 2:1

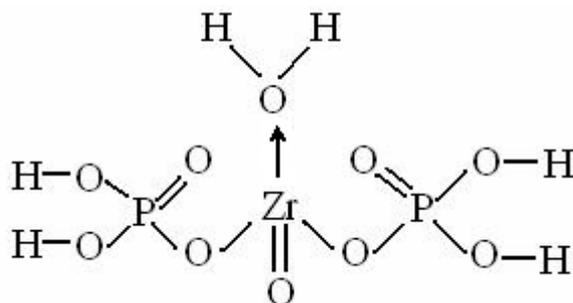
Кристаллы глинистого минерала состоят из десятков и сотен таких элементарных пакетов, собранных в стопки и удерживаемых вместе Ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения и отчасти водородными связями. Различают минералы типа 1:1 (при наличии в элементарном пакете 1 октаэдрического и 1 тетраэдрических слоев) и 2:1 (содержит 2 тетраэдрических слоя). Элементарные пакеты минералов типа 2:1 заряжены отрицательно. Их заряд возникает в результате частичного изоморфного замещения в тетраэдрическом слое четырехзарядных катионов кремния на трехзарядные катионы алюминия и в октаэдрическом слое – трехзарядного катиона алюминия на двухзарядный ион магния. В решетках минералов типа 1:1 изоморфного замещения практически нет, поэтому их отрицательный заряд невелик и обусловлен диссоциацией функциональных групп $\equiv SiOH$ и $= AlOH$, образующихся на краях, углах и в местах излома пакетов.

Кристаллы минералов весьма малы и являются коллоидными частицами. Например, кристаллы монтмориллонита можно наблюдать лишь в электронный микроскоп. Из-за высокой дисперсности минералы имеют большую поверхность и являются хорошими сорбентами (особенно для полярных веществ) и наполнителями. Обменная емкость различна и колеблется от 10 (например, у каолинита) до 100 – 140 мг-экв/100г (монтмориллонит, вермикулит). Все глинистые минералы проявляют высокую избирательность к иону цезия. Для вермикулитоподобных минералов характерна высокая селективность к ионам K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ [27].

Синтетические неорганические ионообменники получают на основе алюмосиликатов. Этот тип ионообменников называют пермутитами, их состав отвечает общей формуле $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mNa_2O \cdot pH_2O$.

При определении следов элементов часто используют ионообменную целлюлозу и синтетические неорганические ионообменники на основе чистых соединений (вольфрамат, молибдат циркония, оксиды Zr (IV), Th (IV), Ti (IV) и Sn (IV)).

Синтезирован класс неорганических ионообменников на основе фосфатов циркония и титана, имеющих следующую структуру:



В зависимости от условий получения цирконилфосфатный ионообменник может иметь полимерную аморфную структуру или кубическую кристаллическую решетку. Данные ионообменники обладают высокой избирательностью по отношению к ряду ионов, таких как уранил-ионы UO_2^{2+} ,

и позволяют отделить его от продуктов деления урана (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce , Pu^{4+} и т. д.) [26].

После освоения производства **синтетических ионообменных органических смол** сфера применения неорганических ионообменников существенно сократилась. Ионообменные смолы являются высокополимерными соединениями, содержат фиксированные ионогенные группы (функциональные группы) и эквивалентное им по заряду количество ионов противоположного знака – противоионы. Противоионы являются легко подвижными и свободно переходят из ионита во внешнюю среду в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты не растворимы в воде и органических растворителях, устойчивы по отношению к кислотам и щелочам, к действию окислителей, механически прочны, окрашены в различные цвета.

В зависимости от того, какие ионы способны обменивать иониты с внешней средой, их можно разделить на следующие группы (таблица 2.1):

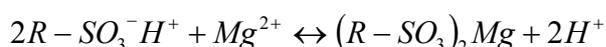
Таблица 2.1 - Техническая характеристика ионообменных смол [28]

Марка	Активные группы	Размер частиц, мм	Обменная ёмкость, ммоль/г сухого обменника	
			по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl
1	2	3	4	5
Анионит АВ-17-8	$[\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$	0,3 - 1,2	3,4 - 4,3	2,8
Анионит ЭДЭ-10П	$\begin{matrix} \text{R}_1 \\ -\text{N}^+ \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \\ \equiv\text{N}; =\text{NH}; \end{matrix}$	0,4 - 1,8	8,0 - 9,5	1,0
Анионит АВ-16 ГС	$\text{N}^+; \equiv\text{N}; =\text{NH};$	0,4 - 1,6	8,0 - 10,5	1,2 - 2,0
Анионит АН-2Ф	$\equiv\text{N}; =\text{NH}; -\text{OH}$	0,4 - 2,0	7,5	-
Анионит АН-1	$=\text{NH}; -\text{NH}_2$	0,4 - 2,0	4,5 - 5,5	-
Анионит АН-31	$\equiv\text{N}; =\text{NH}; \text{OH}^-$	0,4 - 2,0	9,5	-
Катионит КУ-1	$-\text{SO}_3\text{H}; \text{OH}^-$	0,4 - 2,0	4,2	2,0
Катионит КУ-2-8	$-\text{SO}_3\text{H}$	0,3 - 1,2	-	4,9 - 5,1
Катионит КБ-4	$-\text{COOH}$	0,3 - 1,5	-	8,5 - 10,0
Катионит КБ-4П-2	$-\text{COOH}$	0,2 - 1,0	-	9,5 - 10,5

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
Катионит Duolit ES-463	$C_6H_4-PO(OH)_2$	0,3 – 1,2	6,6	-
Амфолит Retardion 11 A 8	$-N^+(CH_3)_3;$ $-COOH$	0,1 – 0,3	1,2	-

1) Катионообменные смолы (катиониты) содержат кислотные группы: сульфогруппу – SO_3H , карбоксильную – $COOH$ и др. Подвижный ион водорода кислотных групп способен обмениваться на другие катионы, находящиеся в растворе, например, по реакции:



где R – полимерная матрица смолы.

2) Анионообменные смолы (аниониты) содержат в своей структуре реакционноспособные основные группы. Наиболее распространены аниониты с группой четвертичного аммониевого основания с хлоридом или гидроксидом в качестве противоиона: $R-CH_2N(CH_3)_3^+ Cl^-$, $R-CH_2N(CH_3)_3^+ OH^-$ (хлоридная и гидроксильная форма анионита). Функциональная группа $-CH_2N(CH_3)_3^+$ - относительно сильное основание. Слабоосновные анионитные смолы часто содержат вторичные или третичные аминогруппы.

3) Амфолиты – иониты, содержащие закрепленные кислотные и основные группы и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты [27]. Биполярные смолы почти не поглощают неэлектролиты и слабо удерживают электролиты. Это свойство используется для группового разделения веществ. В отличие от механических смесей катионита и анионита биполярные смолы практически полностью освободить от адсорбированных ионов простой промывкой колонки.

Синтезированы бифункциональные смолы, содержащие сульфо ($-SO_3H$) и карбоксильные ($-COOH$) группы и фенольные группы ($-C_6H_4OH$). Такие ионообменники используют как в сильнокислотных растворах, так и в щелочных.

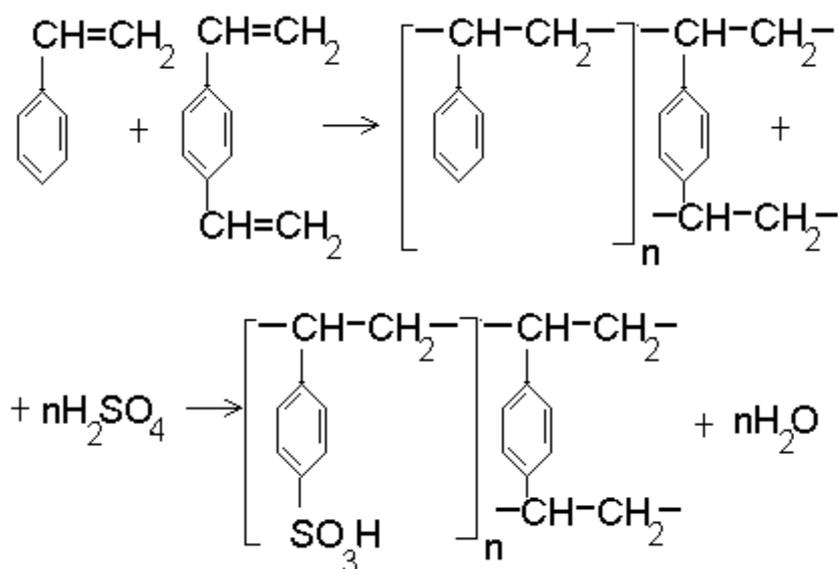
В настоящее время получены ионообменные смолы, содержащие в своем составе сложные функциональные группы (хелатные иониты), характеризующиеся высокой селективностью по отношению к ионам определенных металлов [29].

Разнообразно применение ионообменных смол: хроматографическое разделение (в том числе групповое разделение веществ заряженных и незаряженных и разделение по знаку заряда), удаление ионов из растворов, концентрирование ионов, изменение солевого состава жидкостей, введение нужных ионов в реакционную смесь при проведении реакции посредством фильтрования через колонку, катализ [30].

По сравнению с другими ионитами ионообменные смолы отличаются высокой обменной емкостью, хорошими кинетическими характеристиками в сочетании с хорошими фильтрационными свойствами, высокой химической устойчивостью в агрессивных условиях, удовлетворительной механической прочностью, универсальностью действия. По отдельным показателям смолы уступают некоторым другим ионообменным материалам: циркониевым ионитам – по радиационной и термической стойкости, а также по селективности в отношении щелочных и щелочноземельных металлов; ионообменным целлюлозам – по проницаемости для макромолекул и мягкости условий сорбции и десорбции; поверхностно-слойным ионообменникам – по пригодности для ВЭЖХ [31].

2.3 Синтез ионообменных смол

Получают ионообменные смолы методами сополимеризации в виде правильных шариков (бисер) или реже методами поликонденсации в виде зерен произвольной формы. Среди катионообменников полимеризационного типа широкое применение нашли сополимеры стирола и дивинилбензола, которые синтезируют в присутствии серной кислоты при определенной температуре, получаемый продукт имеет трехмерную пространственную структуру:



Каждая молекула дивинилбензола, как мостик, соединяет две соседних линейных цепи. Трехмерная цепная структура такого рода значительно дотраивается и разветвляется в пространстве (рисунок 2.3).

Промышленностью выпускаются смолы на базе производных нафталина, резорцина, бутадиенового каучука, производных стирола и бутадиена, стирола, дивинилбензола и малеинового ангидрида, фенола и формальдегида, поливинилового спирта, полиэтилена, поливинилхлорида, метакриловой кислоты и акриламида, метакриловой кислоты и резорцина и т.д. Свойства матрицы существенно сказываются на свойствах ионита, в том числе и на его избирательности к различным ионам, что особо заметно у слабокислотных и слабоосновных ионитов.

Ионогенные группы вводят в полимер сразу при синтезе, либо на последней стадии синтеза путем специальных реакций сульфирования, аминирования, фосфорилирования и т.д.

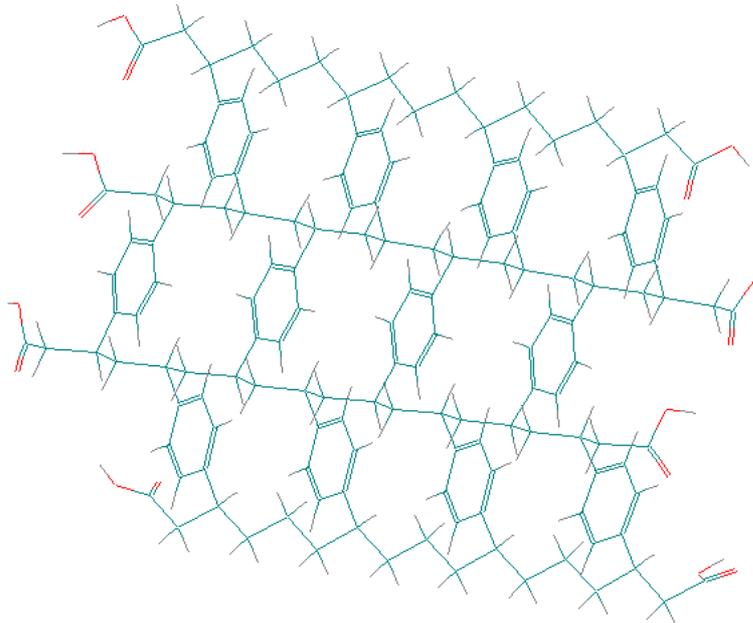


Рисунок 2.3 – Пространственная структура карбоксильного катионита, полученная полуэмпирическим методом MINDO 3

Обычные смолы имеют сетчатую гелевую структуру без истинных пор. Распределение поперечно-сшивающих мостиков редко бывает равномерным. Часто в зерне наблюдаются участки повышенной и пониженной сшитости. Такие сгустки и разрежения рассеяны по зерну случайным образом. Специальными методами получают так называемые изопористые смолы (ИП) с равномерным распределением мостиков в полимерной сетке геля. Помимо смол с непрерывно-гелевой структурой вырабатываются макропористые (МП), или макропореткулярные, смолы, в структуре которых содержатся истинные поры надмолекулярного размера (чаще 20 – 100 нм, иногда до 10^4 нм). Макропористые смолы характеризуются повышенной скоростью сорбции ионов.

2.4 Подготовка ионообменников к работе

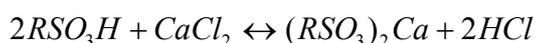
Перед использованием ионитов их разделяют по фракциям путем просеивания через сито с определенными отверстиями. Для аналитических целей применяют ионообменники с размером зерен 0,2 - 0,5 мм.

Товарные ионообменники обычно содержат примеси металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и других (включения, образующиеся при синтезе вследствие коррозии аппаратуры), а также низкомолекулярные и растворимые продукты, которые перед началом аналитических работ следует удалить с помощью кислот и щелочей, а также органическими растворителями.

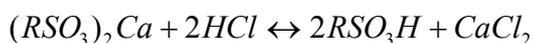
После очистки ионообменник переводят в требуемую ионную форму, применяя для этого растворы соответствующих реагентов и воду, которая не

содержит примесей. В качестве реагентов используют раствор HCl для перевода катионообменника в H⁺ - форму, раствор щелочи для перевода анионообменника в OH⁻ - форму, раствор хлоридов или других растворимых солей для получения соответствующих солевых форм (Na⁺ - форма, Cl⁻ - форма и т. д.). Ионообменник будет заряжен в ту или иную форму, если концентрации реагента на входе в колонку с ионообменником и в элюате равны.

Регенерацию ионообменников чаще всего проводят химическим методом, который заключается в обработке ионообменника реагентами, содержащими вытесняющий ион. Катионообменники регенерируют соляной кислотой, а также разбавленными растворами азотной и серной кислот:



стадия регенерации



Анионообменники можно регенерировать раствором гидроксида натрия. Скорость регенерации повышается в случае нагревания регенерирующего раствора.

2.5 Ионообменные равновесия

Существует значительное различие между адсорбцией неэлектролитов (а также слабых электролитов) и сильных электролитов. Поглощение слабых электролитов и неэлектролитов состоит в распределении их между внешним раствором и жидкостью в порах ионообменника и описывается изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха (рисунок 2.4). При распределении имеет значение сетчатость (поперечная связанность) матрицы ионообменника: большие молекулы не могут проникнуть через узкие поры и поэтому не поглощаются сильносшитыми ионообменниками или сорбция их очень мала. Закономерности адсорбции сильных электролитов иные, так как при этом действуют электростатические силы, которые не играют роли при адсорбции слабых электролитов и неэлектролитов.

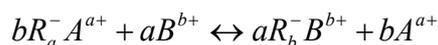
Если катионообменник, насыщенный противоионами А, контактирует с разбавленным раствором сильного электролита АУ, то концентрация катионов А в ионообменнике будет больше, чем в растворе, а концентрация анионов больше в растворе, чем в ионообменнике. Поэтому катионы стремятся диффундировать из фазы сорбента в раствор, а анионы — из раствора в фазу ионообменника. В результате этого процесса на границе раздела фаз возникает разность потенциалов — потенциал Доннана. При равновесии стремление ионов к диффузии из-за возникшего градиента концентрации компенсируется действием электрического поля. Разность потенциалов частично или полностью вытесняет электролит из

ионообменника. Практически ионообменник, находящийся в равновесии с раствором сильного электролита, всегда содержит небольшое количество катионов, а также эквивалентное им количество противоионов, избыточное по сравнению с количеством противоионов, необходимых для нейтрализации заряда фиксированных ионов. Доннановский потенциал тем выше, чем больше разница концентраций в ионообменнике и в растворе; он растет с уменьшением концентрации раствора и с увеличением концентрации фиксированных ионов. Значение доннановского потенциала обратно пропорционально заряду иона. Если ионообменник насыщен многозарядным ионом, то уже небольшая разность потенциалов компенсирует стремление противоионов к диффузии в раствор.

Таким образом, вытеснению сильного электролита из фазы ионообменника способствуют малая концентрация внешнего раствора, высокая емкость и большая степень поперечной связанности ионообменника. Только сильное сродство ионообменника к иону электролита противодействует исключению электролита из фазы ионообменника.

Равновесие ионного обмена зависит от природы ионогенных групп высокомолекулярного каркаса ионообменника и свойств раствора, т.е. от рН среды, природы поглощенных ионов, концентрации раствора.

Если ионообменник, насыщенный противоионами А, поместить в раствор электролита ВУ, то происходит обмен ионов. В общем виде ионообменная реакция между однозарядными ионами и ионами с различными зарядами может быть представлена уравнениями:



Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен, если не осложняется побочными реакциями в обеих фазах (гидролиз, полимеризация и др.), и протекает до установления состояния равновесия. При теоретическом обсуждении ионообменного равновесия обычно употребляется термодинамическая константа равновесия. Она определяется термодинамическим соотношением $\Delta G^0 = -RT \ln K_{B/A}$, где ΔG^0 - изменение стандартной свободной энергии при полном переводе 1 моль ионообменника из А-формы в В-форму.

Поэтому в соответствии с законом действия масс для ионообменных реакций можно записать термодинамические константы равновесия:

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^+}}{a_{A^+} \cdot a_{B^+}} \quad (2.1)$$

$$K_{B/A}^T = \frac{\left(\frac{a_{B^+}}{B}\right)^a \cdot \left(a_{A^{a+}}\right)^b}{\left(\frac{a_{A^{a+}}}{A}\right)^b \cdot \left(a_{B^{b+}}\right)^a}, \quad (2.2)$$

где $a_{\overline{A}^+}$, $a_{\overline{B}^+}$, $a_{\overline{A}^{a+}}$, $a_{\overline{B}^{b+}}$ - активности ионов A^+ , B^+ , A^{a+} , B^{b+} в ионообменнике (черточкой отмечены ионы, находящиеся в фазе ионообменника);

a_{A^+} , a_{B^+} , $a_{A^{a+}}$, $a_{B^{b+}}$ - активности A^+ , B^+ , A^{a+} , B^{b+} в растворе при равновесии: a , b — заряды ионов.

При введении коэффициентов активности в выражение константы равновесия $K_{B/A}^T$ учитывается поправка, обусловленная взаимодействиями ионов в растворе. Выражение термодинамической константы равновесия принимает следующий вид:

$$K_{B/A}^T = \frac{[\overline{B^+}] \cdot [A^+]}{[A^+] \cdot [B^+]} \cdot \frac{f_{\overline{B^+}} \cdot f_{A^+}}{f_{A^+} \cdot f_{B^+}} \quad (2.3)$$

где $[\overline{A^+}]$, $[\overline{B^+}]$, $[A^+]$, $[B^+]$ - аналитические концентрации индивидуальных компонентов;

f_{A^+} , f_{B^+} - коэффициенты активности.

Для расчета термодинамической константы равновесия по уравнениям (2.1) и (2.2) активности ионов в растворе могут быть вычислены с учетом коэффициента активности по концентрации соответствующих солей, находящихся в системе. Активности ионов в фазе ионообменника определяют при помощи сложных математических расчетов.

В аналитической практике обычно при работе с малыми концентрациями элементов вместо термодинамической константы равновесия ионного обмена используют концентрационную константу равновесия (т. е. не учитываются коэффициенты активности):

$$K_{B/A} = \frac{[\overline{B^+}] \cdot [A^+]}{[A^+] \cdot [B^+]}. \quad (2.4)$$

Эту константу равновесия часто называют коэффициентом селективности.

В случае, если обмениваются ионы разного заряда, то коэффициент селективности принимает вид:

$$K_{B/A} = \frac{[\overline{B^{b+}}]^a \cdot [A^{a+}]^b}{[\overline{A^{a+}}]^b \cdot [B^{b+}]^a} \quad (2.5)$$

Коэффициент селективности не является постоянной величиной и зависит от свойств раствора, общей его концентрации, количественных соотношений ионов A^+ и B^+ , от температуры. Он характеризует сродство данного ионообменника к иону B^+ по сравнению с ионом A^+ . Сильное взаимодействие одного из ионов, А или В, с фиксированными группами ионообменника не гарантирует высокой селективности ионообменника по отношению к этому иону, потому что данный ион может столь же сильно взаимодействовать с ионами или молекулами воды в фазе раствора.

Явления селективности могут возникать исключительно за счет взаимодействий в фазе раствора. По Райхенбергу, селективность — это конкурентная борьба коионов (ионов одинакового с фиксированной группой знака заряда) раствора, ионогенных групп ионообменника и молекул воды обеих фаз (раствора и ионообменника) за сольватацию обменивающегося противоиона. Термин «сольватация» в данном случае охватывает все явления, приводящие к рассеиванию заряда иона и снижению его свободной энергии. Направление реакции ионного обмена определяется тем противоионом, при сольватации которого достигается большее снижение свободной энергии. Ион, менее склонный к сольватации, вытесняется в фазу с более слабыми сольватирующими свойствами.

Например, из двух ионов, имеющих одинаковый заряд А и В, если ион А гидратирован сильнее, чем ион В, то ион А при прочих равных условиях будет находиться в разбавленной водной фазе раствора, где имеется больше «свободных» молекул воды для его гидратации, чем в концентрированной фазе ионообменника. Значит, ион В переходит в фазу ионообменника не потому, что он обладает каким-то особым сродством к фазе ионообменника, а просто потому, что склонность иона А к гидратации выражена сильнее. Если, к тому же, ион А сильнее, чем ион В, взаимодействует с коионами раствора, селективность ионообменника по отношению к иону В будет еще больше. При этом движущей силой селективности будет комплексообразование иона А в растворе, а не взаимодействие иона В с ионообменником. Если противоионы неодинаково взаимодействуют с фиксированными группами ионообменника, т. е. ион А взаимодействует с ними сильнее, то селективность ионообменника к иону В понизится. Таким образом, положение ионообменного равновесия определяется доминирующей из ряда конкурирующих реакций противоионов - с ионогенными группами матрицы, коионами в растворе и с водой в обеих фазах [32].

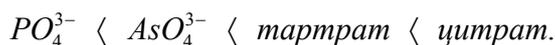
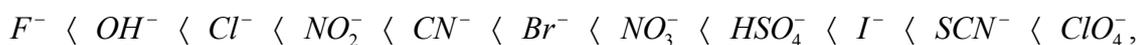
Экспериментально установлены так называемые *ряды сродства* или *ряды селективности (лиотропные ряды)* ионов по отношению к ионообменникам.

Порядок селективности гидратированных ионов щелочных металлов на сульфокатионообменниках соответствует следующему ряду: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$, т. е. с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается селективность иона к иониту. Из щелочных металлов хуже всех на сульфокатионитах сорбируется наиболее гидратированный ион лития. Его

коэффициент селективности условно принят за единицу. Ион Cs^+ имеет большой коэффициент селективности ($K = 3,25$), и он наименее гидратирован.

Для щелочноземельных металлов селективность возрастает в ряду: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. В случае ионов с разными зарядами сорбция их усиливается с увеличением заряда иона: $\text{M}^+ < \text{M}^{2+} < \text{M}^{3+} < \text{M}^{4+}$.

Ряды родства установлены и для анионообменников. Имеется, например, следующий ряд:



Если катион M^{z+} образует с анионом L в растворе комплексы состава ML , ML_2 , ..., ML_n , то образующийся комплексный ион будет оказывать влияние на ионообменное равновесие, так как комплексы ML_n могут быть нейтральными, катионными или анионными. Процессы комплексообразования широко применяются для разделения ионов в ионообменной хроматографии.

Коэффициент селективности рассчитывают по экспериментальным данным. При обмене ионов одинакового заряда коэффициент селективности не зависит от единиц измерения концентрации иона в растворе и ионите. В случае обмена ионов с неодинаковыми значениями зарядов, показатели в уравнении (2.5) будут различными, и, следовательно, коэффициент селективности будет зависеть от единиц измерения концентрации в обеих фазах. Обычно в практике ионного обмена концентрации растворов выражают через молярные или эквивалентные концентрации, а в фазе ионита — через молярные или эквивалентные доли.

Селективность ионообменника к тому или иному иону можно оценить с помощью изотерм обмена, которые показывают зависимость равновесной концентрации или эквивалентной доли иона в ионообменнике от концентрации или эквивалентной доли его в растворе при заданной температуре (рисунок 2.4).

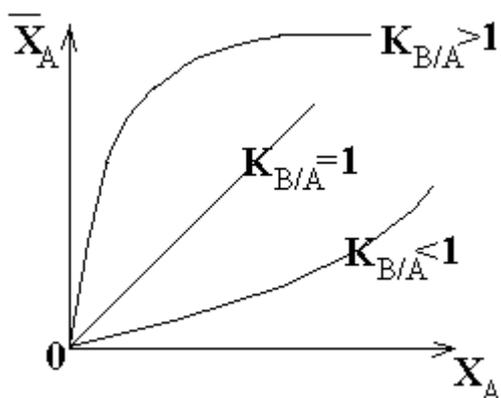


Рисунок 2.4 - Изотермы ионного обмена для систем с различными значениями констант равновесия

Если $K_{B/A} = 1$, изотерма линейна (изотерма Генри), при этом сродство ионита к разделяемым ионам одинаково. При $K_{B/A} > 1$ изотерма выпуклая (изотерма типа Ленгмюра), она линейна при малых концентрациях иона в растворе, а при больших концентрациях количество сорбированного вещества стремится к постоянному значению.

На практике способность двух ионов к разделению часто выражают фактором разделения $\alpha_{A/B}$. Фактор разделения показывает отношение коэффициентов распределения двух веществ, для конкретных условий при определенной температуре.

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.6)$$

где D_A и D_B - концентрационные коэффициенты распределения веществ А и В.

Концентрационный коэффициент распределения (D или K_p) – отношение общей (аналитической) концентрации вещества в ионообменнике к его концентрации в растворе. Выражается в л/г.

$$K_p = \frac{(C_0 - C_{равн.}) \cdot V}{C_{равн.} \cdot m} \quad (2.7)$$

где m - масса воздушно-сухого сорбента, г;

V - объём исследуемого раствора, л;

C_0 - концентрация элемента в исходном растворе, моль/л;

$C_{равн.}$ - остаточная равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, моль/л.

Концентрационный коэффициент распределения одного микрокомпонента не зависит от присутствия другого микрокомпонента. Согласно гипотезе Никольского - Гапона, которая подтверждена рядом работ, обмен любой пары ионов протекает независимо от присутствия других ионов в растворе. Количество сорбированного ионообменником микрокомпонента прямо пропорционально его концентрации в растворе. Для разделения двух ионов необходимо, чтобы их концентрационные коэффициенты распределения значительно различались.

Эффективность концентрирования иона E , %, можно оценить степенью извлечения иона в ионит:

$$E = \frac{(C_0 - C_{равн.})}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

Ионообменное равновесие определяется не только относительным сродством ионов к ионообменнику, но и относительными концентрациями ионов. Это используют при регенерации ионообменников: ионы с малым сродством к ионообменнику, но большей концентрации способны замещать ионы с большим сродством к ионообменнику.

На селективность ионного обмена оказывает влияние температура, т.к. она может изменять вязкость раствора. Также ионообменное равновесие зависит от ионной силы раствора. Отмечается увеличение сорбируемости иона на ионите с уменьшением ионной силы раствора [26].

2.6 Определение физико-химических характеристик ионообменников

В зависимости от поставленной задачи применяют два метода проведения ионообменного процесса - статический и динамический. При выполнении сорбции в статических условиях ионообменник встряхивают с исследуемым раствором (до установления равновесия), раствор отделяют от сорбента и анализируют либо раствор, либо ионообменник. Сорбцию динамическим методом проводят следующим образом. Ионообменник помещают в колонку и через него пропускают анализируемый раствор, при этом сорбент поглощает ионы. Затем его промывают растворителем или водой для вытеснения продуктов ионообменной реакции, задержавшихся между зернами ионита. Далее проводят элюирование (перевод иона из фазы сорбента в раствор) сорбированных ионов реагентом. По результатам анализа элюата строят кривые элюирования (хроматограммы) $C(Me)=f(V)$ и рассчитывают факторы разделения ионов.

Ионообменные смолы в воде нерастворимы, но при погружении в воду поглощают ее, т. е. набухают. Их набухание протекает по-разному в зависимости от свойств смолы и водного раствора, в который она погружена. Чем больше в структуре смолы гидрофильных ионогенных групп, тем более склонен ионообменник к набуханию. При малом числе поперечных связей (сшивок) в матрице ионообменника набухание может достигнуть больших величин. Наоборот, с ростом степени сшивки (увеличением содержания дивинилбензола) ионообменника объемная набухаемость смол снижается. Поглощенная ионитом вода хотя и не способна его растворять, но несколько растягивает матрицу. Таким образом, от размера набухших зерен сорбента и однородности зернения зависят скорость фильтрации раствора через слой ионита и гидродинамические условия обтекания зерен, влияющие на качество разделения ионов.

Набухание также зависит от природы ионогенных групп - их ионизации, заряда противоиона и т.д. Имеет значение и размер противоионов: противоион, имеющий в гидратированном состоянии большой радиус, будет вызывать и большее набухание. Так, если в качестве противоионов рассматривать щелочные металлы, то Li^+ при прочих равных условиях вызывает наибольшее набухание, а Cs^+ — наименьшее. Эта закономерность имеет место только тогда, когда гидратная оболочка противоионов построена. Заряд противоионов также оказывает влияние на набухание: оно уменьшается с увеличением заряда. Наконец, набухание зависит и от концентрации внешнего раствора электролита: чем меньше концентрация, тем больше набухание.

Набухание ионообменников следует учитывать в аналитической практике, так как большое увеличение объема ионообменника приводит к неудобствам в практической работе (нарушается, например, упаковка зерен в колонке). Чаще всего для анализа используют ионообменники со сравнительно плотной структурой сетки, т. е. такие, которые не сильно набухают. Как следует из сказанного, фазу ионообменника можно рассматривать как более или менее концентрированный раствор, находящийся под действием упругих сил макромолекулярной сетки, т. е. под давлением, которое называется давлением набухания. Давление набухания ограничивает дальнейшее проникновение растворителя в ионообменник и зависит от тех же факторов, что и набухание. Ионообменники набухают не только в водных, но и в неводных растворителях, а также в смешанных бинарных водно-органических растворах. В последнем случае важным обстоятельством является избирательное набухание ионообменника - ионообменник поглощает обе составные части растворителя, но не в том количественном соотношении, в котором они находятся в первоначальном растворе [33, 34].

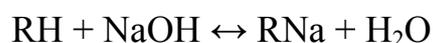
Существует ряд методов определения содержания воды в ионообменниках. Обычно применяют метод, основанный на высушивании навески воздушно - сухого ионообменника до постоянной массы при 105 °С для катионообменников в Н⁺ - форме и при 70 - 80 °С для анионообменников в ОН⁻ - форме. Влажность ионообменника рассчитывают по уравнению:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100(\%) \quad (2.9)$$

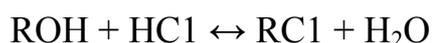
где g_1 и g_2 - навеска ионообменника, соответственно, до и после высушивания, г.

Одной из важнейших физико-химических характеристик ионообменных смол, как и других ионообменников, является емкость. Полной обменной емкостью (ПОЕ) называют максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник.

Для катионообменников ее определяют по реакции



для анионообменников используют реакцию



Емкость выражается числом молей эквивалентов обмениваемого иона, приходящимся на 1 г сухого обменника (ммоль-экв/г) или на 1 мл набухшего ионообменника (ммоль-экв/мл) при значениях рН, соответствующих его полной ионизации. Катионообменные иониты имеют емкость 4 - 5 ммоль-экв/г, анионообменные иониты 3 - 4 ммоль-экв/г. Полная обменная ёмкость не зависит от концентрации и природы обменивающихся ионов, постоянна для

данного образца ионита и может изменяться под воздействием ионизирующего излучения, термического или химического воздействия. Определение емкости ионообменников проводят в статических или в динамических (в ионообменной колонке) условиях. Расчет емкости, определенной в статических условиях (СОЕ), ведут по формуле 2.10.

$$COE = \frac{(C_0 - C_{равн.}) \cdot V}{m} \quad (2.10)$$

Для определения СОЕ строят изотермы сорбции по извлечению определённого элемента, используя метод переменных концентраций или переменных объемов. Оба метода заключаются в определении разности концентраций элементов в исходном и равновесном растворах.

При использовании первого метода несколько колб (5 - 7) с навесками подготовленного сорбента заливают растворами с различной концентрацией определяемого элемента при соотношении Т:Ж = (1-4):100 и встряхивают. После достижения состояния равновесия растворы отделяют от ионита и определяют в них концентрацию элемента.

При использовании метода переменных объемов одинаковые навески ионита встряхивают с различными объемами раствора с постоянной концентрацией исследуемого элемента. Для изучения сорбции из промышленных растворов приемлем лишь второй метод, так как получить промышленные растворы с различной концентрацией извлекаемого элемента трудно.

Изотермы строят в виде зависимости между равновесным содержанием элемента в сорбенте и в растворе, то есть количеством поглощенного элемента единицей массы ионита (ммоль/г), и равновесной концентрацией его в растворе (ммоль/л).

На рисунке 2.5 изображены изотермы сорбции иона сорбентами различных марок. Наибольшей селективностью к поглощаемому иону при достаточно высокой емкости обладает ионит 1. Резкий подъем изотермы сорбции при малой равновесной концентрации иона в растворе означает возможность достаточно полного его извлечения из растворов с низким содержанием. Ионит 2 менее селективен и достигает высокой емкости лишь при значительных равновесных концентрациях иона в растворе. Ионит 3 имеет наиболее распространенный вид изотермы сорбции. Он обладает несколько меньшей емкостью в растворах с высокой равновесной концентрацией, чем предыдущие иониты. Изотерма 4 скорее всего характеризует процесс физической сорбции, поэтому ионит 4 менее пригоден для использования.

Подобные изотермы можно построить для характеристики сорбции различных элементов, находящихся в природной воде или промышленном растворе.

Изотермы сорбции позволяют графическим методом приближенно рассчитать необходимое число ступеней сорбции при проведении цикла

сорбция – десорбция (рисунок 2.6). Для расчета задаются конечной (C_k) и исходной концентрациями иона в растворе (C_0).

Степень насыщения ионита (COE_k) обычно составляет 90-98 % от максимальной емкости COE . После элюирования в ионите сохраняется некоторое количество поглощенного иона (остаточная емкость - COE_0), что и представляет собой исходную концентрацию иона в ионите перед осуществлением следующего цикла сорбции – десорбции. Пересечение перпендикуляров из точек COE_k и C_0 дает точку А, а из точек COE_0 и C_k – точку N. Прямая, соединяющая точки А и N, является рабочей линией. Точки А и N должны находиться внутри выпуклой изотермы. Далее строят ломаную линию ABCDEKLMN, состоящую из отрезков прямых, параллельных абсциссе (до пересечения с изотермой) и ординате (до пересечения с рабочей линией). Число вертикальных (горизонтальных) отрезков соответствует необходимому числу ступеней сорбции при работе в статических условиях (в данном случае – четыре) [28].

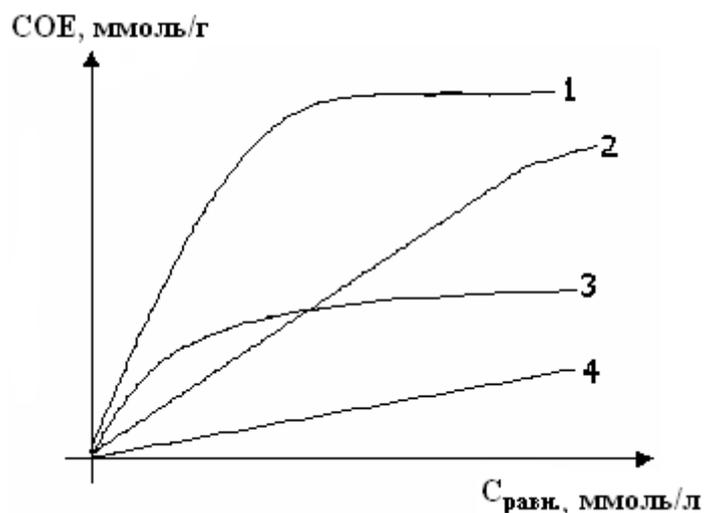


Рисунок 2.5 - Изотермы сорбции иона сорбентами различных марок

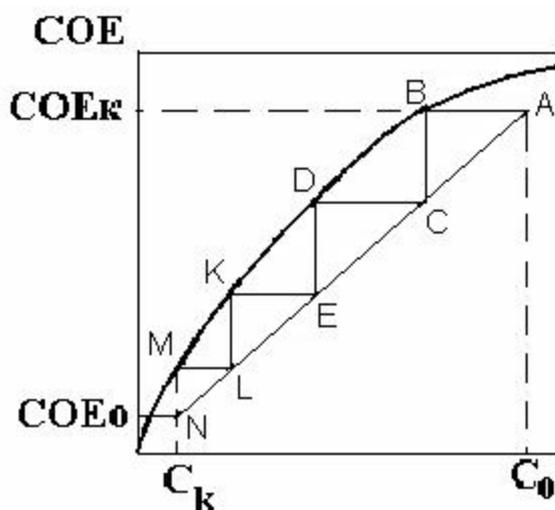


Рисунок 2.6 - Графический метод расчета числа ступеней сорбции для поглощения иона из раствора

Емкость ионообменников в динамических условиях определяют по выходным кривым. По ним находят полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) и динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕпр), которая показывает количество поглощенных ионов до момента появления их в элюате (численно равна площади OABD на рисунке 2.7).

Если в первых пробах элюата определяемый элемент отсутствовал ДОЕпр (моль/г) рассчитывают по следующей формуле:

$$ДОЕ_{пр} = \frac{C_0 \cdot V_{пр}}{m}, \quad (2.11)$$

где C_0 – исходная концентрация элемента, моль/л;

$V_{пр}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до появления ионов в

фильтрате, т.е. до проскока, л;

m – масса воздушно - сухого сорбента, г.

Поскольку ионный обмен является обратимым процессом, в ряде случаев, например, для трудно сорбируемых ионов или при сильной конкуренции между ионами различных типов, значение ДОЕпр бывает трудно установить, так как проскок ионов наблюдается в первых же объемах фильтрата. Проскок ионов (следовательно, и ДОЕпр) зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов и катионов, рН среды, скорости фильтрования раствора, крупности зерен ионита, отношения высоты слоя ионита к его ширине и других факторов.

Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ, моль/г) рассчитывают суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора (численно равна площади OACD):

$$ПДОЕ = \frac{(V_{\phi} \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \quad (2.12)$$

где V_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания

концентраций ионов в фильтрате и исходном растворах, л;

C_0 - исходная концентрация элемента, моль/л;

V_n - объем порции фильтрата после появления ионов (проскока), л;

C_n – концентрация раствора в порции фильтрата после проскока, моль/л;

m – масса воздушно-сухого сорбента, г.

При выражении ПДОЕ ионитов под словом «моль» имеется в виду молярная масса эквивалента иона.

По значениям ДОЕпр и ПДОЕ можно судить о селективности и кинетических характеристиках сорбента к данному иону. Чем ближе значения, тем лучше кинетические характеристики сорбента.

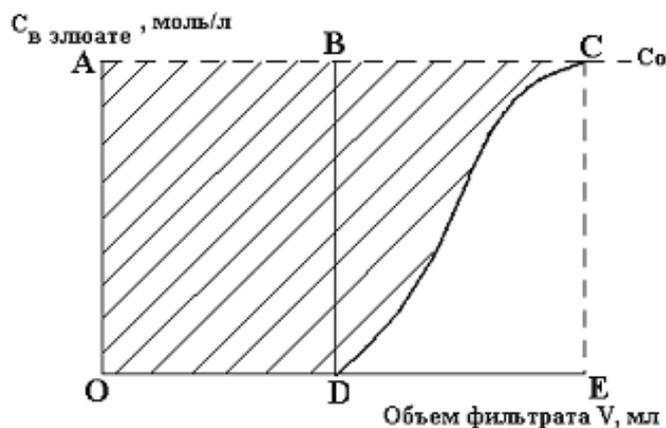


Рисунок 2.7 - Общий вид выходной кривой сорбции ионов на ионите в динамических условиях

Для определения кинетических свойств сорбента существует несколько методов: статический, динамический, полярографический. Наиболее простым и удобным является статический метод. Другие методы точнее, но требуют более сложного аппаратного оформления, поэтому для массовых испытаний статический метод нашел наиболее широкое применение.

Статический метод основан на определении количества поглощенного элемента сорбентом за различные промежутки времени при встряхивании.

О кинетике процесса сорбции иона ионитом судят по данным кинетических кривых. На рисунке 2.8 изображены кинетические кривые сорбции элемента на ионитах, обладающих высокими (1) (продолжительность установления равновесия составляет 4 - 5 ч), средними (2) (16 - 17 ч) и низкими (3) (двое - трое суток) кинетическими свойствами. Предпочтение следует отдать иониту (1) с высокими кинетическими свойствами.

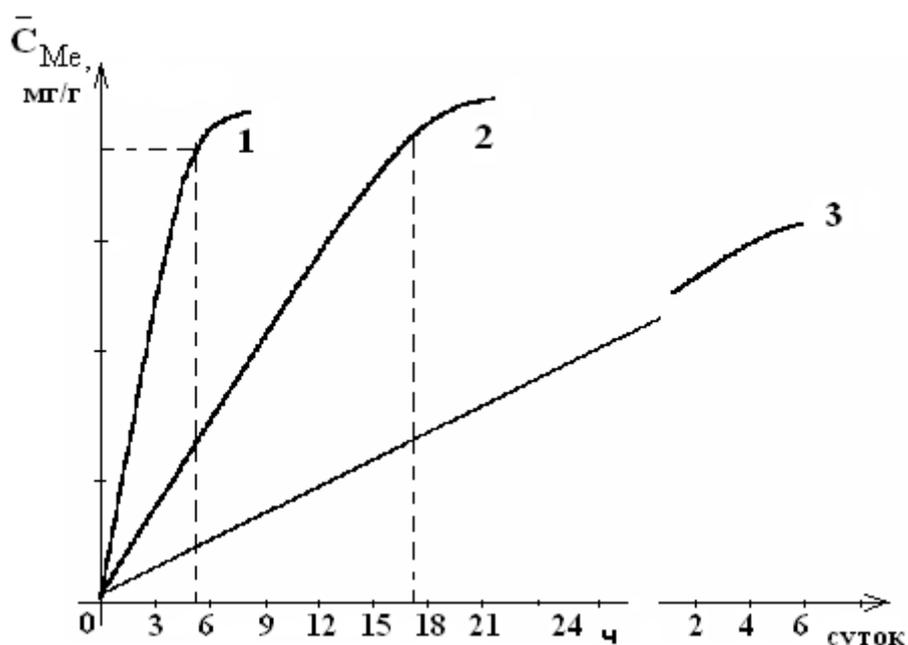


Рисунок 2.8 - Зависимость сорбции элемента от времени на ионитах с высокими (1), средними (2) и низкими (3) кинетическими свойствами

2.7 Ионообменная хроматография. Аппаратура

Для хроматографического разделения веществ в динамических условиях применяют колонки.

Ионообменные колонки представляют собой стеклянную трубку, в нижней части которой впаян стеклянный фильтр или вложен тампон из стеклянной ваты для поддержания слоя ионообменника. Если при анализе используются концентрированные растворы, то загруженный в колонку ионообменник может всплывать. Чтобы этого не происходило, вверху колонки над ионообменником помещают пробку из стеклянной ваты. Чем меньше диаметр колонки, тем меньше высота слоя ионообменника. Оптимальное отношение высоты колонки к диаметру колеблется от 10:1 до 20:1.

Ионная хроматография - это вариант ионообменной хроматографии, включающий ионообменное разделение ионов и последующее определение в потоке разделяемых ионов. Ионная хроматография имеет следующие особенности: применение поверхностно - слойных сорбентов с небольшой емкостью (10^{-2} - 10^{-1} ммоль экв/г), небольшой размер частиц сорбента (5 - 50 мкм), повышенное рабочее давление (2 - 5 МПа), внедрение малого объема пробы, сочетание с высокочувствительными детекторами с автоматической записью сигнала. Наибольшее распространение в ионной хроматографии получили кондуктометрические детекторы.

В условиях ионной хроматографии детекторы регистрируют концентрацию ионов в элюате в присутствии элюента, который создает фоновый сигнал. Поэтому в самом детекторе должно быть устройство, компенсирующее фон. Таким устройством может быть либо электронная схема, либо вторая колонка, которая ослабляет электрическую проводимость элюента.

В ионной хроматографии используют два основных метода: одноколоночный и двухколоночный. В одноколоночной хроматографии применяют элюенты с низкой электрической проводимостью или разбавленные растворы щелочных гидроксидов и минеральных кислот. В двухколоночной хроматографии используют две колонки: разделительную и компенсационную (рисунок 2.9).

В заключение отметим, что ионообменная хроматография нашла широкое применение в аналитической химии и технологии: это разделение сложных смесей неорганических и органических веществ, удаление мешающих ионов при анализе, концентрирование микропримесей из разбавленных растворов, получение особо чистой воды (деионизированной), идентификация веществ, изучение их состава и строения. Метод прост в эксперименте и имеет большие возможности для решения различных аналитических задач. Но наряду с этим следует отметить как недостаток метода длительность ионообменных процессов, что, конечно, сдерживает широкое его внедрение в практику производства [35-37].

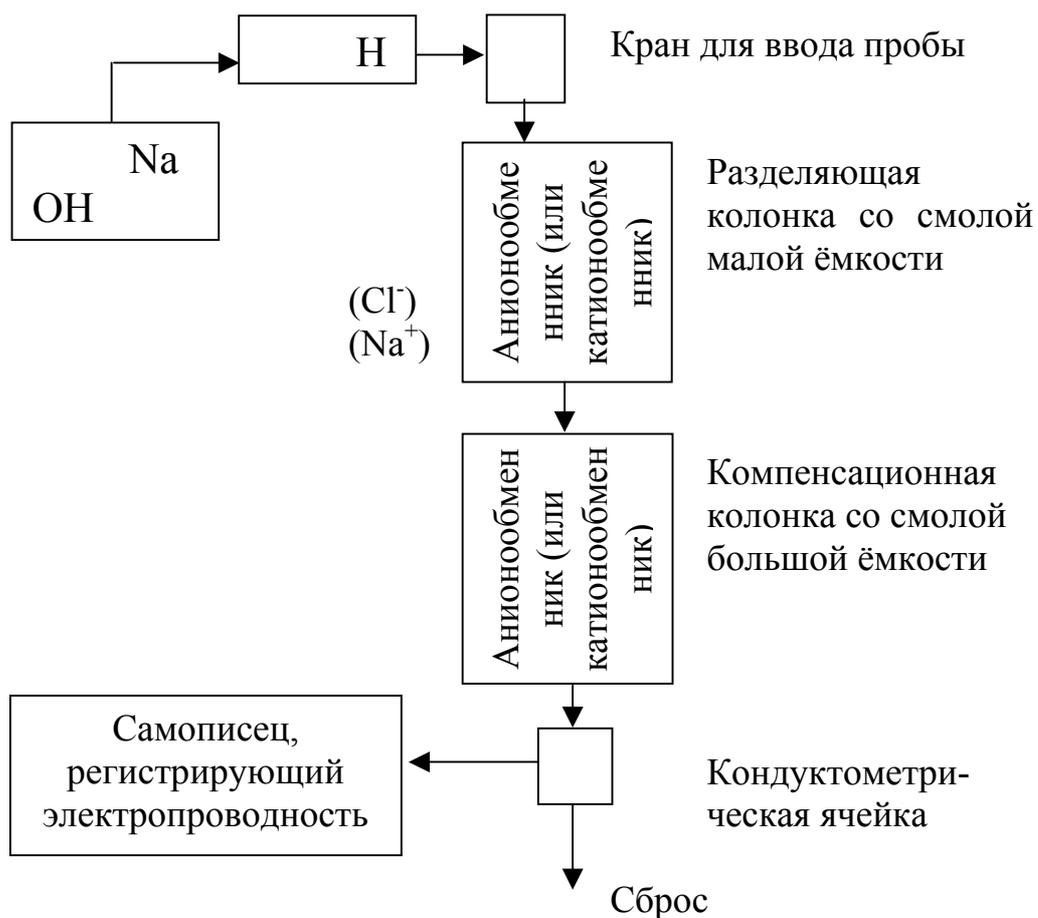


Рисунок 2.9 - Блок - схема ионного хроматографа

2.8 Примеры расчётов при сорбционном разделении элементов

Пример 1 - Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М ZnSO₄. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентраций (моль/л): 1) 0,008; 2) 0,029; 3) 0,038; 4) 0,050; 5) 0,050. Определить полную динамическую емкость катионита (ммоль/г).

Решение. Вычисляем количество Zn²⁺, поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную эквивалентную массу цинка, равной 32,5 г/моль:

$$\begin{aligned} 1) & \frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}); \\ 2) & \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}); \\ 3) & \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}); \\ 4) \text{ и } 5) & 0 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}). \end{aligned}$$

Всего в пяти порциях раствора поглощено

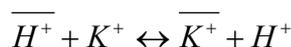
$$4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,5 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+});$$

Отсюда динамическая емкость катионита для ионов цинка рассчитываем по формуле (2.11)

$$ПДОЕ = \frac{7,50}{5} = 1,50 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) / \text{г}.$$

Пример 2 - Полистирольный сульфокатионит в Н⁺ - форме в количестве 1 г внесли в раствор КСl с исходной концентрацией С₀ = 100 моль/м³ и объемом 50 мл. Смесь выдержали до равновесного состояния. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионообменного равновесия $K_{\overline{K^+}/\overline{H^+}} = 2,5$, а полная обменная емкость катионита ПОЕ = 5 моль/кг.

Решение. Для реакции ионного обмена



константа равновесия равна

$$K_{\overline{K^+}/\overline{H^+}} = \frac{[\overline{K^+}] \cdot [H^+]}{[K^+] \cdot [\overline{H^+}]}$$

Обозначим искомую концентрацию $[K^+]$ через x моль/кг. В смоле ионы H^+ обмениваются на эквивалентное количество ионов K^+ , а суммарное содержание ионов равно ПОЕ. Поэтому

$$[H^+] = \text{ПОЕ} - [K^+] = 5 - x.$$

Равновесная концентрация ионов H^+ в растворе, появляющихся в результате вытеснения их из ионита, равна

$$[H^+] = \frac{[K^+] \cdot m}{V} = x \cdot \frac{m}{V} = \frac{x \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 10^{-3}} = 20x.$$

Равновесная концентрация ионов K^+ в растворе составляет:

$$[K^+] = C_o - [H^+] = 100 - 20x.$$

С учетом полученных выражений для равновесных концентраций ионов уравнение константы ионного обмена можно записать так:

$$2,5 = \frac{x \cdot 20x}{(100 - 20x)(5 - x)}.$$

После преобразования получаем:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0$$

Решение квадратного уравнения дает $x_1 = 13,6$ моль/кг и $x_2 = 3,06$ моль/кг. Значение x_1 намного больше ПОЕ, что неприемлемо. Следовательно, $[K^+] = 3,06$ моль/кг.

Контрольные вопросы

- 1 Общая характеристика метода сорбции. Наиболее распространенные сорбенты, их активные центры.
- 2 Техника концентрирования и разделения с использованием сорбентов. Статический, динамический методы.
- 3 Что называют статической и динамической полной обменной емкостью? В каких единицах она измеряется? От каких параметров и условий зависит?
- 4 По каким величинам можно оценить селективность сорбента по извлечению элемента из водных растворов?
- 5 Напишите уравнение ионообменного равновесия. Что является термодинамической константой равновесия и коэффициентом селективности?

- 6 Какие типы ионообменников вы знаете? В чём преимущество синтетических органических ионообменников перед неорганическими? Приведите пример синтеза органических ионообменников.
- 7 Синтетические ионообменные смолы. Их типы, химически активные группы.
- 8 Обоснуйте преимущества хелатообразующих сорбентов перед ионообменными.
- 9 Какие виды взаимодействия существуют между веществом и сорбентом?

Контрольные задачи

- 1 К 2 л сточной воды добавили 10 г катионита КУ-2-8 и установили рН 6. Известно, что в этих условиях ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} сорбируются с коэффициентами распределения 1000 и 300 г/мл соответственно. После десорбции в концентрате химическим анализом обнаружено 35,0 мг Cu^{2+} и 7,3 мг Ni^{2+} . Какова концентрация этих ионов в сточной воде?
Ответ: $C(\text{Ni}^{2+}) = 6,1$ мг/л; $C(\text{Cu}^{2+}) = 21$ мг/л.
- 2 Известно, что кремний сорбируется анионитом из 0,005 моль/л раствора HF на 80 %. При анализе питьевой воды 2 л её подкислили до указанного значения концентрации плавиковой кислотой и пропустили через колонку с анионитом. Далее анионит десорбировали 10 мл раствора NaOH и фотометрическим анализом обнаружили, что в последнем растворе концентрация кремния составляет 0,2 мг/л. Найти содержание кремния в питьевой воде и степень концентрирования его в щелочном растворе.
Ответ: 160 раз; $C(\text{Si}) = 0,00125$ мг/л.
- 3 Для определения сорбционной способности ионов железа и титана в две склянки поместили по 0,5 г воздушно - сухого катионообменника КУ – 2 в H^+ – форме и по 1,00 мл растворов сульфата титана и сульфата железа, содержащих по 1 мг Fe (Ti) и 49,00 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 . После установления равновесия количество непоглощенных ионов железа составило 0,004 мг, ионов титана – 0,025 мг. Определите коэффициент распределения и коэффициент разделения указанных элементов при данных условиях. *Ответ:* $K_p(\text{Fe}) = 24,9$ л/г; $K_p(\text{Ti}) = 3,8$ л/г; $\alpha = 6,4$.
- 4 К 3,0 г катионита в H^+ - форме добавлено 100 мл 0,1525 М раствора гидроксида натрия. После установления равновесия концентрация гидроксидных ионов уменьшилась до 0,0255 М. Определите статическую обменную ёмкость катионообменника. *Ответ:* $\text{СОЕ} = 4,23$ ммоль/г
- 5 Навеску 2,3550 г образца, содержащего Na_2SO_4 , растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвотную часть 10,00 мл пропустили через слой катионита в H^+ – форме. На титрование элюата пошло 10,25 мл 0,1550 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте процентное содержание сульфата натрия в образце. *Ответ:* 95,75 %.
- 6 Навеску 5100 г золотосодержащей руды растворили полностью в 10 л цианид – содержащего раствора. Затем 1000 мл этого раствора пропустили через колонку, содержащую 10 г активированного угля, который

количественно сорбирует золото. Уголь сожгли. Его вес после сжигания составил 0,5378 г. Зола подвергли анализу методом пробирной плавки и определили, что она содержит 0,0015 г золота. Найдите содержание золота в руде, угле и золе, а также степень его концентрирования (по отношению к руде на всех этапах анализа).

Ответ: W_{Au} (в руде) = $2,94 \cdot 10^{-4} \%$; W_{Au} (в угле) = 0,015 %; W_{Au} (в золе) = 0,278 %; степень концентрирования = 1:51:946.

- 7 Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную m г катионита, пропустить V мл раствора $CoSO_4$ с начальной концентрацией металла $c_{нач}$, моль/л. Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль/г. Молярная эквивалентная масса кобальта равна $M(\frac{1}{2}Co^{2+}) - 29,5$ г/моль.

Вариант	m , г	V , мл	$c_{нач}$, моль/л
1	5,0	200	0,05
2	10,0	250	0,10
3	10,0	500	0,10

Ответ: 1) 0,29 г/л; 2) 1,062 г/л; 3) 2,00 г/л.

- 8 Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл 0,08 М $CuSO_4$. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия ($f_{экр} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл .	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислите динамическую емкость катионита по меди (ммоль/г), принимая во внимание молярную эквивалентную массу металла.

Ответ: 1,69 ммоль ($\frac{1}{2}Cu^{2+}$)/г.

- 9 К V мл 0,05 н. $Me(NO_3)_2$ ($f_{экр} = \frac{1}{2}$) прибавили m г катионита в H^+ - форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до c' . Определить статическую обменную емкость катионита (ммоль/г), принимая во внимание молярную эквивалентную массу металла:

Вариант	V , мл	Me	m , г	c' , моль/л
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

Ответ: 1) 0,044 г/г; 2) 0,018 г/г; 3) 0,014 г/г.

- 10 В 200 мл 0,12 н. раствора $NaOH$ ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H^+ - форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора, для нейтрализации которого

- потребовалось 20 мл 0,12 н. раствора HCl. Определите полную обменную емкость катионита. *Ответ:* ПОЕ = 3,84 ммоль/г.
- 11 В 150 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 0,11 моль/л ввели 3 г сильноосновного анионита в OH⁻ - форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора КОН с концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.
Ответ: ПОЕ = 8,8 ммоль/г.
- 12 Полная обменная емкость сухого сульфокатионита КУ-2-8 в Na⁺ - форме равна 4,8 ммоль/г. Определите предельно возможное количество (г) кобальта (II) и бария (II), которое может сорбировать из соответствующих растворов 1 г исходного ионита.
Ответ: m (Co) = 0,14 г; m (Ba) = 0,33 г.
- 13 Рассчитайте количество сульфокатионита в H⁺ - форме и анионита в OH⁻ -форме, необходимое для очистки 1000 м³ природной воды, содержащей 0,025 г/л NaCl, 0,04 г/л MgSO₄, 0,12 г/л Ca(HCO₃)₂. Полная обменная емкость катионита 4,2 моль/кг, анионита - 3,5 моль/кг.
Ответ: 613,2 и 735,8 кг.
- 14 Определите, какое количество (в кг) морской воды можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая обменная емкость каждого ионита равна 3,5 моль/кг. Концентрация солей, преобладающих в воде, в % (масс.): NaCl – 2,74; MgCl₂ – 0,33; MgSO₄ – 0,23. *Ответ:* 6,07 кг.
- 15 Ввели 3 г полистирольного сульфокатионита в H⁺ - форме, полная обменная емкость которого 5,12 моль/кг, в 0,2 л водного раствора CsCl исходной концентрации 0,08 моль/л. Определить равновесные концентрации ионов H⁺ и Cs⁺ в растворе и в ионите, если константа ионообменного равновесия равна $K_{Cs^+ / H^+} = 2,7$.
Ответ: C (Cs)_{о.ф.} = 3,25 моль/кг; C (Cs)_{в.ф.} = 31,29 ммоль/л.
- 16 В раствор, содержащий 0,028 моль/л RbCl, ввели 5 г фенолформальдегидного сульфокатионита в Na⁺ - форме и смесь выдержали до достижения равновесия ионного обмена. Рассчитайте, какая часть рубидия будет адсорбироваться, если константа равновесия $K_{Rb^+ / Na^+} = 4,3$, полная обменная емкость 3,5 моль/кг (Na⁺ - форма ионита), объем раствора 0,21 л. *Ответ:* 90,85 %.

Практические работы

2.9 Определение динамической обменной ёмкости (ДООЕр) и полной динамической обменной ёмкости (ПДООЕ) ионита КУ-2-8 по извлечению ионов меди

Навеску в 10 г воздушно-сухого ионита КУ-2-8 в H⁺ - форме помещают в ионообменную колонку с внутренним диаметром 12 – 15 мм и высотой 25 - 30

см. Заливают водой и оставляют на несколько часов для набухания. После этого в колонку заливают стандартный 0,25 н. раствор соли меди. Раствор пропускают через колонку с постоянной скоростью, равной 1 капле в секунду. Элюат собирают отдельными порциями в мерные пробирки по 10 мл и количественно переносят в колбы для титрования. В каждой порции фильтрата йодометрически определяют количественное содержание меди. Первые порции фильтрата отбирают по 5 мл до появления ионов меди в фильтрате, т.е. до проскока, в последующем для анализа отбирают по 10 мл фильтрата. Суммарный объем до проскока ионов меди в элюате определяет рабочую обменную емкость ионита.

Фильтрацию раствора через сорбент прекращают, когда содержание насыщающего иона в фильтрате станет равным его содержанию в исходном растворе.

Для регенерации ионита через колонку пропускают 20 %-ный раствор серной кислоты со скоростью 1 капля в с. После промывают сорбент дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Для йодометрического определения меди к фильтрату добавляют 4 мл 2н раствора серной кислоты и 5 мл 20 %-ного раствора КJ. Смесь в колбе накрывают часовым стеклом и ставят в темное место на 10 минут для завершения реакции, т.е. до полного окисления йодид – иона в свободный йод. Выделившийся йод оттитровывают стандартным 0,25 н раствором тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски в соломенно-желтую. Затем приливают в колбу 3,0 мл свежеприготовленного раствора крахмала и быстро, но по каплям заканчивают титрование, признаком чего служит исчезновение синей окраски крахмала от одной избыточной капли тиосульфата. При отсутствии крахмала добавляют 2-3 капли бензола и титруют до перехода розовой окраски органического слоя в молочную. Замеряют и записывают объем затраченного на титрование раствора тиосульфата натрия. По закону эквивалентов вычисляют остаточную концентрацию ионов меди в фильтрате, моль/л.

Концентрацию ионов меди в сорбенте рассчитывают по разности исходной и равновесной (в элюате) концентраций ионов меди в растворе. Для установления исходной концентрации ионов меди в растворе оттитровывают 10 мл стандартного раствора меди тиосульфатом с индикатором (крахмалом или бензолом) по известной методике. Полученные данные вносят в таблицу 2.2.

По полученным результатам строят выходную кривую сорбции, откладывая по оси абсцисс объем фильтрата в мл от начала опыта, а по оси ординат – остаточную концентрацию ионов меди в фильтрате (ммоль/л) (рисунок 2.7).

По полученным данным рассчитайте ДОЕпр и ПДОЕ (по формулам 2.11 и 2.12). Сделайте вывод об ионообменных и кинетических свойствах сорбента по извлечению ионов меди.

Таблица 2.2 - Форма представления результатов

№ опыта	V элюата, мл	V титранта, мл	C (Cu ²⁺) в элюате, моль/л	\bar{C} (Cu ²⁺) в сорбенте, моль/л	\bar{v} (Cu ²⁺) в сорбенте, моль
1					
2					$\Sigma =$

2.10 Определение статической обменной ёмкости ионита КУ-2-8 по извлечению ионов кальция

Отбирают 5 навесок по 0,0500 г воздушно - сухого ионита КУ-2-8 в Н⁺ - форме в конические колбы на 250 мл. В колбы приливают стандартный 0,01 н. раствор соли кальция с рН ≈ 4 в количестве: 20; 30; 50; 70; 100 мл, закрывают пробками и оставляют на неделю до достижения сорбционного равновесия.

После этого смолу отфильтровывают через складчатый фильтр (красная лента) или капроновую сетку. В полученном фильтрате определяют содержание кальция комплексонометрическим методом с индикатором эриохромом черным. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвоту водной фазы в количестве 10 мл и приливают 5 мл аммиачной буферной смеси для создания рН = 10 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге), вносят около 30 мг индикатора эриохрома черного и приливают 10 - 15 мл дистиллированной воды. Оттитровывают раствор в колбах стандартным 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода окраски в точке эквивалентности из красно-фиолетовой в синюю. Вычисляют по закону эквивалентов остаточную концентрацию кальция в растворе, моль/л.

Концентрацию ионов кальция в сорбенте рассчитывают по разности исходной и равновесной (в фильтрате) концентраций ионов кальция в растворе. Для установления исходной концентрации ионов кальция в растворе оттитровывают 10 мл стандартного раствора соли кальция ЭДТА с индикатором эриохромом черным по известной методике.

Таблица 2.3 – Сорбция кальция катионитом КУ-2-8.

№	Сисх.(Ca ²⁺), моль/л	Сравн.(Ca ²⁺), моль/л	Со.ф.(Ca ²⁺), моль/л	K _p , л/г	E (Ca ²⁺), %	СО E(Ca ²⁺), моль/г
---	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	----------------------	--------------------------	---------------------------------

1						
2						
3						
4						
5						

Величину СОЕ ионита по Са определяют графическим способом. Для этого необходимо построить изотерму сорбции: на оси ординат отложить значение концентрации Са в органической фазе (СОЕ, ммоль/г), а на оси абсцисс значение равновесной (остаточной) концентрации Са в водной фазе (ммоль/л) при данном значении рН. По графику определите ПСОЕ ионита по Са. Заполните таблицу 2.3. По графику рассчитайте необходимое число ступеней сорбции.

2.11 Влияние рН среды на сорбцию ионов меди (II) ионитом КУ-2-8

Отбирают 5 навесок по 1,00 г влажного ионита КУ-2-8 в Na^+ - форме в химические стаканы на 100 мл. Приливают в 1 пронумерованный стакан 50 мл стандартного 0,05 н. раствора соли меди (II). Измеряют рН при постоянном перемешивании раствора. Измеренное значение вносят в таблицу 2.4. Во второй стакан аналогично приливают 50 мл стандартного раствора соли меди и из пипетки 0,2 – 0,4 мл 25 % раствора серной кислоты до установления постоянного значения $\text{pH} \approx 3,0$ (объем подкисляющего реагента внести в таблицу 2.4). В третий стакан приливают 50 мл раствора меди и соответственно 2 - 3 мл раствора серной кислоты до $\text{pH} \approx 2,0$. В четвертый 50 мл раствора меди и около 5 - 8 мл раствора кислоты до установления $\text{pH} \approx 1,0$. В пятый стакан 50 мл раствора соли меди и больше 8 мл раствора кислоты до $\text{pH} \approx 0,0 - 0,5$. Учитывают разбавление во всех опытах. Для лучшего достижения состояния равновесия растворы с ионитом оставляют в покое на неделю.

Во всех стаканах определяют рН растворов после сорбции (равновесное рН). Полученные данные вносят в таблицу 2.4. Затем смолу отфильтровывают через складчатый фильтр (красная лента) или капроновую сетку. Отбирают аликвоту фильтрата объемом 10 мл в колбу для титрования и определяют в ней содержание меди йодометрически (равновесную концентрацию) согласно описанию в лабораторной работе 2.9. При титровании используют тиосульфат натрия с концентрацией 0,05 моль/л. Концентрацию ионов меди в сорбенте рассчитывают по разности исходной и равновесной концентраций ионов меди в растворе.

По полученным данным рассчитывают степень извлечения ионов меди, коэффициент распределения и статическую обменную емкость; строят графическую зависимость степени извлечения иона меди от значения рН сорбции. На оси абсцисс откладывают значение рН после сорбции (равновесное значение рН), а на оси ординат – количество поглощенной меди E, %.

Выберите значение рН, которому соответствует максимальное поглощение ионов меди ионитом. Сделайте заключение по эксперименту.

Таблица 2.4 - Сорбция ионов меди катионитом КУ-2-8

№	V подщ. реа- гента	V общ.	рН до сорб- ции	рН после сорб- ции	С _{исх.} (Cu ²⁺)	С _{равн.} (Cu ²⁺)	С _{о.ф.} (Cu ²⁺)	K _p	Е	С ОЕ
	мл	мл			моль/л	моль/л	моль/л			

2.12 Определение кинетики сорбции ионов кальция на ионите КУ-2-8 в статических условиях

Отбирают 6 навесок предельно - влажного ионита КУ-2-8 в H⁺ - форме по 1,0000 г и помещают в пронумерованные конические колбы на 250 мл. В колбы заливают по 50 мл стандартного раствора хлорида кальция с эквивалентной концентрацией 0,2 моль/л и рН = 5, отмечают время, закрывают пробками и немедленно ставят на встряхивающее устройство. Через определённые промежутки времени (15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 2,5 часа, неделя) колбы вынимают из встряхивающего устройства и быстро отделяют раствор от сорбента фильтрованием через бумажный фильтр или капроновую сетку в стаканчик на 50 - 100 мл. В фильтрате определяют значение рН и остаточную концентрацию ионов кальция после сорбции трилометрическим методом, как было описано в лабораторной работе 2.10.

По полученным данным рассчитайте величину обменной ёмкости (СОЕ) за данный промежуток времени (таблица 2.5) и постройте кинетическую кривую сорбции. Для этого на оси абсцисс откладывают продолжительность сорбции (в часах), на оси ординат – количество поглощенного иона кальция Е, %. Сделайте вывод о кинетических свойствах ионита КУ-2-8 по извлечению ионов кальция.

Таблица 2.5 - Кинетика процесса сорбции ионов кальция ионитом КУ-2-8

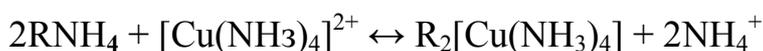
Время сорбции, час	0,25	0,5	1	2	2,5	168
рН равновесная						
Исходная концентрация Cu, моль/л						
Равновесная концентрация Cu, моль/л						
Концентрация Cu в ионите, моль/л						
K _p , л/г						
СОЕ, моль/г						
Е, %						

2.13 Определение ионов железа (III) и меди (II) в их смеси

Разделение катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов образовывать в аммиачной среде в присутствии сульфосалициловой кислоты комплексные ионы противоположного знака — анионы трисульфосалицилата железа и катионы аммиаката меди:

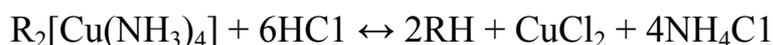


При протекании через колонку с катионообменником в NH_4^+ - форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионообменником:



Применять ионообменник в H^+ - форме нельзя, так как в процессе ионного обмена создается кислая среда, в которой комплекс железа с сульфосалициловой кислотой разрушается, и ионы Fe^{3+} будут сорбироваться вместе с ионами Cu^{2+} .

Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 М раствором HCl:



Содержание ионов Fe^{3+} определяют фотометрическим методом, основанным на образовании в щелочной среде при pH = 8 - 11 комплексных анионов трисульфосалицилата Fe^{3+} желтого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм).

Для количественного определения ионов Cu^{2+} измеряют интенсивность окраски растворов аммиаката меди ($\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм).

Переведение катионообменника в NH_4^+ - форму. В работе используют хроматографическую колонку длиной 300 мм, диаметром 15 мм, заполненную 10 г катионообменника КУ – 2 в H^+ - форме. Для перевода ионита в NH_4^+ - форму через смолу пропускают 100 мл 5 %-ного раствора аммиака. Жидкость в колонке спускают до верхнего слоя катионообменника.

Разделение смеси катионов. В стакан вместимостью 100 мл, содержащий анализируемый раствор смеси (1:1) по объему растворов Fe^{3+} (0,1 мг/мл) и Cu^{2+} (0,01 г/мл), добавляют 30 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через колонку с катионообменником в NH_4^+ - форме со скоростью 1-2 капли/с. Вытекающий элюат собирают в мерную колбу объемом 200 мл (раствор 1).

Для полного вымывания ионов Fe^{3+} через колонку порциями по 10 - 15 мл пропускают около 100 мл элюента (смесь 20 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл концентрированного раствора аммиака и 60 мл дистиллированной воды). стакан, в котором находился анализируемый раствор, дважды ополаскивают элюентом и выливают его в колонку. Вытекающий из колонки элюат с момента внесения в нее анализируемой смеси собирают в мерную колбу вместимостью 200 мл до метки и тщательно перемешивают (раствор 1).

Для извлечения Cu^{2+} через колонку пропускают около 50 мл 3 М раствора HCl порциями по 10 - 15 мл. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл до метки и перемешивают (раствор 2). Катионообменник в ходе извлечения ионов Cu^{2+} переходит в H^+ - форму и после отмыwania от кислоты может быть снова использован для работы.

Определение железа. Предварительно строят градуировочный график. Для этого готовят серию стандартных растворов и измеряют значение оптической плотности (см. методику 3.4.5).

Для определения ионов Fe^{3+} в анализируемом растворе 1, содержащем раствор трисульфосалицилата железа, измеряют оптическую плотность в условиях, указанных при построении градуировочного графика ($\lambda = 400$ нм, $l = 5$ мм). Пользуясь графиком зависимости $A = f(C_{\text{Fe}^{3+}})$, по измеренной оптической плотности находят содержание ионов в анализируемой смеси.

Определение меди. Предварительно строят градуировочный график. Для этого в мерные колбы вместимостью 25 мл приливают 1; 2; 3; 4; 5 мл стандартного раствора соли меди с концентрацией 0,01 г/мл. В каждую колбу добавляют по 1,5 мл концентрированного раствора аммиака, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 мм. В качестве холостого раствора используют дистиллированную воду.

Для определения содержания меди из мерной колбы вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 10 - 15 мл раствора 2 и переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 1,5 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных выше.

Пользуясь графиком зависимости $A = f(C_{\text{Cu}^{2+}})$ находят содержание ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе.

2.14 Концентрирование микроколичеств никеля из природных вод на ионите методом тонущих частиц с последующим колориметрическим определением никеля с диметилглиоксимом

Содержание никеля в природных водах обычно невелико и составляет $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мкг/л. В водах никелевых месторождений количество никеля несколько больше $n \cdot 10^1$ – $n \cdot 10^3$ мкг/л. Для определения никеля в природных

водах используется реакция с диметилглиоксимом, позволяющая определять никель колориметрическим методом с большой чувствительностью. При малых содержаниях никеля (менее 5 мкг/л) его предварительно концентрируют соосаждением или ионным обменом.

2.14.1 Приготовление стандартного раствора соли никеля

Приготавливают раствор соли никеля с концентрацией никеля (II) 0,01 мг/мл. Для этого навеску 0,0263 г сульфата никеля, взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, для предотвращения гидролиза приливают 3 - 4 мл соляной кислоты (1:1) и доводят водой до метки.

2.14.2 Колориметрическое определение ионов никеля

Сущность метода. Колориметрическое определение никеля с диметилглиоксимом основано на реакции образования в щелочной среде в присутствии окислителей окрашенного в винно-красный цвет внутрикомплексного соединения. Для подщелачивания раствора можно применять растворы аммиака, 0,1 - 0,05 н. растворы NaOH или KOH. В качестве окислителей используют персульфат аммония, бром или йод. Для аналитических целей лучшим окислителем является йод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение – диметилглиоксимат никеля более устойчиво во времени. Кроме того, избыток йода не окисляет диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов фотометрических определений.

Определению никеля мешают ионы железа и алюминия, а также меди и кобальта, особенно, если они присутствуют в количествах, равных или больших, чем содержание никеля. Отделение больших количеств мешающих ионов производится путём экстракции внутрикомплексного соединения хлороформом с последующей рекстракцией разбавленной соляной кислотой. Диметилглиоксимат меди также извлекается хлороформом из водного раствора, однако последующая промывка экстракта раствором аммиака (1:50) удаляет большую часть меди из хлороформного слоя. Маскирование железа (III) и алюминия проводят путём добавления к анализируемому раствору соли тартрата калия - натрия или цитрата натрия, образующих прочные комплексы с указанными элементами.

2.14.3 Построение градуировочного графика

Ход анализа. Для приготовления серии стандартных растворов в ряд мерных колб объёмом 50 мл наливают 0,5 мл 0,05 М раствора йода (или 2 мл 5 %-ного раствора персульфата аммония) и отмеренный объём стандартного раствора сульфата никеля с концентрацией никеля 0,01 мг/мл. Соответственно, в первую колбу – 0 мл, во вторую 0,5 мл, в каждую следующую 1 мл; 2 мл; 3

мл; 4 мл; 5 мл. Затем приливают по каплям 25 %-ный раствор аммиака до становления в растворе $pH \sim 9$ (проверяют по универсальной индикаторной бумаге). После добавляют 0,5 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и доводят объем раствора до метки. Содержимое перемешивают и оставляют на 10 минут для образования внутрикомплексного соединения – диметилглиоксимата никеля красного цвета. По истечении времени окрашенный раствор фотометрируют на ФЭК-56 М в кюветах с толщиной слоя 50 мм при длине волны 490 нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов никеля.

2.14.4 Концентрирование ионов никеля

Сущность метода. Метод тонущих частиц представляет собой экспрессный вариант ионообменного метода концентрирования. Частицы ионита имеют очень маленький размер и тонут, проходя весь объем раствора, в то время как раствор остается неподвижным. Уже за время трехкратного оседания частиц происходит практически полное поглощение катионов никеля (наряду с адсорбцией других катионов). Метод даёт возможность определять микрограммовые количества никеля, по сравнению с физико-химическими методами, чувствительность которых является недостаточной для определения этого элемента без концентрирования.

Ход анализа. Ионит КУ-2-8 в H^+ - форме измельчают в фарфоровой ступке и просеивают на ситах. Отбирают для анализа фракцию с размером зерен ионита 0,05 - 0,2 мм и оставляют для набухания в дистиллированной воде на 10 - 12 часов. Пробирку заполняют подготовленным предельно-влажным ионитом КУ-2-8 в H^+ – форме массой 3,0000 г и с помощью резиновой муфты крепят её встык к концентратору (рисунок 4.1). При отсутствии стандартного концентратора можно использовать пластиковую бутылку. Приливают в 1,5 л концентратор 1 л природной воды, закрывают сверху пробкой. Переворачивают концентратор пробиркой вверх, когда все частицы смолы потонут, возвращают его в исходное положение, и так далее до установления состояния равновесия. Время сорбции составляет 15 - 25 минут. Затем, не вынимая пробки концентратора, отсоединяют пробирку с катионитом и переносят концентрат на стеклянный фильтр или беззольный бумажный фильтр. Отделяют водную фазу от сорбента. Фильтрат отбрасывают. Катионит десорбируют теплой 15 % соляной кислотой, промывая ионит на фильтре тремя порциями по 10 мл соляной кислоты, и дважды обрабатывают порциями горячей воды по 5 мл. Собранный фильтрат переносят в стакан и выпаривают в вытяжном шкафу на плитке для удаления избытка кислоты до объема 3 - 5 мл. В жидком концентрате определяют концентрацию ионов никеля колориметрически.

Для этого жидкий концентрат количественно переносят в делительную воронку, приливают 5 мл 10 %-ного раствора цитрата натрия (или 20 %-ного раствора тартрата K-Na) и 3 - 5 мл 25 % раствора аммиака до $pH = 8,0 - 9,0$ по универсальной индикаторной бумаге. Затем добавляют 2 мл 1 % спиртового

раствора диметилглиоксима и экстрагируют образовавшийся диметилглиоксимат никеля последовательно тремя порциями хлороформа по 2мл, взбалтывая каждый раз в течение 30 секунд. Раствор внутрикомплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в хлороформе имеет бледно-желтую окраску. Соединенные хлороформные экстракты переносят в делительную воронку и промывают 5 мл разбавленного раствора аммиака (1:50). Промытый экстракт тщательно отделяют от водного слоя и реэкстрагируют никель дважды, энергично встряхивая в течение 1 минуты с 3 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Солянокислый слой собирают в мерную колбу ёмкостью 50 мл.

К полученному солянокислому раствору соли никеля приливают 0,5 мл 0,05 М раствора йода (или 2 мл 5 %-ного раствора персульфата аммония), 25 %-ного раствора аммиака до pH 9 по универсальной индикаторной бумаге. Затем приливают мерной пипеткой 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Раствор в колбе разбавляют водой до метки, перемешивают и через 10 минут фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 50 мм при длине волны 490 нм. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

2.15 Определение никеля и меди в растительных материалах

Сущность метода. Микроэлементы, содержащиеся в растительных материалах (листьях, хвойных иглах и т.п.) извлекают раствором соляной кислоты. Концентрирование микроколичеств элементов проводят методом тонущих частиц в концентрате на катионите в натриевой форме. Жидкий концентрат получают путём обработки катионита соляной кислотой и последующего упаривания. В концентрате определяют никель колориметрически с диметилглиоксимом. Медь определяют колориметрически с диэтилдитиокарбаминатом натрия, предварительно отделяя её от никеля промывкой хлороформного экстракта диметилглиоксимата никеля и меди разбавленным аммиаком [38].

2.15.1 Получение вытяжки для определения никеля и меди

50 – 60 г растительного материала помещают в стеклянные банки (ёмкостью 400 – 500 мл) и высушивают в термостате или на воздухе до состояния ломкости. Для одного анализа берут 5 г подсушенного материала, предварительно измельчая его, помещают в термостойкий стакан ёмкостью 250 мл, приливают 50 мл 1 н. HCl, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до 60 – 80 °С. Нагревание при этой температуре продолжается в течение 30 мин при перемешивании через каждые 5 - 10 мин. Зелёная окраска растительного материала переходит в тёмно-коричневую. Затем снимают стакан с песчаной бани, приливают 30 мл горячей воды и тщательно перемешивают. Солянокислый раствор декантируют на беззольный фильтр (белая лента), помещённый в воронку с удлинённым концом для более быстрого фильтрования.

Растительную массу 5 раз промывают в стакане горячей водой, стараясь не переносить её на фильтр. Собранные фильтраты разбавляют водой до объёма концентратора, хорошо перемешивают и переносят в концентратор. Никель и медь извлекаются катионитом КУ-2 в натриевой форме из слабокислого раствора ($\text{pH} = 1,35 - 1,40$). Концентрирование проводят методом тонущих частиц, как описано в предыдущей работе.

Катионит, содержащий поглощённые ионы, переносят в стаканчик на 50 мл струёй воды из промывалки. Воду декантируют, а оставшийся катионит обрабатывают 4 раза по 15 мл 4 н. соляной кислотой и 1 раз промывают водой. После каждого прибавления соляной кислоты содержимое стаканчика хорошо перемешивают в течение 1 - 2 мин и кислый раствор декантируют на беззольный фильтр (белая лента). Объединённые фильтраты нагревают в фарфоровой чашке или в стакане на 100 мл до $60 - 80^{\circ}\text{C}$. Для разрушения следов органических веществ прибавляют 2 - 3 капли 20 % перекиси водорода и упаривают раствор до объёма 3 - 5 мл.

2.15.2 Колориметрическое определение никеля и меди

Жидкий концентрат объёмом 3 – 5 мл переносят в делительную воронку, добавляют 10 - 15 мл 10 % раствора цитрата натрия, нейтрализуют концентрированным аммиаком до слабого запаха и прибавляют ещё 1 - 2 капли аммиака. Если при этой операции выпадает осадок, то для его растворения добавляют цитрат натрия. Затем приливают 3 мл 1 % раствора диметилглиоксима и экстрагируют диметилглиоксимат никеля двумя последовательными порциями хлороформа по 3 мл, взбалтывая раствор каждый раз по 1 мин. Соединённые хлороформенные экстракты сливают в другую делительную воронку, а аммиачный раствор сохраняют для определения в нём меди. Поскольку медь с диметилглиоксимом также образует внутрикомплексное соединение, частично извлекаемое хлороформом из аммиачного водного раствора, экстракт промывают встряхиванием с 5 мл разбавленного аммиака (1:50). Промывную жидкость, содержащую извлечённую из хлороформного слоя медь, присоединяют к водному раствору и определяют в нём медь. Для этого собранный аммиачный раствор переносят в делительную воронку. Дальнейшие операции, связанные с колориметрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца, проводят как описано в пункте 1.9.2.

Для определения никеля хлороформный раствор дважды энергично встряхивают в течение 1 минуты с 3 мл 0,5 н. HCl . Солянокислый слой отделяют в мерную колбу ёмкостью 50 мл. Дальнейшие операции, связанные с колориметрическим определением никеля, проводят как описано в пункте 2.14.3.

Содержание никеля и меди рассчитывают в весовых процентах (относят к навеске высушенного растительного материала).

2.16 Определение никеля и меди в гумусовой почве (перегное)

Сущность работы. Микроэлементы, содержащиеся в почве, извлекают солянокислым раствором. Концентрирование микроэлементов проводят методом тонущих частиц в концентрате на катионите в натриевой форме. Жидкий концентрат получают путём обработки катионита соляной кислотой и последующего упаривания. В концентрате определяют никель колориметрически с диметилглиоксимом, медь определяют колориметрически с диэтилдитиокарбаминатом свинца.

2.16.1 Получение вытяжки из почвы для определения никеля и меди

Перед взятием навески пробы почвы высушиваются. Для анализа берут навеску 50 г в стакан ёмкостью 1 л, приливают 500 мл воды и 25 мл 1 н. HCl. Затем 10 минут перемешивают и оставляют стоять на 7 часов. Через 7 часов содержимое стакана вновь перемешивают и оставляют на 10 - 20 часов. Время стояния при этом зависит от скорости оседания частиц. Отстоявшийся раствор осторожно сливают (лучше с помощью сифона). Из полученного раствора берут аликвотную часть в 100 мл, разбавляют водой до объёма концентрата и проводят концентрирование и последующее определение никеля и меди так же, как это описано в пункте 2.7.2. Если содержание никеля и меди в 100 мл аликвоты ниже чувствительности определения этих элементов при последующем колориметрировании, из оставшегося раствора (вытяжки) берут 400 мл, разбавляют водой до объёма концентрата и проводят концентрирование и последующее определение никеля и меди аналогичным образом.

Содержание никеля и меди выражают в весовых процентах (относят к навеске высушенной почвы).

2.17 Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах

Важнейшими особенностями активированного угля как сорбента является доступность самой матрицы и реагента для его иммобилизации, повышенная сорбционная ёмкость ($COE = 20$ мг/г), полнота сорбции микроколичеств меди и железа (98 – 99 %).

Стандартные растворы меди и железа готовят согласно методикам, описанным в пункте 1.9.1 и 3.4.4.

Приготовление сорбента. Для удаления следов железа 0,5 г активированного угля размельчают в ступке, просеивают через сито с диаметром пор 0,25 мм, переносят в колбу вместимостью 250 мл, обрабатывают 50 мл 1 М раствора H_2SO_4 (ос.ч.) и оставляют на 40 мин, периодически перемешивая. Затем декантацией сливают H_2SO_4 , многократно промывают активированный уголь бидистиллятом до отрицательной реакции на сульфат - ионы. Освобождённый от воды сорбент обрабатывают избытком 2 %-ного

водного раствора 8-оксихинолина, перемешивают в течение 2 ч на магнитной мешалке и отстаивают 24 ч. Затем раствор сливают декантацией, промывают несколько раз бидистиллятом, переносят в чашку Петри и высушивают в сушильном шкафу при 50 – 60 °С.

Совместное количественное извлечение элементов исследуемым сорбентом проводят в статических условиях при 20±5 °С. Наибольшая полнота сорбции достигается в интервале рН 5 - 9 для железа, рН 8 - 9 для меди [39].

Ход анализа. К 1 л отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляют 3 мл концентрированной H₂SO₄ и 1,0 г персульфата аммония для разрушения комплексов меди и железа с органическими примесями, содержащимися в природной воде. Пробу кипятят 10 - 15 мин и отстаивают в течение 1 часа. Затем избыток кислоты нейтрализуют 20 % раствором NaOH (2 мл) до рН 8 - 9 по индикаторной бумаге, добавляют 200 мг сорбента. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 1,5 ч при 20±5 °С. Затем систему отстаивают до полного оседания частиц сорбента. Декантируют прозрачный слой раствора и отбрасывают. К сорбенту приливают из мерного цилиндра 10 мл 20 % соляной кислоты и оставляют перемешиваться 40 минут на магнитной мешалке для десорбции металлов в раствор. По истечении указанного времени раствор отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу на 25 мл. Объем раствора - концентрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Определение ионов железа. Для определения ионов железа из мерной колбы пипеткой отбирают 5 - 10 мл раствора и переносят в мерную колбу объемом 50 мл, в которую уже добавлены 5 мл аммиачной буферной смеси и 5мл 10 % - сульфосалициловой кислоты. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 5 минут фотометрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм при длине волны 400 нм. Содержание железа рассчитывают по градуировочному графику. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор.

Определение ионов меди. Для определения ионов меди остаток раствора – концентрата приливают в делительную воронку и далее проводят экстракционно - фотометрическое определение меди согласно пункта 1.9.2.

Параллельно проводят контрольный опыт, включающий в себя все используемые реактивы и сорбент.

2.18 Методика комбинированного сорбционного рентгено - флуоресцентного определения содержания лантана в технологических растворах

Сущность метода. Лантаноиды можно определять в твердых объектах рентгено - флуоресцентным методом. Чувствительность этого метода невелика, однако, применяя обогащение на катионите, можно добиться её значительного повышения. Карбоксильные катиониты являются эффективными сорбентами для сорбционного извлечения редкоземельных элементов. Сорбционное

равновесие наступает по прошествии 8 часов в статическом режиме сорбции, вследствие сорбции РЗЭ в виде гидроксокомплексов и образованием прочных внутрикмоплексных соединений элементов с сорбентом.

Сорбируемость лантана на смоле КБ-4П-2 в аммонийной форме возрастает с увеличением рН, проходит через максимум при рН 5,7 - 7,3 и затем быстро уменьшается, вследствие глубокого гидролиза ионов. В точке, соответствующей максимуму извлечения, СОЕ равна 1,8 ммоль/г.

Построение градуировочного графика для определения лантана. В серию конических колб объемом 250 мл приливают от 1 до 8 мл раствора хлорида лантана с концентрацией 1 г/л, 25 мл дистиллированной воды и создают 5 % - ным раствором аммиака рН раствора равным 6,2 – 6,5, затем доливают дистиллированной воды до общего объема 40 мл. На аналитических весах взвешивают по 0,1500 г воздушно-сухого сорбента (КБ-4 или КБ-4П-2) в аммонийной форме. Сорбент засыпают в колбы и проводят сорбцию ионов лантана в статических условиях в течение восьми часов. После достижения сорбционного равновесия измеряют рН раствора. Механизм сорбции катионообменный, поэтому возможно подкисление системы. Количественное извлечение лантана наблюдается в диапазоне рН 5.7 - 7.3. Если рН раствора попадает в указанный интервал, смолу фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, и высушивают. Если рН раствора не соответствует количественному извлечению элемента систему подщелачивают аммиаком и вновь проводят сорбцию в течение 8 часов.

Фильтраты собирают в мерные колбы на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют для фотометрического анализа остаточной концентрации элемента. Высушенный сорбат измельчают в ступке до состояния муки и полученный однородный порошок засыпают в кювету и сканируют на «Спектроскане LF» при параметрах сканирования лантана (таблица 2.7). По данным рентгено – флуоресцентных измерений строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию элемента в сорбенте (мг/г), а на оси ординат, соответствующую ей интенсивность спектральной линии элемента (имп/с).

Концентрацию элемента в сорбатах рассчитывают по разности исходной и равновесной (остаточная концентрация после сорбции) концентраций. Остаточную концентрацию лантана в фильтрате определяют фотометрическим методом с арсеназо – I по методике 1.13.5.

Ход анализа. Отбирают 200 мл фильтрата после кислотного вскрытия технологических объектов в колбу ёмкостью 700 мл. Прибавляют 200 мл воды, перемешивают и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до рН 6,0 - 6,5. При данном рН железо и алюминий гидролизуются с образованием нерастворимых гидроксидов и почти не извлекаются катионитом. Взвешивают 0,1500 г воздушно-сухого сорбента (КБ-4 или КБ-4П-2) в аммонийной форме, засыпают в колбу и проводят сорбцию ионов лантана в статических условиях в течение восьми часов.

После достижения сорбционного равновесия измеряют рН раствора. При установлении рН в интервале 5,7 – 7,3 смолу фильтрованием через капроновую сетку отделяют от водной фазы и промывают от гидроксидов железа и алюминия небольшим количеством дистиллированной воды. Затем высушивают, хорошо измельчают и сканируют на спектрометре. Содержание лантана рассчитывают по градуировочному графику и результаты заносят в таблицу 2.7.

Таблица 2.6 – Параметры и условия анализа концентратов

Элемент	La
Диапазон длин волн	2370 - 2540
Аналитическая линия	L_{β}
λ max линии пика, нм	2459
Шаг, нм	1
Время, с	5
Порядок отражения	1

Таблица 2.7 - Форма отчетности

№	J (La), имп / с	m(о.ф) La, г	COE (La), моль / г	W(о.ф) La, %

3 Методы осаждения и соосаждения

Осаждение, как правило, применяют для разделения неорганических веществ. Осаждение микрокомпонентов органическими реагентами, и особенно их соосаждение, обеспечивают высокий коэффициент концентрирования. Эти методы используют в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например с атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным.

Разделение путем осаждения основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах. Применяют органические и неорганические осадители. Если после осаждения равновесная концентрация ионов А в растворе равна [А] и, следовательно, в осадке $C_A - [A]$, то коэффициент распределения D равен

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]}, \quad (3.1)$$

где C_A – исходная концентрация ионов до осаждения.

В отсутствии конкурирующих реакций $C_A = [A]$ и молярная доля $\alpha_A = [A]/C_A = 1$, то в насыщенном растворе равновесная концентрация А рассчитывается по формуле

$$[A] = \frac{K_S}{[L]}, \quad (3.2)$$

где [L] – равновесная концентрация осадителя;

K_S – реальное произведение растворимости.

Подставляя выражение (3.2) в уравнение (3.1) получаем:

$$D = \frac{C_A[L] - K_S}{K_S}. \quad (3.3)$$

Для повышения эффективности разделения реакцию осаждения комбинируют с кислотно-основными, окислительно-восстановительными реакциями и реакциями комплексообразования. В этих случаях для расчета D следует использовать условные произведения растворимости $K'_S = C'_A C'_L$:

$$D = \frac{C_A C'_L - K'_S}{K'_S}. \quad (3.4)$$

Коэффициент разделения ионов А и В будет равен

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}. \quad (3.5)$$

Подставляя выражение для D из уравнения (3.4), получаем

$$\alpha_{A/B} = \frac{(C_A C_L' - K_{S(AL)}') K_{S(BL)}'}{(C_B C_L' - K_{S(BL)}') K_{S(AL)}'}. \quad (3.6)$$

При условии $C_A = C_B = C$ и $CC_L' > K_S'$ уравнение упрощается

$$\alpha_{A/B} = \frac{K_{S(BL)}'}{K_{S(AL)}'}. \quad (3.7)$$

Для количественного разделения ионов А и В необходимо, чтобы значение $\alpha_{A/B}$ было большим и $D_A D_B \approx 1$.

Почти все селективные неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения.

Можно выделить несколько групп осадков:

- 1) кислоты и гидратированные оксиды металлов (кремниевая, оловянная, вольфрамовые кислоты, гидраты оксидов железа (III), алюминия и т.д.);
- 2) малорастворимые соединения некоторых кислот (сульфаты, хлориды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты);
- 3) осадки с органическими реагентами (малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты);
- 4) вещества, выделяемые в элементном состоянии (ртуть, теллур, селен, золото).

При концентрировании методом осаждения обычно выделяют матрицу, а не микрокомпонент. Важно получить осадок, свободный от микропримеси, для этого лучше использовать органические осадители. Концентрирование микрокомпонентов осаждением используют редко: содержание их столь мало, что твердая фаза не образуется. Для этих целей целесообразнее применять метод соосаждения микрокомпонентов.

Соосаждение можно рассматривать в двух аспектах: как нежелательный эффект, сопровождающий процесс осаждения и приводящий к загрязнению осадка, и как процесс направленного выделения микропримесей [21].

Соосаждение – явление загрязнения осадка примесями из раствора, которые в данных условиях осаждения сами по себе не могут образовывать малорастворимые соединения.

По технике эксперимента метод соосаждения имеет много общего с обычным осаждением. Обычно в раствор вводят реагент, способный к образованию малорастворимого соединения с одним из макрокомпонентов разделяемой смеси или специально введенным в раствор веществом, выступающим в роли носителя или коллектора микропримесей.

Коллектор – собиратель примеси. По другой схеме соосаждения в раствор вносят готовый тонко измельченный или в виде пасты осадок коллектора. При

внесении готового осадка, если специально не создаются условия его перекристаллизации, происходит только поверхностная сорбция.

3.1 Типы коллекторов и их характеристика

В качестве коллекторов используются:

- 1) неорганические коллекторы;
- 2) органические коллекторы;
- 3) коллекторы смешанного типа.

В практике анализа в качестве неорганических коллекторов для группового соосаждения успешно применяются сульфиды и гидроксиды металлов, в частности, CdS , $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$. Для концентрирования урана из морской воды применяют гидроксид титана; для циркония и ниобия – гидроксид лантана. В качестве неорганических коллекторов при анализе природных вод используют также фосфаты и карбонаты металлов. Большим недостатком неорганических коллекторов является невысокая избирательность их действия. В ряде случаев отделение сконцентрированного элемента от носителя и других элементов достигается в результате использования экстракции, электролиза, проведения серии окислительно-восстановительных циклов или хроматографическим методом. Повысить избирательность действия коллекторов возможно за счет изменения условий соосаждения, например, варьированием pH, маскированием мешающих компонентов, а также при проведении дву- и многократных соосаждений с применением одного и того же или нескольких различных коллекторов.

Органические соосадители обладают большей избирательностью, чем неорганические коллекторы, и вследствие резкого преобладания химического механизма соосаждения в меньшей степени склонны соосаждать посторонние ионы из раствора. Еще одной причиной получения более чистых осадков является небольшая роль адсорбции неорганических ионов на поверхности органических коллекторов, либо отсутствие адсорбции. Из отфильтрованных осадков органический коллектор может быть удалён простым озолением; при этом, однако, не исключена возможность потери нелетучих следовых компонентов вследствие образования аэрозолей и захвата их движением воздуха. Потери можно уменьшить, если повышать температуру постепенно. Сожжение мокрым путем нагреванием с концентрированной серной и азотной кислотами, иногда в присутствии катализатора и окислителя, тоже значительно уменьшает потери примесей.

Использование органических коллекторов позволяет достичь чрезвычайно высоких коэффициентов концентрирования. В качестве примеров органических коллекторов можно назвать β -нафтол, антралиловую кислоту, оксихинолин, купферон, таннин, различные красители и т.д. Так, уран и кобальт соосаждаются в виде соответствующих α -нитрозо- β -нафтолатов; купферонат железа соосаждает ванадий, титан, олово и цирконий; диметилглиоксимат никеля соосаждает палладий и другие элементы;

8-оксихинолят меди извлекает кобальт, а 8-оксихинолят свинца используется для извлечения следов меди.

Органические коллекторы можно разделить на следующие группы: солевые, коллоидно-химические и индифферентные соосаидители.

К группе солевых коллекторов относятся соединения, в химическом отношении являющиеся солями и имеющие в структуре катионную и анионную части. Поставщиками катионов для солевых соосаидителей являются многие основные красители (трифенилметановые, родамины, аминоазосоединения и др.), фотосенсибилизаторы и фармацевтические препараты, соли тяжелых органических катионов, катионные поверхностно-активные вещества. В качестве поставщиков анионов используют различные продукты, являющиеся солями тяжелых органических анионов: сульфокислоты, кислотные красители, поверхностно-активные анионные соединения, любые реагенты с кислотными группами – SO_3H или $-\text{COOH}$. Все они должны отвечать следующим требованиям: 1) образовывать с применяемыми катионами-партнерами малорастворимые соли; 2) при требуемых значениях pH должны существовать в растворах в виде анионов, а не в виде неионизированных кислот. В кислых растворах в ионизированном состоянии существуют только сильные кислоты и фенолы, содержащие несколько нитрогрупп. Сульфокислоты ионизированы в щелочных и среднекислых средах, а в сильнокислых растворах ($>1-2 \text{ M}$) слабо ионизированы; 3) не должны содержать мешающих примесей. Соосаждаемые элементы могут входить в катионную или анионную часть солевого коллектора (таких комплексных ионов как $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$) или связываться с ней комплексно (с арсеназо или ализарином S), что в результате приводит к образованию малорастворимого соединения. Высокие коэффициенты концентрирования получают при использовании солевых коллекторов, образованных теми же реагентами, которые входят в состав соосаждаемого соединения. Например, элементы, связанные с арсеназо, лучше соосаждаются с осадком, образованным арсеназо с метиловым фиолетовым. Другим примером является соосаждение тетрароданоцинкат-аниона – $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ роданидом метилового фиолетового – RSCN (R^+ - катион метилового фиолетового) с образованием малорастворимого соединения - $(\text{R})_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$. Элементы, не образующие роданидных анионов, не соосаждаются.

Для соосаждения коллоидных частиц и полиядерных катионов используют главным образом коллоидно-химические соосаидители. Они представляют собой слаборастворимые продукты, образованные коллоидным веществом, (например, таннином) и основным красителем (таннатом основного красителя). Таннин – это смесь родственных растительных веществ, состоящих из эфиров глюкозы, образованных галловой, *m*-дигалловой или тригалловой кислотами. Таннин способен осаждать (коагулировать) многие коллоидные растворы и соли полиядерных ионов. В присутствии основных красителей осаждающее действие таннина усиливается, а при наличии танната основного красителя наблюдается процесс соосаждения. Например, таннин с метиловым фиолетовым извлекает ниобий из растворов при разбавлении $1:n \cdot 10^{13}$. Аналогично таннину действуют и многие другие природные или синтетические

высокополимерные материалы, используемые в виде коллоидных растворов, тонких суспензий или грубых взвесей, подобных мацерированной бумаге. Главным механизмом действия коллоидно-химических соосадителей является коллоидно-химическая коагуляция. Не исключается и соосаждение по солевому механизму. Однако избирательность соосаждения преимущественно определяется величиной полиядерных ионов и коллоидных частиц соосаждаемых элементов, а не собственно химическими свойствами элементов. Размер частиц, а следовательно, и способность соосаждаться зависят от условий приготовления растворов и получения соосаждаемой формы (рН, температура, время пребывания раствора в данных условиях).

С целью концентрирования следов элементов из их очень разбавленных растворов особое место в анализе занимает соосаждение с индифферентными соосадителями. Этот метод часто применяют в сочетании с другими методами выделения: осаждением и экстракцией. Индифферентные соосадители не содержат составных частей, вызывающих непосредственное осаждение элементов. Они увеличивают эффективность действия других соосадителей и, что особенно важно, затрудняют десорбцию соосажденных элементов при промывании осадков. Соосаждение с индифферентными соосадителями обычно рассматривают как экстракцию твердыми экстрагентами. Различают легкоплавкие (50-120 °С) и высокоплавкие (200-250 °С) индифферентные соосадители. Чем ниже температура плавления индифферентного соосадителя, тем он большее время будет находиться в виде жидких капелек и полнее соосадит примесь. В качестве индифферентных соосадителей используют малорастворимые в воде соединения - *m*-нитроанилин, β-нафтол, 2,4-динитроанилин, дифениламин, нафталин, тимолфталейн, *m*-динитробензол, *n*-дихлорбензол и другие соединения.

Наряду с названными выше довольно широко применяемыми группами органических коллекторов существуют единичные примеры соосадителей для специальных случаев. Это – тяжелые, быстротонущие и легко всплывающие соосадители; легколетучие органические коллекторы на основе камфары, *n*-дихлорбензола; бесцветные соосадители и пр. Бесцветные соосадители перспективны для фотометрического анализа. При этом в раствор вводят реагент, образующий с концентрируемым элементом окрашенное соединение, а затем органический соосадитель. Полученный осадок отфильтровывают, растворяют в подходящем растворителе и фотометрируют.

К коллекторам смешанного типа относятся соли органических кислот, оксалаты металлов и другие соединения.

3.2 Механизмы соосаждения

Соосаждение микропримесей из раствора представляет собой сложное явление и в зависимости от характеристик компонентов и условий эксперимента может протекать по различным механизмам: в результате адсорбции на поверхности коллектора или обмена ионов микрокомпонента с ионами осадка макрокомпонента, путем образования изоморфных

(изоморфизм) или аномальных смешанных кристаллов (изидоморфизм), за счёт образования твёрдых растворов различных типов и т.д. В каждом конкретном случае соосаждения какой-то из этих процессов будет доминирующим.

Первой стадией соосаждения, как правило, является адсорбция ионов, приводящая к образованию химических соединений или твердых растворов.

Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента). Существует несколько видов адсорбционных процессов, происходящих на поверхности осадков.

Молекулярная адсорбция – результат проявления поверхностных молекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Аморфные осадки с высокоразвитой поверхностью в большей мере адсорбируют примеси из раствора. Такой вид соосаждения описывается уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \quad (3.8)$$

где K и n – константы;

x – количество соосажденного вещества;

C – концентрация вещества в растворе;

m – масса основного осадка.

Мономолекулярная адсорбция описывается адсорбционной изотермой Лэнгмюра, которая выражает зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора при постоянной температуре (рисунок 3.1). Математически эта зависимость описывается уравнением Лэнгмюра:

$$n = n_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (3.9)$$

где n – количество адсорбированного вещества при равновесии;

n_{∞} – максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано;

b – постоянная;

C – концентрация вещества в растворе.

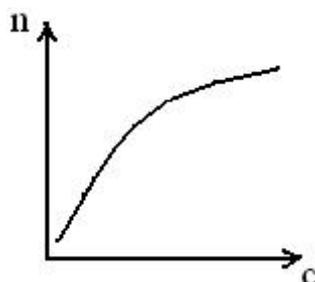


Рисунок 3.1 – Изотерма адсорбции

По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеются места с минимальной энергией, на которых могут адсорбироваться молекулы или ионы из раствора, образуя мономолекулярный слой. Число таких мест (n_{∞}) определяет максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано. В области небольших концентраций, как видно из рисунка, изотерма линейна. Действительно, при $bC \ll 1$ знаменатель (3.9) становится равным единице и уравнение переходит в

$$n = n_{\infty} bC. \quad (3.10)$$

Это уравнение линейной адсорбции.

Адсорбция потенциалопределяющих ионов. Осадок адсорбирует на своей поверхности ионы, входящие в состав решетки, или другие потенциалопределяющие ионы, а эквивалентное количество противоионов, находящихся в растворе, удерживается у заряженной поверхности за счет электрического притяжения. В идеальном случае сорбция ионов осуществляется в соответствии с уравнением

$$\frac{x}{m} = K \ln \frac{C_i}{C_i^o}, \quad (3.11)$$

где C_i - концентрация ионов решетки в растворе;

C_i^o - изоэлектрическая концентрация, соответствующая $x = 0$, когда $C_i = C_i^o$;

K – константа.

Адсорбция посредством ионного обмена. Следует различать два типа обменной адсорбции.

1 Обмен между ионами решетки и посторонними ионами, например:

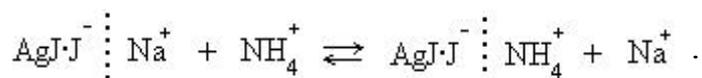


Константа равновесия реакции обмена

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{р-р}} [\text{PbSO}_4]_{\text{пов}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{р-р}} [\text{BaSO}_4]_{\text{пов}}} \quad \text{или} \quad \frac{x}{m} = K' \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]},$$

где р-р – раствор; пов – поверхность.

2 Обмен между противоионами, например,



Равновесие описывается уравнением того же вида, что и выше.

В равных условиях преимущество в адсорбции имеют противоионы с большим зарядом и концентрацией. В соответствии с правилом адсорбции

Панета – Фаянса – Гана из двух одинаково заряженных ионов с одинаковой концентрацией осадок адсорбирует тот, который сильнее притягивается ионами решетки. Признаками более сильного межионного притяжения между сорбированными ионами решетки и противоионами являются: более низкая растворимость; меньшая степень диссоциации; более ковалентная связь; большая поляризуемость.

Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка, т.е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические. С увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Правила адсорбции не применимы при образовании твердых растворов.

Твердыми растворами называют однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава, имеющие два или больше компонентов и сохраняющие однородность при изменении соотношений между ними.

При кристаллической фазе различают твердые растворы замещения, внедрения, вычитания и дополнения. В твердых растворах замещения атомы или ионы одного элемента становятся в кристаллическую структуру на места любых атомов или ионов другого элемента. В твердых растворах внедрения атомы одного элемента располагаются в промежутках между атомами другого. Твердые растворы вычитания представлены так называемой дефектной структурой, из-за наличия в ней пустот. В растворах дополнения часть молекул или противоионов переходит в узлы с одновременным внедрением в междоузлие для того, чтобы компенсировать дефицит заряда.

Частным случаем твердых растворов являются изоморфные смеси или смешанные кристаллы.

Изоморфизм – свойство ионов замещать друг друга в кристалле с образованием фаз переменного состава: смешанных кристаллов или твердых растворов.

В состав изоморфных соединений входят близкие по размерам ионы (разница в радиусах ионов не более 10 – 15 %) и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки. Изоморфными кристаллами являются, например, AgCl и AgBr ; MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; HgS и ZnS , MnS , CdS ; KCl и KBr ; BaSO_4 и KMnO_4 . Изоморфно замещающие друг друга атомы и ионы могут иметь одинаковую (изовалентный изоморфизм) или разную (гетеровалентный изоморфизм) валентность, например, BaSO_4 и KMnO_4 .

Сокращение межмолекулярных расстояний в результате деформации кристаллической структуры из-за различной формы молекул не должно превышать 0,4 – 0,5 Å, искажение валентных углов должно быть также незначительным.

Изоморфное соосаждение подчиняется закону В.Г. Хлопина (3.12): если два сокристаллизующихся вещества (микро- и макрокомпоненты) являются истинно изоморфными, распределение микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором происходит в постоянном отношении к

распределению макрокомпонента. Такая зависимость соблюдается при быстрой кристаллизации.

$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y} \text{ или } \frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}, \quad (3.12)$$

где D – коэффициент сокристаллизации, постоянная величина, не зависящая от концентрации, $D = K_s(b)/K_s(a)$;

x – количество микрокомпонента в осадке;

y – количество макрокомпонента в осадке;

a, b – исходное количество микро- и макрокомпонента в растворе;

$(a-x)$ – количество микрокомпонента, оставшееся в растворе;

$(b-y)$ – количество макрокомпонента, оставшееся в растворе.

Закон Хлопина позволяет предвидеть условия выделения микрокомпонента из раствора:

1) примесь преимущественно переходит в осадок, если $D > 1$;

2) соединение элемента-носителя должно быть более растворимо, чем соединение микрокомпонента;

3) полнота осаждения микропримеси зависит от осажденной доли носителя, поэтому желательно, чтобы остаточное содержание носителя в растворе составляло не более 0,01 части от его первоначального количества.

Закон Хлопина справедлив в идеальном случае, когда примесь равномерно распределена внутри кристалла. В том случае, когда распределение микрокомпонента в коллекторе неравномерно, например, внутренние слои кристаллов, отложившиеся из более богатого микрокомпонентом раствора, содержат его больше, чем наружные слои, образовавшиеся позднее, количественные закономерности оказываются иные и вместо уравнения Хлопина на опыте оправдывается уравнение Дорнера – Госкинса (логарифмическое распределение):

$$\ln \frac{x}{a-x} = \lambda \ln \frac{y}{b-y}, \quad (3.13)$$

где λ – коэффициент логарифмического распределения.

Значения x, y, a, b здесь те же, что и в уравнении Хлопина.

Если $\lambda > 1$, соосаждаемый ион способен концентрироваться в кристаллах осадка. Уравнение справедливо при медленной кристаллизации.

Образование химических соединений. Осаждаемые соединения вследствие образования с посторонними ионами труднорастворимых химических соединений захватывают примеси из раствора. Это имеет место при выделении марганца в виде H_2MnO_3 в присутствии ионов Zn^{2+} с образованием $ZnMnO_3$; в результате ионы цинка увлекаются в осадок. Также при отделении хрома в виде CrO_2^- - ионов действием избытка щелочи в присутствии ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и других образуются труднорастворимые

хромиты указанных металлов и хром увлекается в осадок. Особым случаем является соосаждение элементов в коллоидном состоянии, например, при осаждении $BaSO_4$ действием $BaCl_2$ на разбавленную серную кислоту в присутствии гидролизированных солей железа и хрома. Захват сульфатом бария ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} происходит вследствие взаимной коагуляции отрицательно заряженных коллоидных частиц $(BaSO_4)_m \cdot nSO_4^{2-}$ положительно заряженными частицами гидроксидов железа и хрома $([Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+}, [Cr(OH)_3]_m \cdot nCr^{3+})$, образованных вследствие гидролиза солей.

Образование химических соединений при соосаждении часто происходит в системе с компонентами, обладающими противоположными химическими свойствами, например, кислотными (WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) и основными ($Fe(OH)_3$), и пр. Соосажденные в результате химических реакций примеси не удаляются после промывания осадков, в отличие от поверхностной адсорбции ионов.

Окклюзия – вид соосаждения, при котором происходит механический или иной захват примесей или растворителя быстро образующимся растущим осадком макрокомпонента. Окклюзия обычно наблюдается при быстром выделении мелкокристаллических осадков на холоду. При введении микрокомпонента после образования твердой фазы соосаждение не происходит. Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия.

Послеосаждение – наименее распространенный вид соосаждения, отличается от предыдущих тем, что переход примесей в осадок происходит не во время формирования осадка, а после его выделения. Кроме того, если соосаждение осуществляется из ненасыщенного раствора, то послеосаждение, как правило, происходит в пересыщенном растворе.

Заметное послеосаждение наблюдается при разделении металлов путем осаждения их в виде сульфидов. Так, при пропускании сероводорода в кислый раствор с рН около 0,5, содержащий ионы меди и цинка, сначала выделяется чистый осадок сульфида меди. Ионы цинка в этих условиях не образуют осадка сульфида вследствие низкой концентрации сульфид-ионов. Через некоторое время на поверхности осадка адсорбируются молекулы сероводорода в состоянии более сильной ионизации, чем обычно ему свойственно, благодаря притяжению ионов сульфида к соответствующим участкам решетки сульфидов металлов. В результате на поверхности осадка вследствие местного повышения концентрации сульфид-ионов достигается и превышает величина произведения растворимости сульфида цинка, возникают центры кристаллизации, что приводит к переходу ионов цинка в твердую фазу, т.е. послеосаждению цинка, несмотря на высокую кислотность раствора.

3.3 Пример расчета

К 1 литру раствора, содержащего 0,1 моль/л Sr^{2+} и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Pb^{2+} , добавили 5 мл концентрированной (18 моль/л) серной кислоты. Найти степень

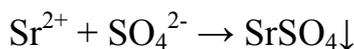
соосаждения и остаточные концентрации Sr^{2+} и Pb^{2+} . Произведения растворимостей ($K_s^0(\text{PbSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-8}$, $K_s^0(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$).

Решение: 1. Находим степень соосаждения по формуле:

$$D = \frac{K_s^0(\text{SrSO}_4)}{K_s^0(\text{PbSO}_4)} = \frac{2,8 \cdot 10^{-7}}{1,06 \cdot 10^{-8}} = 26,4$$

2. 18 моль серной кислоты содержится в 1000 мл. Найдем сколько молей кислоты будет содержаться в 5 мл:

$$y = \frac{18 \cdot 5}{1000} = 0,09 \text{ моль}$$



Как видно из уравнения, на 1 моль SO_4^{2-} приходится 1 моль Sr^{2+} . Следовательно, на 0,09 моль будет приходится тоже 0,09 моль.

3. Вычислим остаточную концентрацию Sr^{2+} в растворе:

$$C(\text{Sr}^{2+}) = 0,1 - 0,09 = 0,01 \text{ моль/л}$$

4. Из уравнения Хлопина найдем сколько осадилось Pb^{2+} (x):

$$\frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}$$
$$\frac{x}{a-x} = 26,4 \frac{0,09}{0,1-0,09} = 237,6$$

После преобразований получаем:

$$x = \frac{0,0237}{1 + 237,6} = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Остаточная концентрация Pb^{2+} в растворе будет равна:

$$C(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} - 9,9 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

5. Найдём сколько осадилось микрокомпонента, в %:

$$1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} - 100 \%$$
$$9,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} - x \%$$
$$x = 99 \%$$

Контрольные вопросы

- 1 Характеристика метода соосаждения. Способы его осуществления.
- 2 Неорганические и органические коллекторы. Требования, предъявляемые к коллекторам.
- 3 Концентрирование с применением органических соосаждителей. Преимущества органических соосаждителей.
- 4 На каких процессах основаны принципы соосаждения железа с коллектором – карбонатом кальция?
- 5 Механизмы соосаждения. Коэффициент сокристаллизации. Закон Хлопина. Закон Дернера - Госкинса.
- 6 Объясните преимущества аморфного осадка перед кристаллическим при соосаждении микрокомпонентов.
- 7 Какие преимущества имеют органические коллекторы при соосаждении микрокомпонентов?

Контрольные задачи

- 1 К 50 мл раствора, содержащего 5,6 г/л Fe^{3+} и 52 мг/л Cr^{3+} , добавлено 50 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Найти остаточную концентрацию железа в растворе после осаждения гидроксида. Какая часть железа осадилась? Какова степень соосаждения хрома?
 $PP(Cr(OH)_3) = 7,9 \cdot 10^{-21}$, $PP(Fe(OH)_3) = 1 \cdot 10^{-17}$.
Ответ: $R(Fe^{3+}) = 33,2\%$; $R(Cr^{3+}) = 99,84\%$; $C(Fe^{3+})_{в.ф.} = 1,87$ г/л.
- 2 К 1 л раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л $AgNO_3$, добавили 1 мл 1 М раствора Na_2CO_3 . Будет ли выпадать осадок Ag_2CO_3 ? Сколько нужно добавить 1 М раствора $Ca(NO_3)_2$, чтобы количественно (>99,9%) соосадить серебро? $PP(Ag_2CO_3) = 6,15 \cdot 10^{-12}$, $PP(CaCO_3) = 1,2 \cdot 10^{-8}$.
Ответ: $D = 1950$; $V((Ca(NO_3)_2)) = 0,33$ мл.
- 3 К 100 мл раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л $La(NO_3)_3$, добавили 100 мл раствора, содержащего 0,2 моль/л $Ca(NO_3)_2$ и 0,9 г кристаллической щавелевой кислоты. Найти степень соосаждения и остаточные концентрации лантана и кальция в растворе. $PP(La_2(C_2O_4)_3) = 2,5 \cdot 10^{-10}$, $PP(CaC_2O_4) = 2 \cdot 10^{-9}$. Достигнуто ли количественное соосаждение лантана, >95%, достаточное для проведения анализа?
Ответ: $R = 88,9\%$; $C(La^{3+})_{в.ф.} = 1,15 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C(Ca^{2+})_{в.ф.} = 0,05$ моль/л; $D = 8$; количественное соосаждение не достигнуто.
- 4 Рассчитать, какое количество раствора натриевой щелочи с концентрацией 1 моль/л необходимо добавить к 200 мл раствора, содержащего 0,28 г/л Fe^{3+} и 45 мг/л Sc^{3+} , чтобы практически полностью (на 99,9%) осадить железо. Какова при этом будет степень соосаждения скандия? $PP(Sc(OH)_3) = 2 \cdot 10^{-30}$; $PP(Fe(OH)_3) = 1 \cdot 10^{-17}$.
Ответ: $V(NaOH) = 3$ мл; $D = 5 \cdot 10^{12}$; $\frac{C(Sc)_{м.ф.}}{C(Sc)_{в.ф.}} = 5 \cdot 10^{15}$.

- 5 Растворы, полученные после растворения отработанного ядерного горючего в серной кислоте, очищают от радиоактивного элемента радия медленным соосаждением его с барием. Найдите степень соосаждения радия, если к 1 м^3 раствора, содержащего $0,001$ моль/л серной кислоты и $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л радия, добавлено 250 г хлорида бария.
 $\text{ПР} (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР} (\text{RaSO}_4) = 4,3 \cdot 10^{-11}$.
Ответ: $R = 93 \%$.
- 6 Рассчитать, какое количество $0,1$ моль/л раствора NaOH необходимо добавить к 200 мл раствора, содержащего $0,28$ г/л Fe^{3+} и $5 \cdot 10^{-5}$ г/л La^{3+} , чтобы осадить 50% железа в виде гидроксида. Какова при этом будет степень соосаждения лантана?
 $\text{ПР} (\text{La}(\text{OH})_3) = 6,5 \cdot 10^{-20}$; $\text{ПР} (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$.
Ответ: $V (\text{NaOH}) = 15$ мл; $D = 153,8$; $R = 99,4 \%$.
- 7 Для соосаждения следовых количеств стронция к 50 мл раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л Sr^{2+} , добавили некоторое количество серной кислоты и 50 мл $0,1$ моль/л раствора Ca^{2+} . Рассчитать степень соосаждения стронция, если известно, что после осаждения в растворе осталось $0,01$ моль/л Ca^{2+} . Была бы степень соосаждения стронция выше, если бы к исходному раствору добавили Ba^{2+} в том же количестве?
 $\text{ПР} (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР} (\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $\text{ПР} (\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
Ответ: $D = 78,1$; $R = 99,7 \%$.
- 8 Для определения микропримеси свинца в растворе хлорида натрия к 1 л раствора добавили 30 мл $0,1$ М раствора хлорида кальция и 10 мл $0,1$ М раствора фосфата натрия. Какая часть свинца соосадилась с фосфатом кальция? Достаточно ли добавлено растворов CaCl_2 и Na_3PO_4 для количественного ($> 99,9 \%$) соосаждения свинца?
 $\text{ПР} (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-25}$, $\text{ПР} (\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-32}$.
Ответ: $D = 1 \cdot 10^7$; $R = 100 \%$.
- 9 К 1 л раствора, содержащего по $0,1$ моль/л Cu^{2+} и Fe^{3+} , добавили $0,1$ моль NaOH . После фильтрования осадка в растворе было найдено $0,070$ моль/л Fe^{3+} и $0,097$ моль/л Cu^{2+} .
 $\text{ПР} (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{ПР} (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$. Подчиняется ли система закону Хлопина?
- 10 К 100 мл раствора, содержащего $0,1$ моль/л Ca^{2+} и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л La^{3+} , добавили 1 мл концентрированного раствора (10 моль/л) плавиковой кислоты. Достаточно ли добавленных реактивов для количественного ($> 99,9 \%$) соосаждения La^{3+} ? Какова степень соосаждения и остаточная концентрация Ca^{2+} в растворе?
 $\text{ПР} (\text{LaF}_3) = 1,4 \cdot 10^{-18}$; $\text{ПР} (\text{CaF}_2) = 3,4 \cdot 10^{-11}$.
Ответ: $D = 2,4 \cdot 10^7$; $C (\text{Ca})_{\text{в.ф.}} = 0,05$ моль/л.

Практическая работа

3.4 Концентрирование микроколичеств железа из природных вод соосаждением с карбонатом кальция и последующим колориметрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой

В природных водах железо содержится в виде соединений Fe (II) и Fe (III). Содержание железа может колебаться от тысячных долей до десятков миллиграммов в одном литре.

Железо (III) в водах обычного состава присутствует в форме неорганических и органических коллоидов. В водах, содержащих цианид-ион, железо (III) может существовать в виде комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, который концентрируют соосаждением с карбонатом кальция и в последующем определяют колориметрическим роданидным методом. В кислых водах железо (III) присутствует в ионной форме, концентрацию которого определяют комплексонометрическим методом.

Железо (II) в природных водах обычно встречается в ионном виде и в более высоких концентрациях, чем железо (III). Соединения железа (II) в присутствии кислорода легко окисляются и железо выпадает в осадок в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. По этой причине определение железа (II) должно выполняться сразу после отбора пробы. В отсутствие возможности выполнения определений на месте отбора проб, их следует консервировать. Для этого пробы подкисляют раствором соляной кислоты (1:1) из расчета 10 мл раствора соляной кислоты на 250 мл отобранной пробы воды. Консервированные пробы можно хранить в холодильнике до 72 часов.

Малые количества железа (II) определяют колориметрическим методом с α -, α^1 -дипиридиллом; с красной кровяной солью. Большие количества железа (II) определяют перманганатометрическим или комплексонометрическим титрованием.

3.4.1 Концентрирование ионов железа (III)

Сущность метода. Осадок карбоната кальция, выпадающий в результате прибавления в исследуемый раствор сначала хлорида кальция (носителя), а затем карбоната натрия (осадителя), является коллектором присутствующих в природных водах катионов (железа, меди, серебра, свинца, цинка и др.) и анионов (VO_3^- , MoO_4^{2-} , NbO_3^-).

Мельчайшие частицы карбоната кальция обладают огромной поверхностью захвата, поэтому извлечение микроэлементов достигается быстрее, чем при использовании других соосадителей. Осадок карбонатов легко растворяется в кислотах. Присутствие кальция обычно не мешает определению других элементов. Соосаждение целесообразно проводить в два приёма. Сначала в раствор, содержащий хлорид кальция, прибавляют половину того количества карбоната натрия, которое необходимо для осаждения кальция. При этом образуются в достаточной концентрации коллоидные частицы,

быстро захватывающие извлекаемые элементы. Затем добавляют остальное количество осадителя, при этом происходит коагуляция и быстрое выпадение осадка. В полученном осадке определяют соосажденные микроэлементы. Железо анализируют колориметрическим методом.

Ход анализа. В стакан ёмкостью 0,7 л приливают 0,5 л водопроводной воды, добавляют 10 мл 1 н. раствора хлорида кальция, перемешивают, затем приливают 15 мл 0,5 н. раствора карбоната натрия при энергичном перемешивании раствора в стакане в течение 3 минут стеклянной палочкой, либо электрической или магнитной мешалкой. После отстаивания в течение 5 минут приливают при перемешивании ещё 15 мл раствора карбоната натрия. Полученный раствор с осадком оставляют на 1,5 - 2 ч. После того, как произошло полное отстаивание, раствор осторожно сливают. Осадок растворяют в 5 мл 10 % раствора соляной кислоты. В полученном растворе – концентрате определяют содержание железа колориметрическим методом.

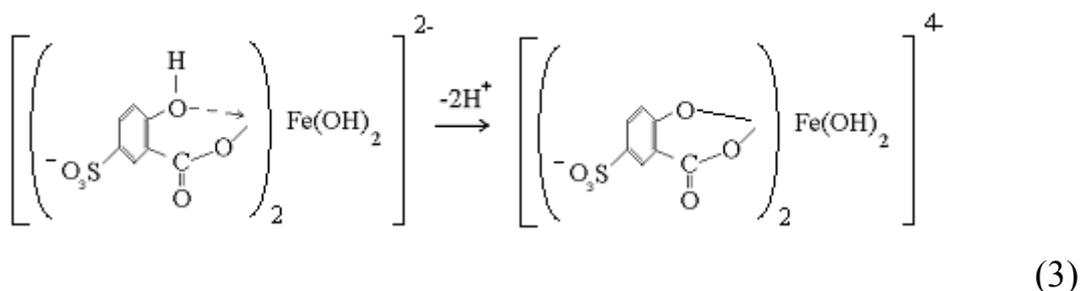
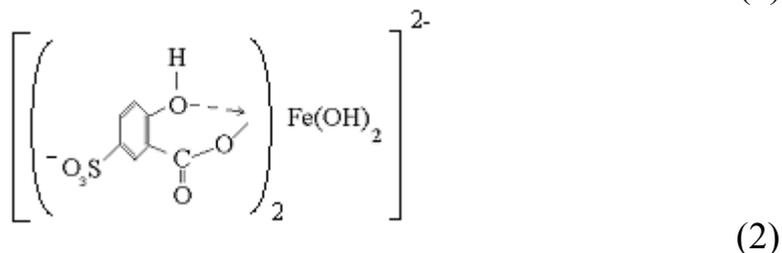
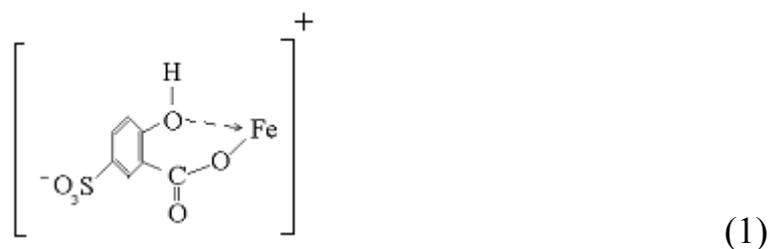
Для этого жидкий концентрат количественно переносят в мерную колбу объёмом 50 мл, добавляют 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 % раствора аммиака для создания $\text{pH} = 10$ и разбавляют дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны $\lambda = 400$ нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Содержание железа (III) находят по градуировочному графику.

3.4.2 Колориметрическое определение ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой

Сущность метода. Колориметрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой основано на образовании ряда окрашенных комплексов в зависимости от кислотности среды. При $\text{pH} 1,8 - 2,5$ образуется красно – фиолетовый катионный комплекс (1), имеющий полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм и $\epsilon_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^3$. При увеличении pH до 4 – 8 раствор приобретает красно – бурую окраску, соответствующую образованию анионного бис-комплекса (2).

В щелочных средах при $\text{pH} 9 - 11,5$ образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм и $\epsilon_{\text{max}} = 5,8 \cdot 10^3$. При pH больше 12 происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа. Образование комплексного соединения в щелочной среде связано с депротонированием бис – комплекса (3).

В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область спектра. Т.к. в щелочной среде железо (II) легко окисляется в железо (III), с помощью сульфосалициловой кислоты можно определять сумму Fe (II) и Fe (III).



3.4.3 Приготовление стандартного раствора соли железа

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл железа (III), готовят растворением 0,2153 г железосамонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе на 0,25 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см) для предотвращения гидролиза и доводят водой до метки.

3.4.4 Построение градуировочного графика

Для приготовления серии стандартных растворов в мерные колбы объемом 50 мл наливают отмеренный объем стандартного раствора соли железа (III) с концентрацией 0,1 мг/мл. Соответственно, в первую колбу – 0 мл, во вторую – 1 мл, в каждую следующую 2 мл; 3 мл; 4 мл; 5 мл. Затем приливают 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 % раствора аммиака (для создания $\text{pH} = 10$) и доводят объем раствора водой до метки. Содержимое колбы перемешивают и фотометрируют через 5 минут на КФК – 2 МП в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны $\lambda = 400$ нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов железа (III).

Содержание железа в природной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат холостого опыта, проведенного параллельно через все аналитические операции, т.е. концентрирования и последующего определения.

4 Электрохимические методы концентрирования

Из электрохимических методов для концентрирования микрокомпонентов используют прежде всего электролиз и цементацию. Преимуществом электрохимических методов концентрирования является уменьшение опасности загрязнения анализируемого объекта посторонними веществами, вносимыми с реактивами; электрохимические методы при определённых условиях обладают избирательностью и высокой чувствительностью, их можно контролировать автоматически.

Концентрирование электролизом может быть осуществлено как при катодном, так и при анодном процессе. Чаще проводят электролитическое выделение металла на катоде.

На катоде можно концентрировать как микрокомпонент, так и макрокомпонент. В последнем случае микрокомпоненты остаются в растворе и затем анализируются. Для осуществления избирательного выделения микрокомпонента на катоде необходимо проводить электролиз при постоянном катодном потенциале.

В качестве катодов используют твёрдые электроды (платину, золото, серебро, графит, стеклоуглерод, электроды из угольной пасты) и жидкий ртутный электрод. Наибольшее применение в концентрировании следовых количеств элементов электроосаждением получил ртутный катод. Высокое перенапряжение водорода на ртути позволяет концентрировать на ртутном катоде ряд тяжёлых металлов даже из кислых растворов. По окончании концентрирования отделение следов тяжёлых металлов от ртути проводят различными способами:

- 1) отгонкой ртути при 350°C в токе азота;
- 2) обработкой амальгамы кислотами или другими подходящими растворами;
- 3) анодным растворением амальгамы ртути.

Процесс анодного растворения амальгамы ртути можно контролировать электрохимическими методами, такими как инверсионная вольтамперометрия и кулонометрия, что позволяет достигнуть большей чувствительности определения анализируемого элемента.

Концентрирование цементацией основано на вытеснении микрокомпонентов из растворов чистыми металлами. При этом выделяющийся металл отлагается непосредственно на металле, используемом для его вытеснения.

Цементация – весьма избирательный метод извлечения металлов. По положению элемента в ряду напряжений можно заранее более или менее точно установить, какие металлы будут осаждены, а какие останутся в растворе при применении данного металла-цементатора. Каждый металл способен вытеснить из солей все другие, расположенные в ряду напряжений правее него.

Цементаторы целесообразно применять в виде более тонких порошков, так как скорость извлечения микроэлементов сильно увеличивается при уменьшении размеров зёрен цементатора. Вследствии того, что в металлах - цементаторах всегда содержится некоторое количество определяемых

металлов, необходимо проводить «холостые» опыты. Концентрирование цементацией удобно проводить в специальном сосуде - концентраторе.

Восстановленные металлы обычно растворяют вместе с металлом - цементатором в небольшом объёме реактива, при этом происходит значительное концентрирование ионов определяемых металлов. В ряде случаев возможно избирательное растворение микроколичеств осаждённого металла с помощью сильных окислителей без перевода в раствор основной массы цементатора. Это достигается тогда, когда металл – цементатор легко переходит в пассивное состояние, а осаждённый металл не образует защитной оксидной плёнки.

При помощи цементации ионы определяемых элементов могут быть извлечены из растворов, содержащих большие количества кислот и посторонних солей при любых малых концентрациях ионов извлекаемых элементов. Следует иметь в виду, что в присутствии некоторых окислителей (например, азотной кислоты) на поверхности металла – цементатора может образоваться оксидная плёнка, мешающая нормальному течению цементации.

Для концентрирования цементацией можно применять не только твёрдые металлы, но и различные амальгамы. При работе с амальгамами возможности цементации становятся намного шире, так как в виде амальгамы можно использовать в качестве цементатора даже такой электроотрицательный металл, как натрий, который, как известно, не может быть применён в водных растворах.

4.1 Выделение металлов цементацией

Цементацией называют процессы вытеснения металлов из растворов, основанные на электрохимической реакции между металлом - цементатором и ионом вытесняемого металла:



где z_1 и z_2 – заряды ионов.

Цементация широко используется в гидрометаллургии цветных и редких металлов, преимущественно в следующих целях [40]:

1) для очистки раствора, содержащего основной металл от примесей (например, растворов сульфата цинка (цинкового электролита) от примесей меди, кадмия, таллия цементацией на цинке);

2) для выделения основного металла из раствора (например, извлечение меди цементацией на железе, золота – на цинке, индия – на цинке или алюминии и др.).

4.2 Термодинамика процесса цементации

Цементация – электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вытесняющий металл должен иметь более отрицательный электродный потенциал, чем вытесняемый: $\varphi_{Me_2} < \varphi_{Me_1}$.

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а следовательно, и значение потенциала, процесс будет протекать до установления равновесия, когда $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$, или

$$\begin{aligned} \varphi_{Me_1}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{Me_1^{z_1}} &= \varphi_{Me_2}^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{Me_2^{z_2}} \\ \frac{RT}{F} \ln a_{Me_1}^{1/z_1} - \frac{RT}{F} \ln a_{Me_2}^{1/z_2} &= \varphi_{Me_2}^0 - \varphi_{Me_1}^0 \\ \lg \frac{a_{Me_1}^{1/z_1}}{a_{Me_2}^{1/z_2}} &= \frac{(\varphi_{Me_2}^0 - \varphi_{Me_1}^0) F}{2,3RT}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где φ_{Me_1} и φ_{Me_2} - стандартные потенциалы Me_1 и Me_2 ; $a_{Me_1}^{z_1}$ и $a_{Me_2}^{z_2}$ - активности ионов металлов в растворе.

По формуле (4.1) рассчитаны равновесные отношения активностей ионов для различных пар металлов (таблица 4.1).

Таблица 4.1 - Электродные потенциалы металлов и равновесные отношения a_{Me_1} / a_{Me_2} для пар двухвалентных металлов [41]

Металл		φ^0		a_{Me_1} / a_{Me_2}
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	$1,0 \cdot 10^{-33}$
Fe	Cu	-0,440	+0,34	$1,3 \cdot 10^{-27}$
Ni	Cu	-0,23	+0,34	$2,0 \cdot 10^{-20}$
Zn	Ni	-0,763	-0,23	$5,0 \cdot 10^{-19}$
Cu	Hg	-0,34	+0,798	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3,2 \cdot 10^{-13}$
Zn	Fe	-0,763	-0,440	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Co	Ni	-0,270	-0,23	$4,0 \cdot 10^{-2}$

Из таблицы 4.1 видно, что некоторые металлы можно практически полно выделить из растворов (например, медь на цинке и железе, никель на цинке). Однако следует учитывать, что термодинамическое равновесие часто не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо

практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как мала скорость процесса. Существенное влияние может оказывать связывание металлических ионов в прочные комплексы. Например, In^{3+} (нормальный потенциал $\varphi_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^0 = -0,34\text{В}$) не цементируется на цинке при высокой концентрации ионов SO_4^{2-} , что обусловлено связыванием ионов In^{3+} в комплекс $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$. Это приводит к сдвигу потенциала индия в отрицательную сторону и малой скорости процесса, которая зависит от разности потенциалов цементируемого и цементирующего металлов.

4.3 Механизм и кинетика цементации

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого образуются участки поверхности, покрытые вытесняемым металлом – катодные участки. Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс – ионизация атомов вытесняющего металла.

Атомы на поверхности металла энергетически неравноценны. Различия в уровнях энергии могут быть связаны с присутствием посторонних атомов в твердом растворе, периодическими флуктуациями, обусловленными тепловыми колебаниями атомов, дефектами в кристаллической решётке. Катодные участки, очевидно, будут преимущественно возникать в местах (точках) поверхности с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны от анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого металла.

Внешней цепью такого короткозамкнутого элемента служит электролит, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

После образования катодных участков осаждение металла продолжается преимущественно на этих участках, и в течение осаждения основной массы металла анодные и катодные участки разграничены [42, 43]. Осаждение металла на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгодней, так как не требует затраты энергии на образование зародышей новой фазы.

Цементация состоит из последовательных стадий:

- 1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;
- 2) электрохимического превращения (т.е. разряда ионов на катодных участках, ионизации – на анодных участках).

Электрохимическое превращение в свою очередь протекает через промежуточные стадии. Так, катодный процесс включает: дегидратацию иона и сорбцию его на поверхности; разряд иона с образованием атома металла; образование зародыша кристаллизации и его пристройку к кристаллической решетке цементируемого металла.

Стадии анодного процесса: ионизация атома с образованием иона металла, сорбированного на поверхности; гидратация сорбированного иона и его десорбция; транспорт иона от поверхности в объём раствора.

Контролирующая стадия процесса цементации зависит от величины и характера электродной поляризации.

Поляризацией называют смещение потенциала электрода от равновесного значения, происходящее при прохождении тока через гальванический элемент. Явление поляризации объясняется тем, что отвод электронов от анода и приток их к катоду совершается со значительно большей скоростью, чем электродные реакции (разряд ионов на катоде или ионизация на аноде) и диффузионные процессы подвода и отвода ионов.

При катодной поляризации подвод электронов опережает скорость разряда катионов, накопление отрицательных зарядов смещает потенциал в отрицательную сторону. При анодной поляризации скорость перехода образующихся ионов в раствор меньше скорости отвода электронов, что приводит к накоплению избыточных положительных зарядов и смещению потенциала в положительную сторону.

Различают концентрационную поляризацию, вызванную малой скоростью доставки ионов по сравнению со скоростью их разряда, что приводит к возникновению обратной концентрационной э.д.с., и химическую поляризацию, обусловленную меньшей скоростью разряда ионов (или ионизации) в сравнении со скоростью доставки их к поверхности электрода или отвода от неё).

4.4 Скорость цементации

Скорость цементации и лимитирующие процесс стадии могут меняться во времени вследствие изменения как концентрации вытесняемого металла в растворе, так и поверхности катодных и анодных участков [44-47]. В связи с этим весь процесс от начала до конца нельзя описать одним уравнением. В общем виде зависимость скорости цементации от времени дана на рисунке 4.1.

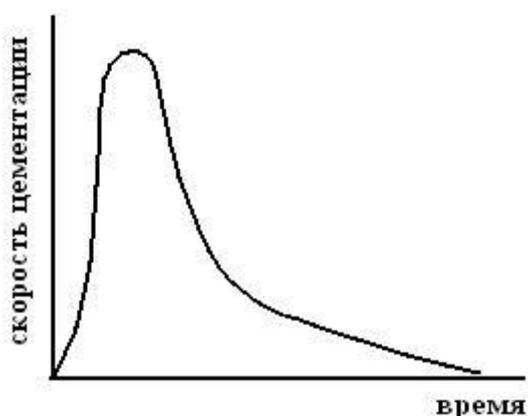


Рисунок 4.1 – Общий характер изменения скорости цементации во времени

В начальный (относительно короткий) период скорость возрастает со временем, что отвечает формированию катодных участков. Далее скорость

цементации постепенно снижается по мере изменения концентрации и уменьшения анодной поверхности.

Поскольку цементация может протекать в кинетической, диффузионной и промежуточных областях, удельная скорость процесса может быть описана общим уравнением гетерогенного процесса:

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{K}}, \quad (4.2)$$

где C_0 – концентрация ионов Me_1 в объеме раствора;

D – коэффициент диффузии;

δ – эффективная толщина диффузионного слоя;

K – константа скорости электрохимической реакции.

В случае $1/K \gg \delta/D$ осуществляется кинетический режим; при $\delta/D \gg 1/K$ – диффузионный. Для многих случаев цементации кинетика описывается уравнением первого порядка

$$K = \frac{2,3V}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (4.3)$$

где V – объем раствора;

s – поверхность;

C_0 – начальная концентрация ионов вытесняемого металла;

C_τ – концентрация во времени τ .

При V и s постоянных

$$K' = \frac{1}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (4.4)$$

$$\text{где } K' = \frac{Ks}{2,3V}. \quad (4.5)$$

Этому уравнению подчиняется в основной период осаждения цементация кобальта и меди на цинке, меди на никеле.

Уравнение первого порядка описывает также и диффузионную кинетику, например цементацию золота на цинке из цианистого раствора (процесс лимитируется диффузией крупных ионов $[Au(CN)_2]^-$). В данном случае лимитирование процесса внешней диффузией вытекает из малого значения энергии активации (2-3 ккал/моль) [48].

При изучении цементации палладия на меди было установлено, что при низких температурах (25-45 °С) цементация протекает в кинетической области (энергия активации 9,5 ккал/моль, скорость цементации не зависит от перемешивания), а при 65 °С – в диффузионной (энергия активации 2,0

ккал/моль, скорость процесса зависит от перемешивания). Это согласуется с общими закономерностями кинетики гетерогенных реакций – переходом в диффузионную область при повышении температуры.

Повышение температуры не во всех случаях улучшает показатели цементации. Так, увеличение температуры ускоряет цементацию меди на цинке, но ухудшает осаждение кадмия. При повышенных температурах кадмий растворяется в слабокислом растворе вследствие низкого перенапряжения водорода на катодных участках, а также окисления металла кислородом, содержащимся в растворе.

Растворение осажденного металла (кадмия, никеля) часто наблюдается в конце процесса цементации (когда поверхность открытых анодных участков резко уменьшается) и при длительной выдержке осажденного металла в контакте с раствором. Менее подвержены окислению и растворению более грубозернистые осадки. Агрегации частиц осадка способствует присутствие в растворе поверхностно активных веществ (например, клея).

Скорость цементации зависит от величины удельной поверхности и активности цементирующего металла. Например, цинковая пыль, полученная конденсацией паров цинка, активней пыли, полученной распылением жидкого цинка струей сжатого воздуха.

Цементация некоторых металлов на цинке (например, Co, Ni, Fe) ускоряется в присутствии ионов электроположительных металлов в растворе (Cu, Sb). Действие меди объясняется созданием электрохимических пар Cu – Zn, что приводит затем к выделению кобальта, никеля или железа на возникших катодных участках меди с меньшим перенапряжением. В присутствии сурьмы процесс ускоряется вследствие образования интерметаллидов (Cu_3Sb или Cu_2Sb) [49].

4.5 Способы и аппаратура проведения цементации

В гидрометаллургии цветных и редких металлов наиболее распространены процессы цементации порошкообразными металлами (цинковой пылью, порошками железа и никеля). В некоторых случаях цементацию ведут на цинковых или алюминиевых листах (например, индия на алюминии).

Цементацию порошками металлов часто проводят в каскаде аппаратов с мешалками. Раствор и дозированное количество цементатора непрерывно поступают в первый аппарат, пульпа последовательно проходит аппараты каскада.

Другими вариантами проведения процесса служит использование цементаторов с кипящим слоем порошка и пульсационных колонн. Кипящий слой цементирующего металла создается восходящим потоком раствора, поступающего в нижнюю часть аппарата. Интенсификации процесса и снижению расхода порошка благоприятствуют: большая поверхность металла – цементатора, высокие скорости перемещения твердых частиц относительно

Таблица 4.2 – Растворимость некоторых металлов в ртути (25 °С)

Металл	% (ат.)						
In	70,3	Na	5,3	Ca	1,48	Cu	0,0079
Tl	43,7	Pb	1,93	Au	0,133	Co	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Cd	10,06	Sn	1,21	Ag	0,079	Fe	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Ga	3,6	K	2,3	Al	0,015	Ni	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Zn	6,4	Bi	1,6				

В гидрометаллургии используют выделение металлов электролизом на ртутном катоде и цементацию металлов из растворов на амальгамах [50, 51]. Большой частью для цементации применяют цинковую амальгаму, в некоторых случаях – натриевую. Преимущества использования амальгам заключается в следующем:

1) на ртути и амальгамах высокое перенапряжение выделения водорода. Поэтому на амальгамах возможна цементация металлов, которым при отсутствии ртути мешало бы выделение водорода;

2) потенциалы выделения ряда металлов на ртути сдвинуты в электроотрицательную сторону по сравнению с потенциалами их выделения на катоде из того же металла. Это позволяет избирательно цементировать некоторые металлы в присутствии других, в обычных условиях имеющих более электроположительные электродные потенциалы;

3) перемешивание амальгамы позволяет постоянно обновлять её поверхность, тогда как при цементировании на твёрдом металле поверхность цементирующего металла уменьшается по мере осаждения цементируемого металла.

В отличие от электродных потенциалов системы $Me^Z - Me^0$ электродный потенциал для системы $Me(Hg) - ze \leftrightarrow Me^z + Hg$ описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^z}}{a_{Me(Hg)}} \quad (4.6)$$

где $a_{Me(Hg)}$ - активность металла в амальгаме;

φ_1^0 – нормальный потенциал амальгамного электрода (при активности a_{Me^z} в растворе и активности металла в амальгаме, равных единице).

Контрольные вопросы

- 1 Общая характеристика электрохимических методов концентрирования и разделения. Преимущества электрохимических методов перед другими методами.
- 2 В каких условиях достигается полное электролитическое разделение веществ?
- 3 Концентрирование следов металлов электролизом на твёрдых и жидких катодах.
- 4 Основные электрохимические методы концентрирования следов металлов. Преимущества электрохимических методов перед другими методами.

Практические работы

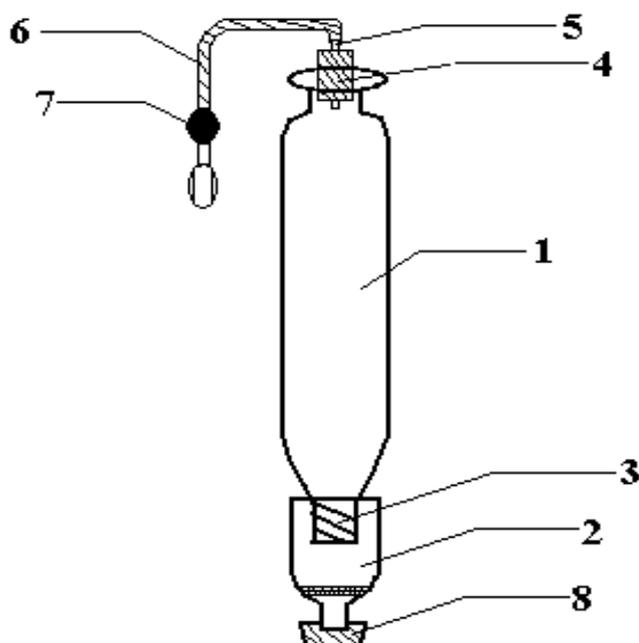
4.7 Концентрирование железа, находящегося в растворе в виде комплекса $K_3[Fe(CN)_6]$ цементацией на цинке с последующим колориметрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой

Сущность работы. Железо извлекают порошком цинка из растворов, содержащих значительное количество хлоридов и сульфатов (до 30 г/л). Концентрирование проводят в приспособленном для данной цели концентраторе. Процесс цементации протекает согласно величинам нормальных окислительно-восстановительных потенциалов элементов.

Концентратор, приспособленный для цементации, изображён на рисунке 4.3. Исследуемый раствор наливают в прибор до метки. Через верхний патрубок прибора вносят навеску металла – цементатора, закрывают прибор пробкой (4) и переворачивают прибор пробкой вниз или вверх в течение 15 - 20 мин со скоростью один поворот 3 - 4 с. Затем открывают резиновую пробку 8, закрывающую стеклянный фильтр 2 и с помощью груши 7 продавливают раствор через стеклянный фильтр. Металл – цементатор, содержащий извлечённые из раствора микроэлементы, остаётся на фильтре. Восстановленный металл (железо) растворяют вместе с металлом – цементатором (цинком). В полученном концентраторе определяют железо колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по методике 3.4.5.

Ход анализа. В концентратор наливают 1 л водопроводной воды, добавляют 4,5 мл конц. соляной кислоты и 0,5 г металлического цинка, закрывают концентратор пробкой и перемешивают в течение 10 мин. По окончании концентрирования и продавливания раствора через стеклянный фильтр 3, осадок цинка на фильтре растворяют в разбавленной соляной кислоте (1:1) с несколькими каплями перекиси водорода, поместив фильтр в маленький стаканчик. Фильтр промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды упаривают в стаканчике до объема 10 - 15 мл, нейтрализуют по лакмусу аммиаком, добавляют 1 мл 1 н. соляной кислоты и переносят раствор в мерную

колбу на 50 мл. В полученном концентрате определяют железо колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по методике 3.1.



- 1 – стеклянная трубка концентратора;
- 2 – стеклянный фильтр;
- 3 – резиновая муфта;
- 4 – резиновая пробка с отверстиями;
- 5 – стеклянная трубка (диаметр 5 мм);
- 6 – резиновая трубка;
- 7 – резиновая груша;
- 8 – резиновая пробка.

Рисунок 4.3 - Концентратор, приспособленный для цементации:

4.8 Концентрирование микроколичеств меди цементацией на железе с последующим колориметрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца

Сущность работы. Медь из кислых растворов вытесняется железом, на котором она осаждается. Восстановленную медь можно растворить избирательно, переводя цементатор – железо в пассивное состояние. Для этого используют смесь 15 % раствора аммиака и 6 % раствора перекиси водорода (4:1). Колориметрическое определение меди с диэтилдитиокарбаминатом проводят как описано в лабораторной работе 1.9.

Ход анализа. В концентратор наливают водопроводной воды до метки, соответствующей 1 л жидкости. Раствор подкисляют 2 мл концентрированной соляной кислоты до рН 1,0 – 1,5 (проверяют по индикаторной бумаге или рН-метру). Взвешивают 1 г железной стружки (х.ч.), пересыпают навеску в верхний патрубок прибора. При отсутствии стандартного концентратора можно использовать пластиковую бутылку емкостью 1,5 литра, а в качестве верхнего патрубка – резиновую соску. Перед концентрированием железо активируют обработкой 1 мл 2 н. серной кислотой в течение 10 - 15 минут. По истечении указанного времени соску одевают на прибор. Раствор в концентраторе перемешивают в течение 10 минут. Снимают соску с прибора и оставляют концентратор в покое до полного оседания железа. Затем декантируют прозрачный раствор и отбрасывают, а осадок концентрата – металла фильтруют через бумажный фильтр. Остатки концентрата с прибора смывают дистиллированной водой. Далее переводят восстановленную медь на железе в раствор. Для этого концентрат на фильтре обрабатывают 40 мл смеси растворов аммиака и перекиси водорода в соотношении 4 : 1.

Собранный раствор подкисляют 8 - 10 мл концентрированной соляной кислотой до рН 5, кипятят для разрушения перекиси водорода, охлаждают до комнатной температуры и определяют медь с диэтилдитиокарбаминатом как это описано в лабораторной работе 1.9. Параллельно через все операции концентрирования и последующего определения проводят холостой опыт.

Содержание меди вычисляют в мкг на 1 литр исследуемого раствора, предварительно вычитая данные холостого опыта.

5 Статистическая обработка результатов анализа

Предмет статистической обработки результатов – систематические, случайные погрешности анализа и промахи. Источники случайных погрешностей многообразны, их нельзя заранее предусмотреть и устранить. Эти погрешности приводят к тому, что результаты нескольких параллельных определений практически никогда не совпадают; они рассеиваются вокруг некоторого среднего значения. Степень рассеивания результатов характеризует воспроизводимость анализа. Большой разброс результатов параллельных определений свидетельствует о плохой воспроизводимости; наоборот, чем меньше отдельные результаты различаются, тем выше воспроизводимость [52-56].

Статистическая обработка результатов имеет две основные задачи. Первая задача заключается в том, чтобы представить результаты многих определений в компактной форме или, иначе говоря, произвести свёртывание информации. Вторая задача – оценить надёжность полученных результатов, т. е. степень их соответствия истинному содержанию определяемого элемента в образце.

5.1 Классификация погрешностей

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Погрешность анализа равна:

$$\Delta X_i = X_i - \mu, \quad (5.1)$$

где ΔX_i – абсолютная погрешность измерения;

X_i – результат анализа;

μ – истинное содержание анализируемого компонента в пробе.

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называется относительной погрешностью измерения.

Обычно относительная погрешность выражается в процентах, хотя могут быть использованы и доли единицы:

$$D_{\text{отн.}} = \frac{\Delta X_i}{\mu} \cdot 100\% = \frac{X_i - \mu}{\mu} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

Эта величина показывает, какую часть из всего количества определяемого вещества занимает ошибка.

Погрешность измерения зависит от многих факторов: от класса точности применяемых приборов, методики измерения, индивидуальных особенностей наблюдателя и т.д.

Погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом, называется **случайной погрешностью измерения**.

Знак случайной величины в серии измерений не остается постоянным и от опыта к опыту меняется.

Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остаётся постоянной или закономерно изменяется, называется **систематической погрешностью**.

Знак данной систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Систематическая погрешность или только занижает, или только завышает результат.

Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называются **промахами**. Они обычно являются следствием грубых оперативных погрешностей аналитика (потеря раствора с осадком при фильтровании, потеря осадка при прокаливании или взвешивании и т.д.).

5.2 Среднее значение и стандартное отклонение

В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико и совокупность полученных результатов называют выборочной совокупностью или случайной выборкой. Среднее значение результатов случайной выборки называют выборочным средним. Методами статистического анализа можно по результатам случайной выборки оценить параметры генеральной совокупности и таким образом найти наиболее вероятное значение содержания компонента в пробе.

Численное значение единичного определения называют **вариантой** и обозначают X . Некоторое число вариантов, т.е. результаты определений компонента в пробе одним и тем же методом, X_1, X_2, \dots, X_n образует совокупность вариантов. Сумму вариантов, делённую на число вариантов n , называют средним или **средним арифметическим** \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i \quad (5.3)$$

Разность между отдельным результатом и средним значением называют **случайным отклонением** или единичным отклонением или просто отклонением d :

$$d_i = X_i - \bar{X} \quad (5.4)$$

Выборочное стандартное отклонение отдельного определения S рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (5.5)$$

Квадрат стандартного отклонения называют **дисперсией**:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} \quad (5.6)$$

Если число наблюдений очень велико, то величина S стремится к некоторому значению σ , которое можно назвать статистическим пределом S :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S \quad (5.7)$$

Строго говоря, этот предел и следует назвать стандартным отклонением, а квадрат этой величины – дисперсией измерений. Таким образом, в условиях аналитического определения обычно находят выборочное среднее \bar{X} , а не генеральное среднее μ и выборочное стандартное отклонение S , а не σ .

Для оценки воспроизводимости вычисляют выборочную дисперсию среднего значения $S_{\bar{X}}^2$ и стандартное отклонение среднего результата $S_{\bar{X}}$:

$$S_{\bar{X}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)} \quad \text{и} \quad S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} \quad (5.8-5.9)$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость применяемого метода анализа. Эти параметры могут быть тем точнее, чем больше данных использовано при их вычислении. Это обстоятельство следует учитывать при наборе данных для характеристики воспроизводимости метода анализа.

В качестве оценки параметра функции распределения стандартное отклонение почти всегда дается в виде абсолютной ошибки. Однако если относительная ошибка проявляет слабую зависимость от измеряемых величин, то используют её. В этом случае часто применяют коэффициент вариации V

$$V = S/\bar{X} \quad (5.10)$$

Для характеристики общей случайной ошибки анализа необходимо задавать величину доверительной вероятности α и вычислять ширину доверительного интервала среднего значения результатов анализа ($\bar{X} \pm \Delta \bar{X}$), т.е. случайную ошибку. В химическом анализе обычно задаются величиной доверительной вероятности 0,95. Это означает, что каждый последующий результат с вероятностью 0,95 попадёт в рассчитанный для этой вероятности доверительный интервал среднего или другими словами: результаты каждых 95 анализов из 100 будут попадать в доверительный интервал среднего.

Ширину (величину) доверительного интервала ($\pm \Delta \bar{X}$) **при малом числе параллельных результатов определяют по формуле:**

$$\pm \Delta X = \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (5.11)$$

где $t_{\alpha,n}$ - коэффициент Стьюдента, величина которого зависит как от заданной доверительной вероятности α , так и от числа параллельных определений n . Значение t находят по таблице коэффициентов Стьюдента (таблица 5.1).

Ширина доверительного интервала при заданной доверительной вероятности зависит от размера выборки, т.е. от количества параллельно проведённых опытов. С увеличением числа измерений уменьшается доверительный интервал (при заданной доверительной вероятности); при заданном доверительном интервале с увеличением n увеличивается доверительная вероятность результатов.

f – число степеней свободы – это число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Рассчитывается f по формуле $f = n - 1$.

Таблица 5.1 – Значения коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	25	∞
f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	24	∞
t	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,06	1,96

Полученные экспериментальные данные и результаты статистической обработки рекомендуется представлять в виде следующей таблицы 5.2.

Таблица 5.2 - Расположение материала при статистической обработке экспериментальных данных

X_i	n	\bar{X}	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$

Пример 1 - При определении оптической плотности растворов комплекса никеля с диметилглиоксимом при постоянной концентрации никеля были получены следующие значения: 0,292; 0,294; 0,290; 0,290; 0,295. При доверительной вероятности 0,95 необходимо определить доверительный интервал среднего значения.

Таблица 5.3 – Результаты статистической обработки данных

X_i	n	\bar{X}	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,292 0,294 0,290 0,290 0,295	5	0,292	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$ (0,003)	0,289-0,295

Доверительный интервал среднего значения $\Delta \bar{X} = 0,003$; интервальное значение измеряемой величины $(\bar{X} \pm \Delta \bar{X}) = 0,292 \pm 0,003$.

В рассмотренном примере статистически обрабатываются не результаты анализа, а измеренные значения показаний прибора.

Результаты вычисления не могут быть выражены точнее, чем используемые для статистической обработки значения. Расчёт \bar{X} , S, $\Delta \bar{X}$ проводят всегда с сохранением одной лишней цифры по сравнению с числом цифр, используемых для обработки данных. В конечном результате эту лишнюю цифру опускают (округляют). Результат измерения и ошибка должны быть выражены числами с одинаковым количеством знаков после запятой.

Методы математической статистики позволяют провести проверку результатов на грубое наблюдение (промах), используя различные критерии. Самым простейшим из них является критерий 3S. Грубые ошибки отсутствуют, если отклонение подозреваемого на промах результата от среднего $(X_i - \bar{X})$ не выходит за пределы величины 3S. В расчёт среднего значения \bar{X} и стандартного отклонения S включается подозреваемое X_i , которое, на наш взгляд, недопустимо мало или велико. Если неравенство $(X_i - \bar{X}) > 3S$ будет иметь место для нескольких значений X_i , то отбрасывают сначала только то значение, для которого $(X_i - \bar{X})$ оказалось наибольшим. Из оставшихся значений X_i вычисляют новые значения \bar{X} , S и повторяют проверку результатов на грубое наблюдение.

При небольшом числе измерений ($n < 25$) для выявления промахов можно пользоваться таблицей 5.4. Вычисляют среднее арифметическое и стандартное отклонение из всех измерений, включая и подозреваемый на промах результат. Далее рассчитывают критическое значение относительного отклонения ($\tau_{\text{крит.}}$).

$$\tau_{\text{крит.}} = \left| \frac{\bar{X} - X_i}{S} \right| \quad (5.12)$$

и по таблице 5.4 находят, какому уровню значимости (β) соответствует полученное значение $\tau_{\text{крит.}}$. Если $\beta > 0,1$, измерение рассматривают как промах

и его отбрасывают. При $0,1 > \beta > 0,01$ одинаково правильно оставить это измерение или отбросить.

Если в исследуемой выборке несколько подозреваемых на промах результатов, то их отбраковывают по $\tau_{\text{крит}}$. Проводят в той же последовательности, что и по правилу 3S.

Таблица 5.4 – Критические значения максимального относительного отклонения

n	Уровень значимости β :		
	0,1	0,05	0,01
3	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,72
5	1,79	1,87	1,96
6	1,89	2,00	2,13
7	1,97	2,09	2,27
8	2,04	2,17	2,37
9	2,10	2,24	2,46
10	2,15	2,29	2,54
11	2,19	2,34	2,61
12	2,23	2,39	2,66

Проверку результатов на грубое наблюдение можно провести без вычисления стандартного отклонения, используя Q – критерий, который вычисляют по формуле:

$$Q_{\text{расч.}} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \quad (5.13)$$

где X_1 – результат, подозреваемый на промах;

X_2 – результат, соседний с X_1 по значению;

R – размах варьирования (разность между предельными значениями измеряемой величины).

Размах варьирования (R) определяют по формуле:

$$R = X_{\text{max}} - X_{\text{min}} \quad (5.14)$$

Вычисленную величину ($Q_{\text{расч.}}$) сопоставляют с табличным значением ($Q_{\text{табл.}}$) для данного n и доверительной вероятности α (таблица 5.5). Наличие грубой ошибки доказано, если $Q_{\text{расч.}} > Q_{\text{табл.}}$. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений X_i , то порядок проверки их на грубое наблюдение такой же, как по критериям 3S и $\tau_{\text{крит}}$.

Q – критерий позволяет быстро исключать грубые ошибки, что может значительно сократить время обработки результатов наблюдений, однако

оценка по Q – критерию менее надёжна, чем по $\tau_{\text{крит}}$. В случае, если оценка по Q – критерию сомнительна (полученное значение $Q_{\text{расч.}}$ близко к табличному), рекомендуют проверить подозреваемый на грубое наблюдение результат по $\tau_{\text{крит}}$.

Таблица 5.5 – Значения Q – критерия при $\alpha = 0,95$

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{\text{табл.}}$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45

В результате отбраковки подозреваемых на промах результатов может быть исключено не более одной трети всех определений. Если исключению подлежит большее число определений, все полученные данные анализа считают неудовлетворительными. Анализ повторяют, тщательно проверяя условия его выполнения.

Если в лаборатории имеются соответствующие стандартные образцы («установленное содержание» в них определяемого элемента можно считать за «истинное»), то по результатам анализа стандартных образцов можно судить о наличии или отсутствии систематической ошибки в определении. Если «истинное» значение определяемой величины попадёт в доверительный интервал среднего, то систематическая ошибка отсутствует. Если расхождение между истинным (μ) и средним значением больше, чем доверительный интервал среднего $|\bar{X} - \mu| > \Delta X$, то можно говорить о значимой систематической ошибке. В этом случае следует выяснить причину появления систематической ошибки и устранить её.

Пример 2 - При определении меди в анализируемом стандартном образце были получены следующие данные (мкг/л): 5,1; 5,5; 5,4; 5,8; 5,2; 7,1. Истинное значение содержания меди $\mu = 5,3$ мкг/л. Требуется обработать полученные данные по правилам математической статистики.

1) Проверяем наличие грубых ошибок по Q – критерию. Предполагаем, что значение 7,1 является грубой ошибкой. Рассчитываем Q – критерий:

$$Q_{\text{расч.}} = \frac{7,1 - 5,8}{7,1 - 5,1} = 0,65$$

для $\alpha = 0,95$ и $n = 6$ табличное значение Q равно 0,56. $Q_{\text{расч.}} > Q_{\text{табл.}}$, поэтому значение 7,1 считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин.

2) Вычисляем среднее значение стандартного отклонения и доверительный интервал среднего. Результаты статистической обработки сводим в таблицу 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты статистической обработки данных

X_i	n	\bar{X}	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$
5,1 5,5 5,4 5,8 5,2	5	5,4	0,27	0,34 (0,3)	5,1-5,7

3) Установив с доверительной вероятностью интервальные значения среднего результата 5,1 - 5,7, можно считать, что в 95 из 100 случаев при любом количестве определений средний результат не выйдет за эти границы.

4) Использованный метод определения меди не содержит систематической ошибки, так как истинное содержание меди в анализируемом образце ($\mu = 5,3$ мкг/л) не выходит за пределы установленного доверительного интервала.

5) Относительная погрешность среднего результата с доверительной вероятностью 0,95 равняется

$$\frac{\pm \Delta \bar{X} \cdot 100}{\mu} = \pm \frac{0,3 \cdot 100}{5,3} = \pm 5,7 \%$$

Если для анализируемого образца истинное содержание не известно, то относительную погрешность среднего результата находят по формуле:

$$\frac{\pm \Delta \bar{X} \cdot 100}{\bar{X}} \quad (5.15)$$

С применением методов математической статистики можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но и сравнивать данные двух совокупностей. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи F – распределения (распределения Фишера). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями S_1^2 и S_2^2 , и числами степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ соответственно, то значение $F_{\text{экспер}}$ рассчитывают по формуле

$$F_{\text{экспер}} = S_1^2 / S_2^2; \text{ при } S_1^2 > S_2^2 \quad (5.16)$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением F – распределения (таблица 5.7). Если $F_{\text{экспер}} > F_{\text{табл}}$. (при выбранной доверительной

вероятности $\alpha = 0,95$), следовательно расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если $F_{\text{экспер.}} \leq F_{\text{табл.}}$, то различие в дисперсии имеет случайный характер. В таблице 5.7 число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей – в вертикальном.

Таблица 5.7 - Значения $F_{\text{табл.}}$ для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости $\beta = 0,05$)

$f_2 \setminus f_1$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5

Если расхождение между дисперсиями незначимо, можно с помощью t – критерия сравнивать средние \bar{X}_1 и \bar{X}_2 двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для этого предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2} \quad (5.17)$$

а затем – величину $t_{\text{эксп.}}$:

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (5.18)$$

Значение $t_{\text{эксп.}}$ сравнивают с $t_{\text{табл.}}$ при числе степеней свободы $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и доверительной вероятности $\alpha = 0,95$. Если $t_{\text{эксп.}} > t_{\text{табл.}}$, то расхождение между \bar{X}_1 и \bar{X}_2 значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$, то расхождение между средними двух серий незначимо. Следовательно, все данные обеих серий можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность из $n_1 + n_2$ результатов.

Пример 3 - При определении железа в руде двумя титриметрическими методами получены следующие результаты (%):

1) дихроматометрический: 53,5; 53,0; 52,5; 52,4; 51,1;

2) комплексонометрический: 52,4; 52,8; 53,0; 53,2; 54,8.

Следует ли исключить величину 51,1 % для первого титрования и 54,8 % для второго титрования?

Рассчитываем $Q_{\text{экспер.}}$ для первого и второго титрования по формуле (5.13):

$$Q_{1(\text{экспер.})} = (52,4 - 51,1) : (53,5 - 51,1) = 0,54,$$

$$Q_{2(\text{экспер.})} = (54,8 - 53,2) : (54,8 - 52,4) = 0,67.$$

Таким образом, $Q_1 < Q_{\text{крит.}}$ и результат 51,1 остаётся в выборочной совокупности, а $Q_2 > Q_{\text{крит.}}$ и результат 54,8 является промахом и в выборочную совокупность не включается.

Обрабатываем данные, полученные двумя титриметрическими методами (таблицы 5.8 и 5.9). Проводим сравнение двух дисперсий с применением F – распределения формула (5.16):

$$F_{\text{экспер.}} = S_1^2 / S_2^2 = 0,805 / 0,117 = 6,9; (f_1 = 4, f_2 = 3)$$

Сравниваем полученное значение $F_{\text{экспер.}}$ с табличным. По данным таблицы (5.7), $F_{\text{табл.}} = 9,1$. В результате $F_{\text{табл.}} > F_{\text{экспер.}}$, следовательно расхождение между дисперсиями незначимо и оба метода обладают одинаковой точностью.

Таблица 5.8 – Результаты, полученные при определении железа дихроматометрическим титрованием ($f_1 = 4; \alpha = 0,95; t = 2,78$)

$X_i, \%$	n	$\bar{X}_i, \%$	S_1^2	$S_1, \%$	V, %	$\bar{X}_1 \pm \Delta \bar{X}_i, \%$
53,5 53,0 52,5 52,4 51,1	5	52,5	0,805	0,897	0,017	52,5±1,1

Таблица 5.9 - Результаты, полученные при определении железа комплексонометрическим титрованием ($f_2 = 3$; $\alpha = 0,95$; $t = 3,18$)

$X_i, \%$	n	$\bar{X}_i, \%$	S_2^2	$S_2, \%$	$V, \%$	$\bar{X}_2 \pm \Delta\bar{X}_i, \%$
52,4 52,8 53,0 53,2	4	52,85	0,117	0,344	0,0065	52,85±0,55

Далее оценим расхождение между средними \bar{X}_1 и \bar{X}_2 при помощи t – критерия по формулам (5.17 – 5.18).

$$\bar{S}^2 = (4 \cdot 0,805 + 3 \cdot 0,117) / (4 + 3) = 0,51,$$

$$t_{\text{экспер.}} = \left(\frac{52,5 - 52,85}{\sqrt{0,51}} \sqrt{5,4 / (5 + 4)} \right) = 0,72.$$

Сопоставляем полученное значение $t_{\text{эксп.}}$ с табличным (таблица 5.1). $t_{0,95; 7} = 2,36$ (при $\alpha = 0,95$ и $f = 5 + 4 - 2 = 7$). Так как $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$, то различие между \bar{X}_1 и \bar{X}_2 незначимо. Следовательно, все данные этих методов можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из $(n_1 + n_2)$ результатов (таблица 5.10):

Таблица 5.10 - Результаты анализа руды ($f = 8$; $\alpha = 0,95$; $t = 2,31$)

$X_i, \%$	n	$\bar{X}_i, \%$	S^2	$S, \%$	$V, \%$	$\bar{X}_i \pm \Delta\bar{X}_i, \%$
52,4 52,8 53,0 53,2 53,5 53,0 52,5 52,4 51,1	9	52,66	0,48	0,69	0,013	52,66±0,53

5.3 Построение и расчёт градуировочного графика

При фотометрических, спектрофотометрических, полярографических и других определениях часто приходится строить градуировочный график, связывающий измеряемую величину (Y) с количеством вводимого стандарта

(X). При этом может наблюдаться значительный разброс результатов измерений, особенно при работе с малыми концентрациями определяемых веществ, что особенно затрудняет определение правильного хода градуировочного графика.

Правильное положение прямой, уравнение которой выражается зависимостью $Y = a + bX$, можно установить, пользуясь методом наименьших квадратов. При построении градуировочного графика по методу наименьших квадратов считается, что ошибки в приготовлении стандартных растворов (ошибки величин X_i) несущественны по сравнению с погрешностями показаний прибора. При этом допущении суть метода наименьших квадратов заключается в следующем утверждении: «для наилучшей кривой сумма квадратов отклонений минимальна», что математически можно записать в следующем виде.

$$\sum_1^n \delta_i^2 = \min \quad (5.19)$$

δ - разность отсчётов между результатами эксперимента и теоретической кривой, проведённой наилучшим образом.

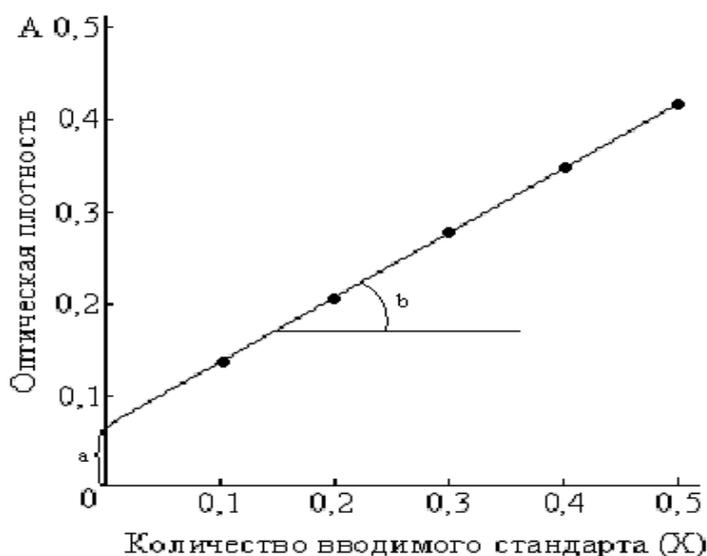


Рисунок 5.1 - Типичный градуировочный график

Минимум этой функции определяется по правилам дифференцирования, что в итоге даёт формулы для нахождения параметров a и b прямой $Y = a + bX$, наилучшим образом описывающей градуировочный график (линии регрессии); (a - соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, b - тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс).

$$a = \frac{\sum_1^n X_i^2 \cdot \sum_1^n Y_i - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n X_i \cdot Y_i}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} \quad (5.20)$$

$$b = \frac{n \sum_1^n X_i \cdot Y_i - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n Y_i}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} \quad (5.21)$$

Определив значения a и b , получаем уравнение $Y = a + bX$. Подставляя в уравнение исходные значения X_i , находим точки Y_i , по которым строим градуировочный график. Полученная зависимость будет соответствовать прямой, проведённой наилучшим образом через экспериментальные точки. Построенным градуировочным графиком пользуются для определения содержания искомого компонента в анализируемой пробе.

Хотя графическое представление опытных данных является удобным и наглядным, следует принимать во внимание то, что отсчёты по градуировочному графику могут быть менее точными, чем измерения, по которым он построен. Поэтому для расчёта неизвестной концентрации лучше пользоваться полученным уравнением:

$$X = \frac{Y - a}{b} \quad (5.22)$$

Если же для расчёта неизвестной концентрации используют градуировочный график, то размер графика рекомендуется выбирать таким, чтобы погрешность в определении координат точки по графику (размер маленькой клеточки на миллиметровой бумаге) примерно соответствовала ошибке измерений. Однако рассмотренное требование не во всех случаях можно выполнить на практике.

5.3.1 Статистическая обработка параметров градуировочного графика

Найдя уравнение, описывающее градуировочный график, определяют ещё ряд величин: дисперсию линии регрессии, дисперсии параметров a и b , доверительные интервалы и интервальные значения параметров a и b .

1 Дисперсия линии регрессии (S_0^2) обусловлена рассеянием экспериментальных точек Y_i относительно прямой и выражается уравнением:

$$S_0^2 = \frac{\sum_1^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 2} \quad (5.23)$$

2 Дисперсия S_0^2 позволяет определить дисперсии параметров a и b по следующим формулам:

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \cdot \sum_1^n X_i^2}{n \sum_1^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{S_0^2 \cdot \sum_1^n X_i^2}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2}, \quad (5.24)$$

$$S_b^2 = \frac{S_0^2}{\sum_1^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{n \cdot S_0^2}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} \quad (5.25)$$

3 В том случае, когда a (отрезок, отсекаемый на оси ординат) мало отличается от 0, проверяют его значимость, т.е. определяют, обусловлено ли отличие a от 0 плохой воспроизводимостью или в используемом методе определения присутствует систематическая ошибка. Самый простой метод оценки значимости a – метод Юдина. При оценке значимости a по методу Юдина вычисляют значение:

$$t_{\text{расч.}} = \frac{|a|}{S_a}, \quad (5.26)$$

где S_a – стандартное отклонение параметра a .

Сравниваем $t_{\text{а расч.}}$ с $t_{\text{табл.}}(\alpha, K)$. Значение $t_{\text{табл.}}$ находим по таблице при $\alpha = 0,95$ и $K = n - 2$. Если $t_{\text{а расч.}} > t_{\text{табл.}}$, то a – значимо, величиной a не пренебрегают. В этом случае считают, что появление величины a за счёт одних случайных погрешностей маловероятно, т.е. метод содержит систематическую ошибку, равную a . Если $t_{\text{а расч.}} < t_{\text{табл.}}$, то a – незначимо, величиной a в уравнении (5.22) можно пренебречь и заново рассчитать угловой коэффициент b' прямой, проходящей через начало координат, Y_i и дисперсию параметра b' .

$$b' = \frac{\sum_1^n X_i \cdot Y_i}{\sum_1^n X_i^2}, \quad (5.27)$$

$$S_{b'}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_1^n X_i^2} \quad (5.28)$$

4 Доверительные интервалы параметров a и b рассчитывают по уравнениям:

$$\pm \Delta a = t_{\alpha, K} \cdot S_a \quad (5.29)$$

$$\pm \Delta b = t_{\alpha, K} \cdot S_b \quad (5.30)$$

Величину $t_{\alpha, K}$ находят по таблице 5.1 при $\alpha = 0,95$ и $K = n - 2$. Если $a = 0$, то при определении доверительного интервала параметра b значение $t_{\alpha, K}$ находят при $K = n - 1$.

Число значащих цифр, сохраняемое в конечном результате при указании значений параметров a и b , определяется величиной доверительного интервала a и b . Если использовать статистический метод наименьших квадратов только для расчёта параметров a и b и полностью опускать пункты 1 - 4, изложенные выше, можно допустить ошибки при определении числа значащих цифр для a и b и при расчёте неизвестной концентрации, т.е. исказить правильность самих градуировочных данных.

Определив параметры a и b и их интервальные значения ($a \pm \Delta a$; $b \pm \Delta b$), определяют неизвестную концентрацию вещества (она должна быть заключена в интервале концентраций, для которых составлен градуировочный график). Проводят несколько раз измерение величины Y (Y_1, Y_2, \dots, Y_n) и по уравнению (5.22) вычисляют значения X (X_1, X_2, \dots, X_n); затем находят среднее значение \bar{X} по формуле (5.3), стандартное отклонение S по формуле (5.8-5.9), доверительный интервал по формуле (5.11) и интервальное значение определяемой величины, относительную ошибку измерений (5.15).

Пример - Рассчитать среднее и интервальное значение концентрации цинка в контрольной пробе, а также относительную ошибку по данным фотоколориметрических определений растворов, содержащих цинк, представленных в таблице 5.11:

Таблица 5.11 – Данные фотометрического определения цинка

X_i , мкг/мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	Контр. Проба
$A (Y_i)$	0,020 0,025 0,015	0,120 0,125 0,115	0,170 0,168 0,172	0,225 0,230 0,265	0,295 0,285 0,290	0,330 0,325 0,335	0,225 0,260 0,265
$A (\bar{Y}_i)$	0,020	0,120	0,170	0,230	0,290	0,330	0,260

При вычислении параметров градуировочных графиков рекомендуется располагать материал так, как показано в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Расположение материала при расчёте градуировочного графика

\bar{Y}_i	X_i	X_i^2	$X_i \cdot \bar{Y}_i$	\bar{Y}_i теор.
0,020	0,0	0,0	0,0	0,042
0,120	0,1	0,01	0,012	0,103
0,170	0,2	0,04	0,034	0,163
0,230	0,3	0,09	0,069	0,224
0,290	0,4	0,16	0,116	0,284
0,330	0,5	0,25	0,165	0,345
$\sum_1^n \bar{Y}_i = 1,16$	$\sum_1^n X_i = 1,5$	$\sum_1^n X_i^2 = 0,55$	$\sum_1^n X_i \cdot \bar{Y}_i = 0,396$	

$$a = \frac{\sum_1^n X_i^2 \cdot \sum_1^n Y_i - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n X_i \cdot Y_i}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} = \frac{0,55 \cdot 1,16 - 1,5 \cdot 0,396}{6 \cdot 0,55 - (1,5)^2} = 0,042.$$

$$b = \frac{n \sum_1^n X_i \cdot Y_i - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n Y_i}{n \sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} = \frac{6 \cdot 0,396 - 1,5 \cdot 1,16}{6 \cdot 0,55 - (1,5)^2} = 0,606.$$

Первоначальное уравнение градуировочного графика:

$$Y = 0,042 + 0,606 X$$

Статистическая обработка параметров градуировочного графика:

$$1) S_0^2 = \frac{0,022^2 + 0,017^2 + 0,007^2 + 0,006^2 + 0,006^2 + 0,015^2}{4} = 2,8 \cdot 10^{-4};$$

$$2) S_a^2 = \frac{2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,55}{6 \cdot 0,55 - (1,5)^2} = 1,46 \cdot 10^{-4};$$

$$3) S_b^2 = \frac{2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 6}{6 \cdot 0,55 - (1,5)^2} = 1,6 \cdot 10^{-3};$$

$$t_{расч.} = \frac{0,042}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 3,48; \quad t_{табл.} = 3,18.$$

$t_{расч.} > t_{табл.}$, следовательно а значимо.

$$4) \pm \Delta a = 3,18 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 0,038$$

$$\pm \Delta b = 3,18 \cdot 4,0 \cdot 10^{-2} = 0,127 = 0,13$$

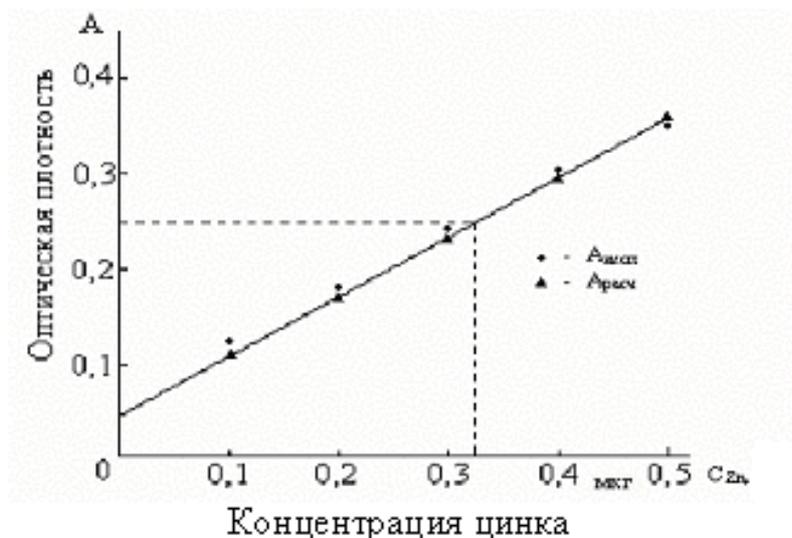


Рисунок 5.2 - Градуировочный график для фотометрического определения цинка

Уравнение прямой градуировочного графика $Y = 0,042 + 0,61 \cdot X$ можно переписать в виде:

$$X = \frac{Y - 0,042}{0,61} \quad \text{или} \quad C_{Zn} = \frac{A - 0,042}{0,61}$$

$$Y = 0,042 + 0,61 \cdot X$$

Расчет неизвестной концентрации. Как указывалось выше, расчет неизвестной концентрации можно провести графически или по уравнению (5.21). Рассмотрим расчёт неизвестной концентрации по уравнению:

$$X_1 = \frac{0,255 - 0,042}{0,61} = 0,35; \quad X_2 = \frac{0,260 - 0,042}{0,61} = 0,36;$$

$$X_3 = \frac{0,265 - 0,042}{0,61} = 0,37; \quad \bar{X} = 0,36;$$

$$S = 0,01; \quad \pm \Delta \bar{X} = \frac{4,30 \cdot 0,01}{\sqrt{3}} = 0,02$$

Интервальное значение неизвестной концентрации (мкг/мл) 0,34 - 0,38 при доверительной вероятности 0,95.

$$\text{Относительная погрешность среднего результата} = \frac{0,02 \cdot 100}{0,36} = 5,6 \%$$

Полученные результаты заносят в таблицу 5.13.

Таблица 5.13 – Форма записи полученных результатов

$C_{i, Zn}$	n	\bar{C}_{Zn}	S	$\pm \Delta \bar{C}$	$\bar{C}_{Zn} \pm \Delta \bar{C}$	$\frac{\Delta \bar{C} \cdot 100}{\bar{C}_{Zn}}$
0,35 0,36 0,37	3	0,36	0,01	0,02	0,34-0,38	5,6 %

5.4 Примеры расчётов по статистической обработке результатов анализа

Пример 1. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты, %: 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оценить наличие грубых ошибок, рассчитать среднее арифметическое значение и его доверительный интервал.

Решение. Наличие грубых ошибок оцениваем по Q-критерию. Располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания величин: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Предполагаем, что значения 14,25 и 14,58 являются результатами грубой ошибки.

Рассчитываем критерий Q для этих величин по формуле

$$Q_{расч.} = \frac{X_1 - X_2}{R}$$

$$Q_1 = (14,40 - 14,25) / (14,58 - 14,25) = 0,45;$$

$$Q_2 = (14,58 - 14,54) / (14,58 - 14,25) = 0,12.$$

Для $\alpha = 0,95$ и $n = 10$ табличное значение $Q = 0,42$. $Q_1 > 0,42$, поэтому значение $X_1 = 14,25$ считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин.

В измерении $X_{10} = 14,58$ грубая ошибка отсутствует, так как $Q_2 < 0,42$.

Вычисляем среднее арифметическое значение из 9 определений по формуле (5.3):

$$\bar{X} = (14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58) / 9 = 14,48.$$

Находим стандартное отклонение S по формуле (5.5):

$$S = \sqrt{\frac{0,08^2 + 0,05^2 + 0,04^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,04^2 + 0,06^2 + 0,10^2}{9 - 1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}.$$

По формуле (5.9) рассчитываем стандартное отклонение среднего результата

$$S_{\bar{X}} = 5,82 \cdot 10^{-2} / \sqrt{9} = 1,94 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал $\pm \Delta X$, используя формулу (5.11). Принимаем $t_{\alpha, n} = 2,31$ (при $\alpha = 0,95$ и $f = 9 - 1 = 8$);

$$\Delta X = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}.$$

Оцениваем ещё раз наличие грубых ошибок по критерию $3S$:

$$3S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17.$$

Сравнивая величины $(X_i - \bar{X})$ и $3S = 0,17$, видим, что ни одно из отклонений от среднего не выходит за пределы $3S$. Следовательно, величины X_i не содержат грубых ошибок.

Среднее значение результата анализа свинца при $\alpha = 0,95$ определяется доверительным интервалом $\bar{X}_i \pm \Delta \bar{X}_i = 14,48 \pm 0,04$ % Pb. Результат определения должен быть числом с двумя значащими цифрами после запятой, так как это соответствует полученной точности анализа.

Пример 2 - Вычислить стандартное отклонение единичного определения никеля в четырёх пробах стали с различным содержанием Ni, если получены следующие результаты анализа, %: 1) 1,22; 1,18; 1,22; 1,21; 2) 2,01; 1,98; 2,02; 1,99; 3) 3,25; 3,23; 3,22; 3,26; 4) 4,49; 4,47; 4,50; 4,46. Рассчитать коэффициенты вариации для каждого образца.

Решение. Находим среднее значение содержания никеля в каждой пробе по формуле:

$$1) \bar{X} = (1,22 + 1,18 + 1,22 + 1,21) / 4 = 1,21;$$

$$2) \bar{X} = (2,01 + 1,98 + 2,02 + 1,99) / 4 = 2,00;$$

$$3) \bar{X} = (3,25 + 3,23 + 3,22 + 3,26) / 4 = 3,24;$$

$$4) \bar{X} = (4,49 + 4,47 + 4,50 + 4,46) / 4 = 4,48.$$

Рассчитаем для каждой пробы $\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \bar{X})^2$:

$$1) 0,01^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,00^2 = 11 \cdot 10^{-4};$$

$$2) 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 + 0,01^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$3) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$4) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

Вычислим стандартное отклонение единичного определения по формуле (5.5):

$$S = \sqrt{(11 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4}) / (4 \cdot 4 - 1)} = 1,848 \cdot 10^{-2}; S = 0,019.$$

Определим коэффициент вариации по формуле (5.10) $V = \frac{S}{\bar{X}} 100.:$

- 1) $V = 0,019 \cdot 100 / 1,21 = 1,57 \%$;
- 2) $V = 0,019 \cdot 100 / 2,00 = 0,95 \%$;
- 3) $V = 0,019 \cdot 100 / 3,24 = 0,59 \%$;
- 4) $V = 0,019 \cdot 100 / 4,48 = 0,42 \%$;

Пример 3 - При анализе стандартного образца, содержащего 1,47 % Ag, были получены следующие результаты, %: 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить S , $\epsilon_{0,95}$ и сделать выводы о возможности систематической ошибки в использованном методе определения серебра.

Решение. Находим среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = (1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30) / 5 = 1,36.$$

Вычисляем стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{[(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2] / (5 - 1)} = 6,96 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем доверительный интервал значения \bar{X} . По таблице 5.1 принимаем значение $t_{\alpha, f} = 2,78$ (при $\alpha = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$).

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 1,36 \pm 2,78 \cdot 6,96 \cdot 10^{-2} / \sqrt{5} = 1,36 \pm 0,09$$

Истинное значение содержания серебра не попадает в доверительный интервал. Следовательно, этот метод определения серебра имеет систематическую ошибку.

Контрольные вопросы

- 1 Смысл понятия «точность химического анализа»?
- 2 Что характеризует правильность химического анализа?
- 3 О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?
- 4 Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
- 5 Как проверить правильность результатов химического анализа?
- 6 Как повысить точность метода или методики?
- 7 Что называется погрешностью химического анализа?
- 8 Перечислите основные признаки систематических погрешностей?
- 9 Какими причинами вызываются систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?
- 10 Что такое «контрольный опыт»?

- 11 Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно вычислить а priori?
- 12 Дайте определение генеральной и выборочной совокупности данных.
- 13 Какому виду распределения обычно подчиняются данные химического анализа?
- 14 Назовите постоянные параметры нормального распределения случайной величины.
- 15 Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
- 16 Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа?
- 17 Как доказать, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?
- 18 Что характеризует коэффициент Стьюдента $t_{\alpha,n}$? От каких факторов зависит величина t - коэффициента?
- 19 Как рассчитывается доверительный интервал и что он характеризует?
- 20 Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической ошибки метода?
- 21 Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используются в математической статистике?
- 22 Что такое Q – критерий и от каких факторов он зависит?
- 23 Чем характеризуется случайная погрешность анализа?
- 24 Изложите суть метода наименьших квадратов.
- 25 Дайте определение понятия «аналитический сигнал».
- 26 Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
- 27 Дайте определение понятия «предел обнаружения».
- 28 Чем определяются верхняя и нижняя границы определяемых концентраций или количеств?

Контрольные задачи

1. Имеется ли промах в результатах, полученных хроматографическим методом при определении антипирина в крови, мкг/г плазмы: 0,01; 0,06; 0,03; 0,04; 0,02; 0,05? *Ответ:* не имеется.
2. Содержание фосфора в чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет, %: 0,26; 0,24; 0,21; 0,23; 0,27; 0,30. Является ли величина 0,30 % промахом? *Ответ:* не является.
3. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при $P = 0,95$). Оцените воспроизводимость определения.
 - а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты, мг/кг: 5,5; 5,4; 5,7; 5,6; 5,4. *Ответ:* $5,5 \pm 0,1$; $Sr = 0,02$.

б) При определении марганца в природной воде радиоактивационным методом получены следующие результаты, нг/мл: 0,35; 0,75; 0,65; 0,45; 0,55; 0,30; 0,80. *Ответ:* $0,5 \pm 0,2$; $S_r = 0,35$.

в) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства экстракционно-фотометрическим методом, мкг/мл: 0,25; 0,36; 0,29; 0,33.

Ответ: $0,31 \pm 0,08$; $S_r = 0,16$.

г) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты, мкг/г вытяжки: 0,021; 0,042; 0,028; 0,053; 0,018. *Ответ:* $0,03 \pm 0,02$; $S_r = 0,47$.

4 Можно ли утверждать на основании результатов анализа стандартных образцов, что методика имеет погрешность?

а) При анализе стандартного образца стали, содержащего по паспорту 0,27 % никеля, получены следующие данные, %: 0,26; 0,27; 0,30; 0,26; 0,40; 0,28 0,29. *Ответ:* не имеет.

б) При анализе сплава титриметрическим методом получены следующие содержания меди, %: 8,29; 8,32; 8,36; 8,30. Содержание меди по паспорту равно 8,30 %. *Ответ:* не имеет.

в) Содержание фосфора в стандартном образце чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет, %: 0,26; 0,16; 0,21; 0,26; 0,40. Содержание фосфора по паспорту образца равно 0,39 %.

Ответ: не имеет.

г) Содержание бромид-ионов в стандартном образце минеральной воды составляет по паспорту 0,019 г/л, а по данным потенциометрического анализа – 0,008; 0,01; 0,019; 0,007; 0,016; 0,007 г/л. *Ответ:* не имеет.

д) Содержание СаО в стандартном образце карбонатной горной породы по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 20,3; 24,5; 18,8; 36,7; 22,4; 19,6 %, а по паспорту – 23,5 %. *Ответ:* не имеет.

5 В двух лабораториях при определении кремния в биологическом материале дифференциально-спектрофотометрическим методом получили следующие результаты, %:

I – 0,84; 0,95; 0,91; 0,91

II – 0,90; 0,82; 0,96; 0,91; 0,81

Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Если нет, объедините данные в одну выборку, рассчитайте среднее и доверительный интервал ($P = 0,95$). Если да, проведите расчеты для каждой лаборатории в отдельности. *Ответ:* нет; $0,89 \pm 0,04$.

6 В рудном концентрате два лаборанта определяли содержание свинца и получили следующие результаты, %:

I – 1,15; 1,32; 1,17; 1,28; 1,14; 1,09

II – 1,08; 1,01; 1,10; 1,02

Можно ли объединить эти результаты для расчета содержания свинца в концентрате? Если да, рассчитайте его по данным двух серий. Если нет, рассчитайте для каждой серии в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* нет; средние величины различаются значимо; по данным 1-го лаборанта – $1,19 \pm 0,09$; по данным 2-го лаборанта – $1,05 \pm 0,07$.

7 При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты, %: 0,053; 0,059; 0,073; 0,120; 0,069; 0,043; 0,038; 0,063; 0,100; 0,048. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $P = 0,95$). *Ответ:* $S = 0,026$; $\Delta X = 0,018$.

8 Правильность новой методики определения циркония в сплавах проверяли с помощью межлабораторных испытаний. При анализе одного и того же стандартного образца с содержанием циркония 0,158 % получены следующие результаты, %:

I – 0,150; 0,157; 0,169; 0,154

II – 0,174; 0,180; 0,160; 0,156; 0,190

а) Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? б) Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* а) нет; б) нет.

9 В образце сплава определили медь атомно-эмиссионным (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты, %:

I – 12,1; 14,1; 13,6; 14,8

II – 13,40; 13,75; 13,65; 13,58

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет; серии данных различаются по воспроизводимости.

10 В образце сплава определили медь гравиметрическим (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты, %:

I – 13,21; 13,11; 13,17; 13,28

II – 13,40; 13,75; 13,65; 13,58

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет; средние величины различаются значимо.

11 Для проверки правильности методики полярографического определения кадмия применили способ «введено-найдено»:

Введено, мкг Cd	Найдено, мкг
20,0	21,2; 24,5; 18,4; 21,4
40,0	44,4; 38,4; 39,6; 42,5

Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* нельзя.

12 В образце сплава определили содержание цинка гравиметрическим (I) и атомно-эмиссионным (II) методами. Получены следующие результаты, %:

I – 15,25; 15,33; 15,16; 15,24

II – 15,9; 15,7; 16,6; 16,6; 14,8; 15,9

Можно ли утверждать, что различаются: а) воспроизводимости методик; б) результаты определения цинка? *Ответ:* а) да; б) нет.

13 При определении 1,1 – диметилгидразина сорбционно-фотометрическим (I) и хроматомасс-спектрометрическим (II) методами в пробе промышленных стоков получены следующие данные, мг/л:

I – 0,72; 0,88; 0,78; 0,94; 0,78

II – 0,86; 0,64; 0,77; 0,71; 0,60; 0,62

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

14 Установить число параллельных проб, необходимое для определения олова в баббите с точностью 3 %, если известно, что при анализе двух проб получено содержание олова 9,87 и 10,01 %. *Ответ:* 3 пробы.

15 Содержание молибдена в почве по результатам трех параллельных определений составляет, %: $6,8 \cdot 10^{-4}$; $7,0 \cdot 10^{-4}$; $7,2 \cdot 10^{-4}$. Какова точность метода и оправдано ли применение этого способа анализа для достижения относительной ошибки 3 %? *Ответ:* 7,10 %; да при $n = 6$.

16 При анализе марганца в стали получили 48,35 и 48,00 %. Установить количество параллельных проб, необходимое для определения марганца с точностью ± 1 %. *Ответ:* 4 пробы.

17 При анализе цинка в почве получено Zn, %: $8,5 \cdot 10^{-3}$; $10,4 \cdot 10^{-3}$; $7,9 \cdot 10^{-3}$. Установить число параллельных проб, необходимое для определения цинка с относительной ошибкой ± 10 %. *Ответ:* 11 проб.

18 Для полярографического определения кобальта построена следующая градуировочная зависимость:

x (Co), мкг/мл	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
y, мм (высота волны)	14	22	37	51	77	110

а) Рассчитайте параметры градуировочной зависимости $Y = a + bx$, укажите доверительные интервалы.

б) При анализе образца получено три параллельных значения высоты волны (H), равных 58, 55 и 59 мм. Рассчитайте содержание кобальта, укажите доверительный интервал.

Ответ: а) $a = 6 \pm 10$; $b = 101 \pm 18$; б) $0,5 \pm 0,1$ мкг/мл.

19 Для определения цинка в растительном сырье методом инверсионной вольтамперометрии построена градуировочная зависимость:

x (Zn), мг/кг	1,3	2,8	3,9	5,5	6,9
y, мм (высота пика)	32	56	87	134	161

Рассчитайте содержание цинка в образце по результатам двух параллельных определений и укажите доверительный интервал:

а) $y = 39$ и 36 мм; б) $y = 90$ и 95 мм; в) $y = 144$ и 152 мм.

Ответ: а) $1,7 \pm 0,7$ мг/кг; б) $4,0 \pm 0,6$ мг/кг; в) $6,3 \pm 0,7$ мг/кг.

20 Для пламенно-фотометрического определения калия построена следующая градуировочная зависимость с использованием чистых водных растворов KCl:

x (K), мкг/мл	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	12,0
y, усл. ед. (сигнал детектора)	18	26	36	59	81	137

При анализе стандартного образца природной воды, содержащего, согласно паспорту, 4,3 мкг/мл калия и 520 мкг/мл натрия, получено

значение $y=58$ у.е. Можно ли утверждать, что при указанном соотношении концентраций натрий мешает определению калия?

Ответ: да.

21 Рассчитайте коэффициент чувствительности и предел обнаружения при определении фенола спектрофотометрическим методом, если получены следующие данные для построения градуировочного графика:

x (C_6H_5OH), мкг/мл	0,0	1,0	2,0	4,0	8,0
y , А (оптич. плот.)	0,050	0,148	0,241	0,452	0,820

Среднее значение оптической плотности при c (C_6H_5OH) = 0 получено из следующих единичных значений: 0,055; 0,047; 0,053; 0,045; 0,048; 0,050; 0,052. *Ответ:* $S = 0,097$ (мкг/мл)⁻¹; $C_{\min} = 0,1$ мкг/мл.

22 При определении хрома в природных водах кинетическим методом было проведено по 5 параллельных определений для каждой пробы. Получены следующие содержания и рассчитаны их стандартные отклонения:

x (Cr), мкг/мл	0,025	0,038	0,042	0,066	0,080	0,115
y , (S), мкг/мл	0,010	0,013	0,010	0,015	0,026	0,021

Оцените из этих данных нижнюю границу определяемых содержаний при применении данного метода. *Ответ:* $C_H = 0,04$ мкг/мл.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Кузьмин, Н.М., Золотов, Ю.А.** Концентрирование следов элементов. [Текст]/ Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов.-М.: Наука, 1988. - 268 с.
2. **Золотов, Ю.А., Кузьмин, Н.М.** Концентрирование микроэлементов. [Текст]/ Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. - М.: Химия, 1982. - 284 с.
3. **Москвин, Л.Н., Царицина, Л.Г.** Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. [Текст]/ Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицина. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
4. **Мицуике, А.** Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. [Текст]/ А. Мицуике. - М.: Химия, 1986. – 151 с.
5. **Roland S.** Young separation procedure in inorganic analysis. [Text]/ S. Roland.- N. Y.: J. Wiley, 1980. - 475 p.
6. **Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R.** Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. [Text]/ J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski - N. Y.: Horwood – J. Wiley, 1982. - 543 p.
7. **Mizuike A.** Enrichment techniques for in inorganic trace analysis. [Text]/ A. Mizuike. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer – Verlag, 1983. - 144 p.
8. **Золотов, Ю.А.** Экстракция в неорганическом анализе. [Текст]/ Ю.А. Золотов. - М.: Изд-во МГУ, 1988.-82 с.
9. **Золотов, Ю.А.** Экстракция внутрикомплексных соединений. [Текст]/ Ю.А. Золотов. - М.: Наука, 1968.-313 с.
10. **Золотов, Ю.А., Кузьмин, Н.М.** Экстракционное концентрирование. [Текст]/ Ю.А. Золотов, Кузьмин Н.М. -Л.:Химия, 1971. - 272 с.
11. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. [Текст]/ под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
12. **Коренман, И.М.** Экстракция в анализе органических веществ. [Текст]/ Коренман И.М - М.: Химия, 1977. - 199 с.
13. **Коренман, Я.И.** Экстракция органических соединений: общие закономерности и применение в анализе. [Текст]/ Я.И. Коренман // Жур. аналит. химии. – 2002.-Том 57; № 10-С. 1064-1071.
14. **Розен, А.М., Сафиуллина, А.М.** Стадии экстракционного процесса. Нетрадиционный подход. [Текст]/ А.М. Розен, А.М. Сафиуллина // Жур. неорг. химии. – 2000. - Том 45; № 12 - С. 1086-1089.
15. **Лурье, Ю.Ю.** Аналитическая химия сточных вод. [Текст]/ Лурье Ю.Ю. - М.: Химия, 1984.- 448 с.
16. Применение твердых экстракционных реагентов для селективного извлечения и определения скандия в технологических растворах/ Андреева Н.Н., Мартель Л.Э., Зебрева А.И., Николаева Т.А. [Текст]/ //Жур. неорг. хим..- 1999.-Том 44, № 8.-С.1393-1396.
17. **Саввин, С.Б.** Арсенazo III. Методы определения редких и актинидных элементов. [Текст]/ С.Б. Саввин - М.: Атомиздат, 1966.-230 с.
18. **Марченко, З.** Фотометрическое определение элементов. [Текст]/ З.Марченко - М.: Наука, 1971.- 501 с.

- 19 Аналитическая химия редких металлов. [Текст]/ под ред. А.Н. Ермакова.- М.: Наука, 1988. - 245 с.
- 20 Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. [Текст] / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2002. - 412 с.
- 21 **Савин, С.Б., Дедкова, В.П., Швоева, О.П.** Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов. [Текст]/ Савин, С.Б., Дедкова, В.П., Швоева, О.П. // Успехи химии. – 2000.-Том 69; № 3- С. 203-213.
- 22 Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе/ Л.Д. Данилин, В.В. Жмайло, А.П. Морозов, В.В. Назаров и др. [Текст]/ Рос. хим. ж.-2001.- Том XLV; № 5-6.-С. 64-72.
- 23 **Мелихов, И.В., Бердоносова, Д.Г., Сигейкин, Г.И.** Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах. [Текст]/ И.В.Мелихов, Д.Г. Бердоносова, Г.И. Сигейкин // Успехи химии. – 2002. - Том 71; № 2 - С. 159-175.
- 24 **Аширов, А.** Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. [Текст] / А. Аширов – Л.: Химия, 1983.- 292 с.
- 25 Аналитическая химия. Физические и физико - химические методы анализа: [Текст] / учебник для вузов / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001.- 496 с.
- 26 **Кокотов, Ю.А.** Иониты и ионный обмен. [Текст] / Ю.А. Кокотов - Л.: Химия, 1980. – 148 с.
- 27 Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов. [Текст]: методические рекомендации. – М.: ВИМС, 1981. – № 15 – 35 с.
- 28 Методы получения особо чистых неорганических веществ /Б.Д. Степин, И.Г. Горштейн, Г.З. Блюм и др. – Л.: Химия, 1969. – 271 с.
- 29 **Мархол, М.** Ионообменники в аналитической химии, свойства и применение в неорганической химии. [Текст] / М. Мархол – М.: Мир, 1985. – ч.1 – 264 с.; ч.2 – 280 с.
- 30 **Лурье, А.А.** Хроматографические материалы. [Текст]: справочник/А.А. Лурье – М.: Химия, 1978. – 440с.
- 31 **Солдатов, В.С., Бычкова, В.А.** Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. [Текст] / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова - Минск.: Наука и техника, 1988. - 360 с.
- 32 **Ярославцев, А.Б., Никоненко, В.В., Заболоцкий, В.И.** Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах. [Текст]/ А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003.-Том 72; № 5- С. 438-463.
- 33 **Котова, Д.Л., Селеменев, В.Ф.** Термический анализ ионообменных материалов. [Текст]/ Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев -М.: Наука, 2002.-155 с.
- 34 **Цизин, Г.И., Золотов, Ю.А.** Проточные сорбционно-спектроскопические методы анализа. [Текст]/ Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Жур. аналит. химии. – 2002. - Том 57; № 7- С. 678 - 698.

- 35 **Цизин, Г.И., Золотов, Ю.А.** Динамическое сорбционное концентрирование веществ в аналитической химии. [Текст]/ Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Жур. аналит. химии. – 2003.-Том 58; № 7-С. 687-688.
- 36 **Сенявин, М.М., Долгоносков, А.М., Волошик, И.Н.** Ионный обмен и ионная хроматография. [Текст]/ М.М. Сенявин, А.М. Долгоносков, И.Н. Волошик – М.: Химия, 1993. - 221 с.
- 37 **Минаева В.А.** Методы концентрирования и определения микроэлементов природных вод, почв и растительных материалов при геохимических поисках рудных месторождений. [Текст]: методическое руководство.- Караганда: КГУ, 1980. – 84 с.
- 38 **Ахмедов, С.А., Бабуев, М.А., Татаева, С.Д.** Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах. [Текст]/ С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев, С.Д. Татаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, - 2002.- Том 68; №11 - С.7-9.
- 39 **Зеликман, А.Н., Вольдман, Г.М., Беляевская, Л.В.** Теория гидрометаллургических процессов. [Текст]/ А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская -М.: Металлургия, 1975.- 504 с.
- 40 **Ротинян, А.Л., Хейфец, В.Л.** Основы металлургии. [Текст]/ А.Л. Ротинян, В.Л. Хейфец– М.: Металлургиздат, 1961.-т.1, ч. 1.-С. 613-625.
- 41 **Вайнер, Я.В., Дасоян, М.А.** Технология электрохимических покрытий. [Текст]/ Я.В. Вайнер, М.А. Дасоян - Л.: Машиностроение, 1972. – 464 с.
- 42 **Скорчеллетти, В.В.** Теоретическая электрохимия. [Текст]/ В.В. Скорчеллетти – Л.: Химия, 1974.- 567 с.
- 43 **Латимер, В.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. [Текст]/ В. Латимер – М.: ИЛ, 1954. - 400 с.
- 44 **Смирнов, В.И., Цейдлер, А.А., Худяков, И.Ф., Тихонов, А.И.** Металлургия меди, никеля и кобальта. [Текст]/ В.И.Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И.Тихонов – М.: Металлургия, 1964. – 463 с.
- 45 **Баймаков, Ю.В., Журин, А.И.** Электролиз в гидрометаллургии. [Текст]/ Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. – М.: Металлургиздат, 1963. – 616 с.
- 46 **Набойченко, С.С., Смирнов В.И.** Гидрометаллургия меди. [Текст]/ С.С. Набойченко, В.И.Смирнов - М.: Металлургия, 1974. – 271 с.
- 47 **Баймаков, Ю.В., Журин, А.И.** Электролиз в гидрометаллургии. [Текст]/ Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. – М.: Металлургия, 1977. – 336 с.
- 48 **Козловский, М.Т., Зебрева, А.И., Гладышев, В.П.** Амальгамы и их применение. [Текст]/ М.Т. Козловский, А.И. Зебрева, В.П. Гладышев - Алма-Ата: Наука, 1971.- 390 с.
- 49 **Козин, Л.Ф.** Амальгамная металлургия. [Текст]/ Л.Ф. Козин - Киев: Техника, 1970.- 268 с.
- 50 **Лакерник, М.М., Пахомова, Г.Н.** Металлургия цинка и кадмия. [Текст]/ М.М. Лакерник, Г.Н. Пахомова– М.: Металлургия, 1969. – 486 с.
- 51 Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов./ под ред. В.П. Васильева. - М.: Дрофа, 2003. - 320 с.
- 52 **Бок, Р.** Методы разложения в аналитической химии. [Текст]/ Бок Р. - М.: Химия, 1984.- 427 с.

- 53 **Дёрффель, К.** Статистика в аналитической химии. [Текст]/ К. Дёрффель - М.: Мир, 1994. - 268 с.
- 54 **Булатов, М.И., Калинин, И.П.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. [Текст]/ М.И. Булатов, И.П. Калинин - Л.: Химия, 1986. - 432 с.
- 55 **Инцеди, Я.** Применение комплексов в аналитической химии. [Текст]/ Я. Инцеди - М.: Мир, 1979.-376 с.
- 56 **Золотов, Ю.А., Иванов, В.М., Амелин, В.Г.** Химические тест-методы анализа. [Текст]/ Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин - М.: Эдиториал УРСС, 2002.-304 с.
- 57 **Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы** [Текст]/ Министерство здравоохранения РФ; Г.Г. Онищенко. - СанПиН 2.1.4.1116-02. – 2002. - №12. – С.12.

Приложение А (справочное) ПДК вредных веществ в водной среде

В нашей стране нет единых общегосударственных норм качества воды, поскольку её пригодность определяется конкретными требованиями отдельных видов водопользования. ПДК некоторых вредных веществ в водной среде представлены в таблице А.1. Самые высокие требования предъявляются к питьевой воде. Государственный стандарт на воду, используемую для питья и в пищевой промышленности (ГОСТ 2874-82), определяет благоприятные для человека органолептические показатели воды: вкус, запах, цвет, прозрачность, а также безвредность её химического состава и эпидемиологическую безопасность. Одни и те же требования предъявляются к воде из любого источника водоснабжения независимо от способа её обработки и конструкции водозабора и водопровода. Вкус воды обусловлен растворимыми в ней веществами (таблица А. 2). Нередко неприятный привкус и запах сообщают воде продукты разложения животных и растительных организмов, например, сероводород. Напротив, кислород, углекислый газ, небольшое количество гидрокарбоната кальция, растворённые в воде, придают ей приятный, освежающий вкус. Питьевая вода в любое время года не должна содержать менее 4 г/м³ кислорода, а наличие в ней минеральных примесей (мг/л) не должно превышать: хлоридов – 350; сульфатов – 500; железа (Fe³⁺ + Fe²⁺) – 0,3; марганца – 0,1; меди – 1,0; цинка – 5,0; алюминия – 0,5; метафосфатов – 3,5; фосфатов – 3,5; сухого остатка – 1000. Таким образом, вода пригодна для питья, если её общая минерализованность не превышает 1000 мг/л. Очень малая минерализованность воды (ниже 100 мг/л) тоже ухудшает её вкус, а вода, вообще лишённая солей (дистиллированная), вредна для здоровья, так как её употребление нарушает пищеварение и деятельность желёз внутренней секреции. Иногда по согласованию с органами санитарно - эпидемиологической службы допускается содержание сухого остатка до 1500 мг/л.

Таблица А.1 - ПДК вредных веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Элементы	ПДК, мг/л
1	2
Алюминий	0,5
Бериллий	0,0002
Бор	0,5
Бром	0,2
Висмут	0,1
Железо	0,3
Кадмий	0,001

Продолжение таблицы А.1

1	2
Марганец	0,1
Медь	1
Молибден	0,25
Ртуть	0,0005
Свинец	0,03
Фосфор	0,0001
Цинк	1

Таблица А. 2 - Предельная концентрация солей, вызывающих вкусовые ощущения

Соли	Концентрация соли, мг/л	
	Вкус еле осязаемый, неопределённый	Вкус, воспринимаемый как неприятный
NaCl	150	500 (солёный)
MgCl ₂	100	400 (горький)
MgSO ₄	200	500 (горький)
CaSO ₄	70	150 (вяжущий)
KCl	350	700 (горький)
FeSO ₄	1,5	5,0 (железистый)
MnCl ₂	2,0	4,0 (болотный)
FeCl ₂	0,3	0,5 (болотный)

Министерством здравоохранения разработаны и введены в действие от 19 марта 2002 г. (№12) санитарно-эпидемиологические правила и нормативы к качеству питьевой воды, расфасованной в емкости (бутыли, контейнеры, пакеты и т.д.) и предназначенной для питьевых целей, приготовления пищи [57]. Настоящие санитарные правила не распространяются на минеральные воды: лечебные, лечебно-столовые, столовые. Безвредность воды по химическому составу определяется её соответствием нормативам по содержанию основных солевых компонентов, токсичных металлов I, II и III классов опасности (таблица А.3), токсичных неметаллических элементов и галогенов, органических веществ антропогенного и природного происхождения. В зависимости от качества воды, улучшенного относительно гигиенических требований к воде централизованного водоснабжения, а также дополнительных медико-биологических требований, расфасованную воду подразделяют на две категории:

- первая категория – вода питьевого качества (независимо от источника её получения) безопасная для здоровья, полностью соответствующая критериям благоприятности органолептических свойств, безопасности в эпидемическом и

радиационном отношении, безвредности химического состава и стабильно сохраняющая свои высокие питьевые свойства;

- высшая категория – вода безопасная для здоровья и оптимальная по качеству (из самостоятельных, подземных, предпочтительно родниковых или артезианских, водоисточников, надежно защищенных от биологического и химического загрязнения). При сохранении всех критериев для воды 1-й категории питьевая вода высшей категории должна соответствовать критерию физиологической полноценности по содержанию основных биологически необходимых макро- и микроэлементов и более жестким нормативам по ряду органолептических и санитарно-токсикологических показателей [46].

Таблица А. 3 – Критерии безвредности химического состава расфасованных вод

Токсичные металлы	Нормативы качества, не более мг/л		Показатель вредности*	Класс опасности
	I - категория	II - категория		
Алюминий	0,2	0,1	с.-т.	2
Барий	0,7	0,1	с.-т.	2
Бериллий	0,0002	0,0002	с.-т.	1
Железо (суммарно)	0,3	0,3	орг.	3
Кадмий (суммарно)	0,001	0,001	с.-т.	2
Кобальт	0,1	0,1	с.-т.	2
Литий	0,03	0,03	с.-т.	2
Марганец	0,05	0,05	орг.	3
Медь (суммарно)	1	1	орг.	3
Молибден (суммарно)	0,07	0,07	с.-т.	2
Натрий	200	20	с.-т.	2
Никель (суммарно)	0,02	0,02	с.-т.	3
Ртуть (суммарно)	0,0005	0,0002	с.-т.	1
Селен	0,01	0,01	с.-т.	2
Серебро	0,025	0,025	с.-т.	3
Свинец (суммарно)	0,01	0,005	с.-т.	2
Стронций	7	7	с.-т.	2
Сурьма	0,005	0,005	с.-т.	2
Хром (VI)	0,05	0,03	с.-т.	3
Цинк	5	3	орг.	3
* Лимитирующий признак вредности вещества, по которому установлен норматив: «с.-т.» – санитарно-токсикологический; «орг.» – органолептический.				

ПДК загрязняющих веществ в почве

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров – среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение долгого времени, постепенно приближаясь к предельно допустимым концентрациям. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами. Таким образом, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяются не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв. В отличие от воздуха и воды почвы зонально-генетического ряда настолько разнятся друг от друга по химическому составу и свойствам, что для них не могут быть установлены унифицированные уровни ПДК. В настоящее время для ряда тяжёлых металлов установлены ориентировочно-допустимые количества (ОДК) их содержания в почвах, утверждённые приказами органов здравоохранения № 1968 – 79, 25546 – 82, 3210 – 85 и 4433 – 87, которые используются вместо ПДК (таблица А. 4).

При превышении допустимых значений содержания тяжёлых металлов в почвах эти элементы накапливаются в растениях в количествах, превышающих их ПДК в кормах и продуктах питания.

Таблица А. 4 - ОДК (ПДК) тяжёлых металлов в почве, мк/кг

Металл	ОДК (ПДК)	Форма элемента
Мышьяк	2,0	Валовое содержание
Ртуть	2,1	То же
Свинец	32,0	«
Свинец + ртуть	20,1 + 1,0	«
Хром (VI)	0,05	«
Марганец	1500	«
Ванадий	150	«
Марганец + ванадий	1000 + 100	«
Сурьма	4,5	«
Медь	3,0	Подвижные соединения
Никель	4,0	То же
Цинк	23,0	«
Кобальт	5,0	«
Хром	6,0	«

ПДК загрязняющих веществ в пищевых продуктах

Предельно допустимые концентрации вредных химических соединений в продуктах питания разработаны для ряда химических элементов, способных в определённых количествах вызвать патологический эффект. «Временные гигиенические нормативы содержания химических элементов в основных пищевых продуктах» (1982) предусматривают дифференцирование ПДК по различным видам продуктов (таблица А. 5).

Таблица А.5 - ПДК химических элементов в пищевых продуктах, мг/кг продукта

Элемент	Виды продуктов						
	Рыб- ные	Мясн ые	Молочны е	Хлеб , зерн о	Овощи	Фрукты	Соки
Алюминий	30,0	10,0	1,0	20,0	30,0	20,0	10,0
Железо	30,0	50,0	3,0	50,0	50,0	50,0	15,0
Иод	2,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Кадмий	0,1	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,002
Медь	10,0	5,0	0,5	5,0	10,0	10,0	5,0
Мышьяк	1,0	0,5	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2
Никель	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,3
Олово	200,0	200,0	100,0	-	200,0	100,0	100,0
Ртуть	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,005
Свинец	1,0	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,4
Селен	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сурьма	0,5	0,1	0,05	0,1	0,3	0,3	0,2
Фтор	10,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Цинк	40,0	40,0	5,0	25,0	10,0	10,0	10,0

Строгое соблюдение величин ПДК в отдельных компонентах биосферы и продуктах питания ещё не является гарантией сохранения здоровья людей и обеспечения чистоты окружающей среды. В последние годы ПДК многих химических соединений неоднократно пересматривались и в подавляющем большинстве случаев – в сторону их уменьшения. Кроме того, известно, что многие живые организмы и растения значительно чувствительнее к загрязняющим веществам, чем люди. Поэтому в будущем нормативы содержания химических соединений в окружающей среде должны устанавливаться не только с санитарно-гигиенических, но и с экологических позиций, что неизбежно приведёт к дальнейшему снижению величин ПДК.

