Министерство образования и науки Российской федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Е.В. Сальникова, Е.А. Кудрявцева

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия

Оренбург
2012

УДК 543.05 (075.8)
ББК 24.4 я73
С 16

Рецензент – доцент, кандидат технических наук Т.Ф. Тарасова

Сальникова, Е.В.
С 16 Методы концентрирования и разделения микроэлементов : учебное пособие / Е.В. Сальникова, Е.А. Кудрявцева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2012. – 220 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 и разделения микроэлементов» для студентов специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия, со специализацией - Аналитическая химия.

УДК543.05 (075.8)
ББК 24.4 я73

© Сальникова Е.В.,
Кудрявцева Е.А., 2012
© ОГУ, 2012

Содержание

Введение 6
1 Экстракционные методы 10
1.1 Терминология экстракции 12
1.2 Количественные характеристики экстракции 13
1.3 Классификация экстракционных процессов 18
1.4 Экстракция металлов расплавами 28
1.5 Примеры расчётов при экстракционном разделении элементов 28
1.6 Концентрирование микроколичеств алюминия и железа из природных вод экстракцией 8 – оксихинолином с последующим фотометрическим определением 41
1.7 Экстракционно – фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца 45
1.8 Экстракционно – фотометрическое определение меди дитизоновым методом 49
1.9 Экстракционно - фотометрический метод определения кадмия 52
1.10 Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия 55
1.11 Методика комбинированного экстракционного рентгено - флуоресцентного определения содержания РЗЭ и скандия в технологических растворах 57
1.11.1 Фотометрический метод определения лантана и иттрия 64
1.11.2 Фотометрический метод определения скандия 66
1.12 Экстракционно-фотометрическое определение цинка в почвах 68
2 Сорбционные методы 77
2.1 Сорбция элементов активированным углем 78
2.2 Сорбция элементов ионообменниками 81
2.3 Сорбция элементов хелатообразующими сорбентами 88
2.4 Синтез ионообменных смол 90
2.5 Подготовка ионообменников к работе 92

2.6 Ионообменные равновесия 93
2.7 Определение физико-химических характеристик ионообменников 101
2.8 Примеры расчётов при сорбционном разделении элементов 109
2.9 Разделение ионов железа (III) и меди (II) в их смеси методом ионообменной хроматографии 117
2.10 Концентрирование микроколичеств никеля из природных вод на ионите методом тонущих частиц с последующим фотометрическим определением никеля с диметилглиоксимом 120
2.11 Сорбционное определение никеля и меди в растительных материалах 124
2.12 Сорбционное концентрирование и определение никеля и меди в гумусовой почве (перегное) 127
2.13 Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах 128
2.14 Методика комбинированного сорбционного рентгено-флуоресцентного определения содержания лантана в технологических растворах 130
3 Методы осаждения и соосаждения 134
3.1 Типы коллекторов и их характеристика 137
3.2 Механизмы соосаждения 141
3.3 Примеры расчётов при разделении элементов методом соосаждения 149
3.4 Концентрирование микроколичеств железа из природных вод соосаждением с карбонатом кальция и последующим фотометрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой 153
4 Электрохимические методы концентрирования 158
4.1 Выделение металлов цементацией 160
4.2 Термодинамика процесса цементации 160
4.3 Механизм и кинетика цементации 162
4.4 Скорость цементации 164
4.5 Способы и аппаратура проведения цементации 167
4.6 Цементация на амальгамах 168

4.7 Концентрирование железа цементацией на цинке с последующим фотометрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой 170
4.8 Концентрирование микроколичеств меди цементацией на железе с последующим фотометрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца 172
5 Статистическая обработка результатов анализа 175
5.1 Классификация погрешностей 177
5.2 Среднее значение и стандартное отклонение 179
5.3 Построение и расчёт градуировочного графика 192
5.4 Примеры расчётов по статистической обработке результатов анализа 201
Список использованных источников 209
Приложение А ПДК вредных веществ в водной среде 214

Введение

Проблема разделения смесей и выделения в чистом виде индивидуальных химических соединений имеет огромное значение. Интерес к этой проблеме особенно возрос в связи с потребностями металлургии цветных и редких металлов, полупроводниковой техники и атомной промышленности. Развитие методов разделения и очистки веществ стимулируется потребностями нефтяной, химической и фармацевтической промышленности. 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 спектрометрии, 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.

Говоря о методах разделения и концентрирования, необходимо уточнить смысловое содержание этих понятий.

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование - это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента [1] .

Иногда применяют так называемое *абсолютное концентрирование* – перевод микрокомпонентов из большого объема раствора в малый, это в ряде случаев позволяет снизить предел обнаружения. Концентрация микрокомпонентов при этом повышается, как, например, при отгонке H_2O в ходе анализа природных вод.

Однако гораздо большее значение имеет *относительное концентрирование* – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы, от мешающих макрокомпонентов. В этом случае увеличивается лишь соотношение между концентрациями микрокомпонентов и мешающих макрокомпонентов (к которым не относят растворитель). Относительное концентрирование называют также обогащением. Этот вид концентрирования используют при анализе чистых веществ, а также металлов и сплавов, в ряде случаев при анализе минерального сырья. Относительное концентрирование можно осуществить двумя способами: либо путем выделения нужных для последующего определения микроэлементов, либо путем удаления основных компонентов.

При *индивидуальном концентрирование* из образца выделяется один или последовательно несколько микрокомпонентов, а при *групповом* - несколько микрокомпонентов одновременно.

При использовании многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, искровая масс-спектрометрия, нейтронно-активационный) предпочтительнее групповое разделение и концентрирование. При определении методами фотометрии, флуориметрии, атомно-абсорбционным, напротив, целесообразнее индивидуальное выделение компонента.

Обширные экспериментальные результаты последних лет по методам концентрирования и разделения обобщены и представлены в монографиях

Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Москвина Л.Н., Царицыной 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 распространенными 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) Флотация.

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.

Основные преимущества экстракционного метода:

1) высокая избирательность и чистота разделения;
2) возможность работы как с большими, так и с самыми малыми концентрациями;
3) отсутствие загрязнений продуктов;
4) легкость технологического и аппаратурного оформления;
5) возможность осуществления непрерывного процесса, автоматизации;
6) высокая производительность.

Кроме того, воздействуя на различные равновесия в водной фазе обычными методами: изменяя pH раствора, образуя комплексы, проводя окислительно-восстановительные реакции, можно изменять распределение веществ между двумя растворителями и достигать таким способом очень селективных разделений.

Экстракция – это способ разделения, имеющий большое значение. Помимо перечисленных, она имеет ещё следующие преимущества по сравнению с разделениями методом осаждения: большую скорость, так как иногда для достижения равновесия требуется только несколько минут; очень быстрое отделение одной фазы от другой; отсутствие вторичных явлений (адсорбции и т.д.). Метод экстракции также даёт возможность легко проводить концентрирование следов различных веществ [2]. Выше перечисленные 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 ступени, 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 Терминология экстракции

Основные термины метода экстракции, которые будут использоваться в данном учебном пособии, приводятся по Золотову Ю.А. [9]:

1) *экстрагент* – органический растворитель, содержащий или не содержащий другие компоненты и экстрагирующий вещество из водной фазы;

2) *экстракционный компонент* – реагент, образующий с извлекаемым компонентом комплекс или соль, которые способны экстрагироваться;

3) *разбавитель* – инертный (органический) растворитель, используемый для улучшения физических (плотность, вязкость и др.) или экстракционных (например, избирательность) свойств экстрагента. Под инертностью понимается неспособность образовывать соединения с извлекаемым веществом.

4) *экстракт* – отделённая органическая фаза, содержащая экстрагированное из водной фазы вещество;

5) *реэкстракция* – процесс обратного извлечения вещества из экстракта в водную фазу;

6) *реэкстрагент* – раствор (обычно водный или только вода) используемый для извлечения вещества из экстракта;

7) *реэкстракт* – отделённая фаза (обычно водная), содержащая вещество, извлечённое из экстракта в результате реэкстракции;

8) *промывка* – процесс удаления примесей из отделённой фазы, содержащей основное вещество (т.е. из экстракта или реэкстракта);

9) *промывной раствор* – водный или органический раствор, используемый для промывки;

10) *высаливание* – улучшение экстракции вещества путём добавления электролита (высаливателя), который способствует образованию экстрагируемого соединения в водной фазе.

1.2 Количественные характеристики экстракции

1.2.1 Константа распределения

Константа распределения – это отношение активностей одной и той же формы растворённого вещества в этих фазах, при постоянных температуре и давлении. Это есть закон распределения Нернста.

$$K_D^0 = \frac{(a_A)_{(O)}}{(a_A)_{(B)}}, \qquad (1.1)$$

где $a_{A(O)}$ - активность вещества А в органической фазе;

$a_{A(B)}$ - активность вещества А в водной фазе.

В реальных условиях, поскольку коэффициенты активности, особенно в органической фазе, редко известны, используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[A]_{(O)}}{[A]_{(B)}} \qquad (1.2)$$

Если ионная сила раствора близка к нулю (I→0), то предельное значение K_D, 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:

$$K_D = \frac{S_{(O)}}{S_{(B)}}, \qquad (1.3)$$

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 [12].

1.2.2 Коэффициент распределения

Коэффициент распределения (D) – это отношение суммарных концентраций всех веществ в двух фазах.

$$D = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}} \qquad (1.4)$$

Значение коэффициента распределения зависит от условий экстракции, например от pH и концентрации экстрагента, тогда как константа распределения постоянна (при I=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 водной и органической 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:

$$CV_{(B)} = C_{(O)}V_{(O)} + C_{(B)}V_{(B)},$$

откуда

$$C_{(O)} = (C - C_{(B)})V_{(B)}/V_{(O)}, \qquad (1.5)$$

где C – начальная концентрация вещества в водной фазе.

Коэффициент распределения D связан со степенью извлечения R следующим соотношением:

$$R,\% = \frac{C_{(O)}V_{(O)} \cdot 100}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{D}{D + V_{(B)} / V_{(O)}} 100 \qquad (1.6)$$

Если объемы органической и водной фазы равны ($V_{(O)} = V_{(B)}$), то уравнение (1.6) можно упростить:

$$R = \frac{D \cdot 100}{D + 1}$$

Отсюда коэффициент распределения будет рассчитываться по формуле

$$D = \frac{R}{100 - R} \qquad (1.7)$$

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.

1.2.3 Коэффициент разделения

Коэффициент разделения (α) – это отношение коэффициентов распределения двух разделяемых веществ А и В:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \qquad (1.8)$$

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.

1.2.4 Степень извлечения

Степень извлечения (R) – это отношение количества вещества (А) в органической фазе к его общему количеству в обеих фазах при некоторых данных условиях:

$$R = \frac{Q_{A\,орг.} \cdot 100\ \%}{(Q_A)_{общ.}}, \qquad (1.9)$$

где $Q_{Aорг.}$ – количество вещества А в органической фазе;

$(Q_A)_{орг.}$ – общее количества вещества А в обеих фазах [13].

1.2.5 *Константа экстракции*

Константа экстракции (K_{ex}) - это константа равновесия реакции экстракции.

$$M^{m+}_{(B)} + mHL_{(O)} \Leftrightarrow ML_{m(O)} + mH^{+}_{(B)}$$

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}[H^+]^m_{(B)}}{[M^{m+}]_{(B)}[HL]^m_{(O)}}. \qquad (1.10)$$

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

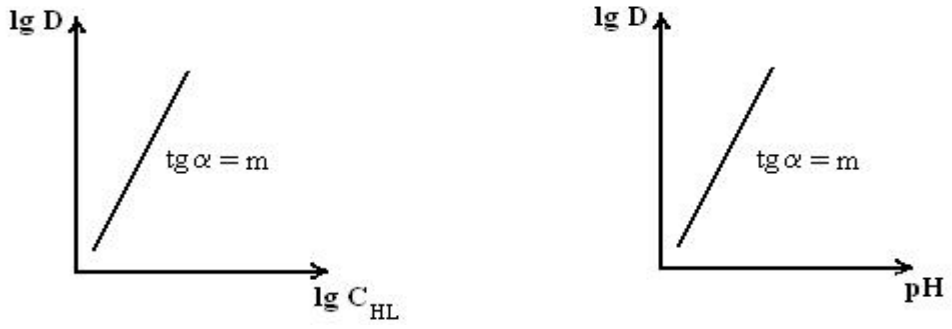
$$C_{(B)} = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(O)}}{[M^{m+}]_{(B)}}$$

$$K_{ex} = D\ \frac{[H^+]_{(B)}}{[HL]_{(O)}}^{\ m}, \qquad (1.11)$$

Логарифмируя уравнение (1.11), получаем уравнение прямой

$$\lg D = \lg K_{EX} + m \lg[HL]_{(O)} + mpH \qquad (1.12)$$

При постоянном значении pH зависимость lgD от $\lg[HL]_{(o)}$ выражается прямой линией с углом наклона, равным m (рисунок 1.1 а); при постоянной концентрации реагента HL аналогичную зависимость имеем от pH (рисунок 1.1 б). Описанный прием, известный в литературе как метод сдвига равновесия широко используют для определения состава экстрагирующихся соединений в различных экстракционных системах [12].



а б

Рисунок 1.1 - Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде комплексного соединения, от концентрации хелатообразующего реагента (а), от равновесного pH водной фазы (б)

1.3 Классификация экстракционных процессов

Единая классификация экстракционных процессов отсутствует. Существуют классификации: по природе и свойствам экстрагентов, по типу экстрагирующихся соединений, по способу осуществления экстракции.

1.3.1 Экстрагенты и разбавители

Экстрагент (от лат. extraho - извлекаю) - избирательный растворитель для извлечения отдельных компонентов из жидких смесей (например, водных растворов).

Основные требования к экстрагентам: высокий коэффициент распределения, высокая селективность, низкая растворимость в воде, химическая устойчивость, большая температура вспышки, нетоксичность, доступность и низкая стоимость.

Различают кислотные (экстрагируют по катионообменному механизму), основные (экстрагируют по анионообменному механизму с образованием комплексов) и нейтральные (экстрагируют за счёт сольватации) экстрагенты.

Кислотные экстрагенты - карбоновые кислоты (C_7-C_9) с неразветвлённой и разветвлённой цепями (извлечение Co, Ni); нафтеновые кислоты (извлечение Cu, Zn, Co, Ni); фосфорорганические кислоты, главным образом ди(2-этил-гексил) фосфорная кислота (извлечение U, лантаноидов, Ni, Co, V, Bi, Zn, Cd, Cr); сульфокислоты (извлечение Co, Ni); фенолы (разделение щелочных металлов); кислые хелатообразующие агенты, например оксимы (извлечение Cu). Реакция этих экстрагентов с ионами металла с некоторым упрощением может быть представлена в виде уравнения:

$$M^{n+}_{(B)} + nHL_{(O)} \Leftrightarrow ML_{n(O)} + nH^{+}_{(B)}$$

Основные экстрагенты - соли четвертичных аммониевых оснований (извлечение U, Co, W, V), первичных, вторичных и третичных высокомолекулярных аминов (извлечение U, W, V, Mo).

Экстракция с основными экстрагентами может протекать по механизму ионного обмена:

$$R_4N^{+}X^{-}_{(O)} + A^{-}_{(B)} \Leftrightarrow R_4N^{+}A^{-}_{(O)} + X^{-}_{(B)}$$

Нейтральные экстрагенты - фосфорорганические соединения, главным образом трибутилфосфат (извлечение и разделение лантаноидов, U и Th, Hf и Zr и т.д.), сульфоксиды, фосфиноксиды, спирты, кетоны (извлечение Ge, U, разделение Ni и Ta), альдегиды, например, фурфурол (извлечение Co).

Например, экстракцию циркония (IV) из хлоридных растворов описывают уравнением:

$$Zr^{IV}_{(B)} + 4Cl^{-}_{(B)} + 2ТБФ_{(O)} \Leftrightarrow ZrCl_4(ТБФ)_{2(O)},$$

где ТБФ – трибутилфосфат.

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 [12]. Для экстракции применяют органические разбавители, которые практически не смешиваются с водой или взаимная растворимость которых (разбавителя в воде и воды в разбавителе) очень ограничена. Органические разбавители часто реагируют с экстрагирующимися соединениями, образуя с ними более или менее устойчивые соединения – сольваты. Образование сольватов облегчает процесс экстракции и приводит к более полному переходу вещества в органическую фазу. Различают инертные и активные разбавители, часто используемые разбавители приведены в таблице 1.1. Инертные разбавители или совсем не сольватируют экстрагирующееся соединение, или их способность к сольватации выражена очень слабо [15].

К разбавителям предъявляются следующие 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 (ρ=1,59), хлороформ $CHCl_3$ (ρ=1,49), реже бензол C_6H_6 (токсичен, ρ=0,88), гексан (ρ=0,66), толуол ρ=0,87).

Таблица 1.1 – Органические разбавители

Инертные		Активные	
Название	химическая формула	Название	химическая формула
Бензол	C_6H_6	Спирты: бутанол и др.	C_4H_9OH
Толуол	$C_6H_5CH_3$	Простые эфиры: диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$
Тетрахлорид углерода	CCl_4	Кетоны: пентанон, Циклогексанон	$(C_2H_5)CO$ $(CH_2)_5CO$
Хлороформ	$CHCl_3$		
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	Сложные эфиры: этилацетат, трибутилфосфат	$CH_3COOC_2H_5$ $O=P(OC_4H_9)_3$
Хлорбензол	C_6H_5Cl		

Многие органические разбавители токсичны; поэтому при экстракции необходимо соблюдать меры предосторожности. Некоторые огнеопасны, например, диэтиловый эфир очень легко воспламеняется, при работе с ним нельзя применять для нагревания электрические плитки или газовые горелки [15].

1.3.2 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.

Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются. Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензол, тетрахлорид углерода) – избирательно. Например, обнаружение иодидов в качественном анализе основано на их окислении до свободного йода и экстракции последнего бензолом или тетрахлоридом углерода; экстракт окрашен в интенсивно-жёлтый цвет. Тетрахлорид германия экстрагируют для его отделения от циркония, мышьяка и некоторых других элементов. Примеси в трихлориде мышьяка определяют в водном растворе после предварительного извлечения $AsCl_3$ бензолом [15].

Внутрикомплексные соединения (ВКС). В большинстве случаев они представляют собой продукты взаимодействия катионов металлов с разнообразными органическими реагентами, содержащими солеобразующие группировки атомов: -OH, -COOH, =NOH и др. Продукты взаимодействия, как правило, очень мало растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических разбавителях, нередко сами органические реагенты также лучше растворяются в органических разбавителях, чем в воде.

Существует много органических реагентов различных классов, образующих с катионами металлов экстрагирующиеся ВКС (хелаты). Эти реагенты содержат самые разнообразные функционально-аналитические группировки с донорно-активными атомами кислорода, серы, азота, например, β – дикетоны (ацетилацетон и др.), 8 – гидроксихинолин и его производные, оксимы (диметилглиоксим и др.), нитрозофенолы (1-нитрозо-2-нафтол и др.).

Рассмотрим механизм образования хелатных соединений в процессе экстракции некоторыми реагентами.

Ацетилацетон представляет собой бесцветную жидкость, хорошо смешивающуюся с хлороформом, бензолом и тетрахлоридом углерода.

Ацетилацетон существует в кето- и енольной формах, между которыми устанавливается равновесие

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \leftrightarrow CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

кето-форма енольная форма

Катионы металлов реагируют с енольной формой реагента, замещая водород оксигруппы и образуя координационную связь с карбонильным кислородом; при этом катион металла входит в шестичленный цикл.

Ацетилацетон образует хелатные соединения более чем с 50 металлами. Разделение элементов экстракцией ацетилацетоном основано на регулировании pH водного раствора и использовании маскирующих агентов. Его применяют, например, для экстракционно-фотометрического определения бериллия в присутствии многих других элементов, которые маскируют ЭДТА.

Дифенилтиокарбазон (дитизон) представляет собой фиолето-чёрные иглы, практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в хлороформе, раствор окрашен в зелёный цвет. Существует в двух таутомерных формах: в кето- и енольной форме, которые находятся в равновесии

$$S{=}C\begin{cases} NH - NH - C_6H_5 \\ N = N - C_6H_5 \end{cases} \leftrightarrow HSC\begin{cases} N - NH - C_6H_5 \\ N = N - C_6H_5 \end{cases}$$

кетонная форма енольная форма

С катионами металлов реагирует енольная форма. Металл входит в пятичленный цикл, связываясь координационно с азотом и замещая водород сульфгидрильной группы реагента.

Дитизон реагирует с ионами многих металлов, преимущественно с теми, которые имеют сродство к сере и азоту. Его применяют в основном для экстракционно-фотометрического определения ртути, серебра, золота, меди, свинца, цинка [15].

Экстракция ВКС широко применяется при анализе чистых веществ, природных вод, почв и растительных материалов.

Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входит неорганический лиганд (Cl^-, Br^-, NO_3^-) и экстрагент, например $ScCl_3$(ТБФ)$_3$, $Zr(NO_3)_4$(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 [12].

Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. Это соединения крупных гидрофобных катионов (например, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний) с анионами ClO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-, IO_4^- и другими крупными анионами, которые не сольватированы или почти не сольватированы. Поставщиками крупных органических катионов могут быть основные красители – трифенилметановые, антипириновые и ксантеновые.

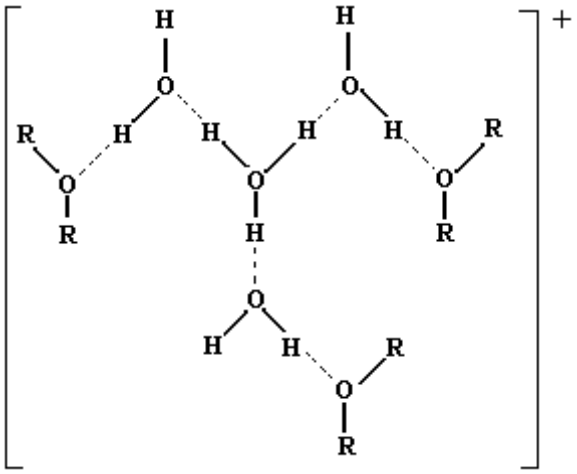
Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа $AuCl_4^-$, $SbCl_6^-$, $FeCl_4^-$.

Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфокислоты (III), пикриновая кислота (IV), тетрафенилборат $(C_6H_5)_4B^-$.

Комплексные кислоты общей формулы H_nMX_{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

$[H_3O(H_2O)_pS_b]_n[MX_{m+n}]$. 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) [12].

1.3.3 Способы осуществления экстракции

Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволят количественно извлечь вещество в органическую фазу. Эффективность однократной экстракции можно характеризовать степенью извлечения, рассчитываемой по формуле (1.9). Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то R можно повысить за счёт увеличения $V_{(O)}$ или прибегая к многократной экстракции.

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

$$(1-R)=\frac{C_{(B)}V_{(B)}}{C_{(B)}V_{(B)}+C_{(O)}V_{(O)}}=\frac{1}{D\frac{V_{(O)}}{V_{(B)}}+1} \qquad (1.13)$$

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

$$(1-R)=\frac{1}{\left[D\frac{V_{(O)}}{V_{(B)}}+1\right]^n} \qquad (1.14)$$

Отсюда степень извлечения после n-кратной экстракции равна

$$R=100\left[1-\frac{1}{\left[D\frac{V_{(O)}}{V_{(B)}}+1\right]^n}\right] \qquad (1.15)$$

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

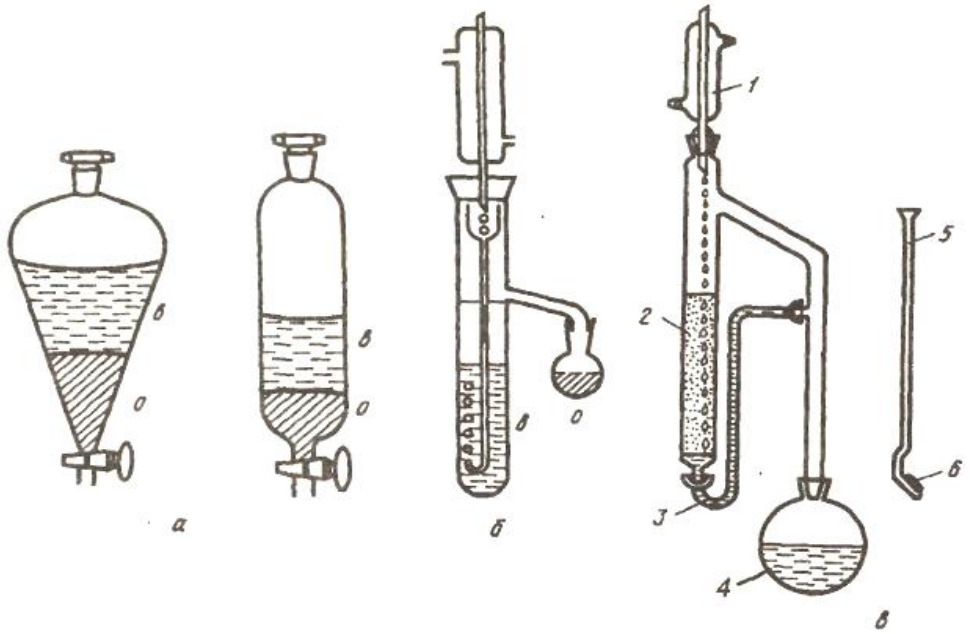
$$n=\frac{\lg c_{нач}-\lg c_{кон}}{\lg(V_в+V_{экс}D)-\lg V_в} \qquad (1.16)$$

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 (рисунок 1.2 а). В делительную воронку вводят водный раствор, содержащий экстрагируемое соединение, и органический растворитель, не

смешивающийся с водной фазой. Затем воронку энергично встряхивают для обеспечивания хорошего контакта фаз. После встряхивания фазы разделяют.

Непрерывная экстракция – осуществляется при непрерывном и относительном перемещении двух фаз; одна из фаз, обычно водная, остаётся неподвижной. На рисунке 1.2 б, в показаны приборы, пригодные для экстрагента, плотность которого ниже плотности воды, и для экстрагента с высокой плотностью.



1 – холодильник; *2* – экстрагируемая жидкость; *3* – трубка возврата экстрагента; *4* – резервуар для экстрагента; *5* – воронка для диспергирования растворителя; *6* – пористый стеклянный диск.

Рисунок 1.2 – Делительные воронки (*а*) и приборы (*б*, *в*) для непрерывной экстракции (плотность экстрагента ниже (*б*) и выше (*в*) плотности воды)

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 [12].

1.4 Экстракция металлов расплавами

Для разделения и концентрирования неорганических веществ особый интерес представляют экстракционные системы «водный раствор – расплав органического вещества». Этот тип экстракции отличается существованием органической фазы в жидком состоянии только при повышенных температурах. После экстракции и охлаждения до комнатной температуры органическая фаза застывает и превращается в компактную массу, что позволяет легко осуществить разделение органической и жидкой водной фаз. Такие экстракционные системы впервые были предложены Кузнецовым и др. [16].

В качестве легкоплавких органических реагентов нашли применение [17] 8 – оксихинолин, салицилальдоксим, дибензоилметан, нафтол, алифатические карбоновые кислоты и др. Однако, количество легкоплавких органических реагентов невелико, поэтому, чтобы расширить возможности этого метода, для экстракции используют расплавы экстрагентов в инертных легкоплавких органических соединениях (нафталин, парафин, дифенил, а также различные смеси этих веществ).

1.5 Примеры расчётов при экстракционном разделении элементов

Пример 1 - Кобальт экстрагировали из 4,7 М водного раствора NH_4SCN (pH ≈ 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 1) Степень извлечения кобальта R, %, рассчитываем по формуле (1.6)

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

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 (1.13)

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

2) подставляя соответствующие величины в формулу (1.15), вычислим степень извлечения кобальта после двухкратной экстракции:

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

следовательно, концентрация кобальта в водной фазе после двухкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 10,0 мл), вычисленная по формуле (1.14) составляет

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

3) степень извлечения кобальта R, % после четырехкратной экстракции равна

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

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

Решение. Для расчета коэффициента разделения металлов необходимы коэффициенты распределения ионов цинка и свинца. Воспользуемся формулой (1.7)

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

Рассчитаем коэффициент разделения металлов по формуле (1.8)

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

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

$$M_{(в)}^{2+} + 2HOx_{(о)} \leftrightarrow M(Ox)_{2\,(о)} + 2H_{(в)}^{+}$$

тогда по формулам (1.10) и (1.11)

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

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 3 - Определить степень извлечения и равновесную концентрацию в водной фазе за одну ступень экстракции при встряхивании 50,0 мл раствора 0,5М по $FeCl_3$ и 5 М по HCl с 5,0 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения $FeCl_3$ в системе эфир - вода в этих условиях составляет 17,6. Рассчитать число последовательных ступеней экстракции (n), необходимых для доведения концентрации Fe^{3+} в водной фазе до $5\cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Степень извлечения R и равновесную концентрацию $FeCl_3$ в водной фазе за одну ступень экстракции (с) вычисляем по формулам (1.6) и (1.13) и подставляя данные условия задачи, получаем:

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

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

Число ступеней экстракции n, необходимое для понижения концентрации Fe^{3+} до $5\cdot 10^{-3}$ моль/л, определяем по формуле (1.16)

$$n = \frac{\lg c_{нач} - \lg c_{кон}}{\lg(V_в + V_{экс}D) - \lg V_в},$$

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

Число ступеней экстракции равно шести.

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 Дайте определение понятиям «разделение», «концентрирование», «выделение».

4 Понятие о методах концентрирования и разделения. Абсолютное и относительное, групповое и избирательное концентрирование.

5 Экстракция. Общая характеристика метода.

6 Терминология и количественные характеристики процесса экстракции.

7 Методы исследования механизма экстракции. Анионообменная, катионообменная и бинарная экстракция.

8 Экстрагенты. Требования к экстрагенту и к экстрагируемому соединению.

9 Классификация экстракции по технике проведения эксперимента.

10 Экстракция простых соединений с ковалентной связью.

11 Экстракция внутрикомплексных соединений и хелатов.

12 Экстракция минеральных кислот и комплексных соединений.

13 Экстракция комплексных металлсодержащих кислот.

14 Какие вещества используют в качестве разбавителей для приготовления экстрагентов.

15 От каких факторов зависит коэффициент распределения.

16 Укажите различия между константой и коэффициентом распределения.

17 Дайте определение понятию степень извлечения. Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?

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

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. 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 %.

8. Определить степень извлечения R_1 и Rn, а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из объема водного раствора ($V_в$, мл) при pH 8,0, при 1-кратном встряхивании и n - кратном встряхивании с определенным объемом хлороформа ($V_о$, мл), если коэффициент распределения (D) равен 410, а начальная концентрация $c^0_в$ моль/л:

Вариант	$V_в$, мл	$V_о$, мл	n	$c^0_в$, 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 %; $1,1\cdot10^{-3}$ моль/л; 2) 97,6 %; 99,94 %; $1,5\cdot10^{-4}$ моль/л; 3) 94,2 %; 99,98 %; $1,0\cdot10^{-4}$ моль/л.

9. Определить степень извлечения R_1 и Rn купфероната олова (IV) и равновесную концентрацию в водной фазе при pH = 2 из водного раствора ($V_в$, мл) при 1-кратном встряхивании и n - кратном встряхивании определенным объемом бензола ($V_о$, мл), если коэффициент распределения D = 350, а начальная концентрация $c^0_в$ моль/л:

Вариант	$V_в$, мл	$V_о$,мл	n	$c^0_в$, 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 %; $2{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л; 2) 97,22 %; 99,998 %; $1{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л; 3) 96,55 %; 99,88 %; $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л.

10. Определить степень извлечения и равновесную концентрацию в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия (III) в водной фазе до конечной концентрации c´, если объем водной фазы ($V_в$, мл) 0,05 М раствора $AlCl_3$ встряхивают с $V_о$ мл ацетилацетона при pH = 2,0, а коэффициент распределения составляет 23:

Вариант	$V_в$, мл	$V_о$, мл	c´, моль/л
1	10	2,0	$1\cdot10^{-4}$
2	25	5,0	$5\cdot10^{-3}$
3	50	5,0	$1\cdot10^{-3}$

Ответ: 1) 82,14 %; $8{,}9\cdot10^{-3}$ моль/л; 2) 82,14 %; $1{,}1\cdot10^{-2}$ моль/л; 3) 69,7 %; $1{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л.

11. Из $V_в$ 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 с´:

Вариант	$V^{La}_{в}$, мл	$V^{Sm}_{в}$, мл	с´, моль/л
1	250	200	$1\cdot10^{-3}$
2	50	25	$5\cdot10^{-4}$
3	100	100	$1\cdot10^{-4}$

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.

12. 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) $4{,}2\cdot10^{-2}$ %; 2) $6{,}3\cdot10^{-2}$ %; 3) $3{,}9\cdot10^{-2}$ %.

13. 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_o) 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) 1,19 мг/кг; 2) 1,32 мг/кг; 2,28 мг/кг.

14. 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 (Т = 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) $3{,}00 \cdot 10^{-2}$ %.

15. 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.

16. 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 экстрагировании 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.

17. 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 pH 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.

18. 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 %; $V_{(о)}$ = 0,79 $м^3$.

Практические работы

Общие указания к практическим работам по концентрированию и определению микроэлементов. Концентрирование и последующее определение микроэлементов должны проводится 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 бутыли из бесцветного стекла, которое содержит минимальные примеси микрокомпонентов. Однако при хранении проб воды в таких бутылях процессы выщелачивания из стекла и адсорбционные процессы полностью не устраняются. Сорбция и десорбция многих микрокомпонентов замедляется при подкислении пробы. Для закупорки 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 ^{0}С, фторопласт – до 300 ^{0}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. 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.

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

Реагенты и растворы:

– стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/л алюминия. 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). Раствор готовят растворением 0,2153 г железоаммонийных квасцов NH4Fe(SO4)2·12H2O 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;

– 8– оксихинолин, 2 %-ный раствор в хлороформе;

– ацетатный буферный раствор с 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);

– персульфат аммония, кристаллический.

Сущность метода

Метод основан на том, что оксихинолят алюминия количественно экстрагируется хлороформом в слабокислой среде (pH = 4,35 – 4,5), окрашивая хлороформный слой в желтый цвет. Измерение поглощения алюминия проводят при λ = 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 гидролизуется. 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 [18].

Построение градуировочных графиков

1 *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 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 жёлтого 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 см и измеряют оптическую плотность при λ = 440 нм.

2 *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 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 зелёного 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 λ = 440 нм и λ = 670 нм.

Ход анализа

Отбирают в делительную воронку объёмом 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 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?

1.7 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.

Реагенты и растворы:

– 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;

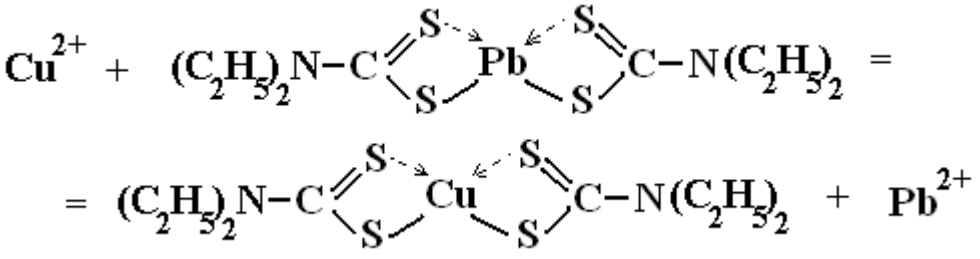
– раствор диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Для приготовления раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода в делительную воронку вместимостью 500 мл помещают 50-100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца (х.ч.), перемешивают до растворения соли и вводят в раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамата 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 тёмного стекла. В такой склянке реактив может сохраняться 3 месяца;

– растворы соляной кислоты концентрацией 5 - 6 моль/л, а также разбавленный (1:1).

Сущность метода

При взбалтывании раствора, содержащего ионы меди, с бесцветным раствором диэтилдитиокарбамата свинца $(C_2H_5)_2NCS_2)_2Pb$ 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 диэтилдитиокарбаматов в органическом растворителе в течение 0,5 минут с 25 мл раствора соляной кислоты концентрацией 5 - 6 моль/л. Соединение висмута разрушится, и он перейдет в водный раствор, а соединение меди останется в органическом слое.

Метод экстракции меди с диэтилдитиокарбаматом 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.

Построение градуировочного графика

Для приготовления серии стандартных растворов в делительные воронки объемом 100 мл наливают отмеренный объём стандартного раствора соли меди с концентрацией 3 мкг/мл (соответственно в первую воронку 0 мл (контрольный

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 диэтилдитиокарбамата свинца в четырёххлористом углероде. Всё содержимое воронки энергично взбалтывают точно в течение двух минут, оставляют до разделения слоёв 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 λ = 440 нм (синий светофильтр). В качестве раствора сравнения используют контрольный раствор.

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 контрольного раствора при длине волны λ = 440 нм.

Содержание меди в водопроводной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат контрольного 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?

1.8 Экстракционно – фотометрическое определение меди дитизоновым методом

Реагенты и растворы:

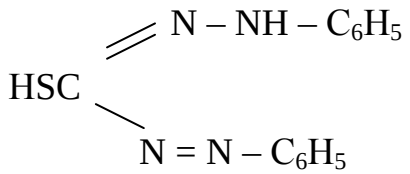
– стандартный раствор меди с концентрацией Cu^{2+} 1 мг/мл. Навеску сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 3,9280 г растворяют в воде, предварительно добавив 1 мл концентрированной серной кислоты, и доливают раствор водой в мерной колбе до 1 литра. Рабочие растворы получают, разбавлением основного раствора водой;

– 0,01 %-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде. Для его приготовления 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);

– концентрированный раствор аммиака.

Сущность метода

В кислой среде и в присутствии избытка дитизона:



Енольная форма дитизона

ионы меди образуют фиолетовый первичный дитизонат $Cu(HDz)_2$ – 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 моль/л 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 [18].

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 дитизонового раствора приобретает фиолетовую окраску. Эту порцию следует добавить к полученному описанным ниже способом экстракту $Cu(HDz)_2$.

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 pH ≈ 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 четыреххлористого углерода в химический стакан или в делительную воронку, когда зелёный дитизон полностью перейдет в фиолетовый $Cu(HDz)_2$. 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.

1.9 Экстракционно - фотометрический метод определения кадмия

Реагенты и растворы:

– дитизон, 0,002 %-ный раствор в четыреххлористом углероде. Способ приготовления см. 1.8;

– 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 ^{0}C. Раствор перемешивают и доливают водой до метки. Рабочие растворы получают разбавлением основного раствора водой;

– тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 20 %-ный раствор. Соль очищают раствором аммиака при pH = 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;

– диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте;

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

– четыреххлористый углерод.

Сущность метода

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 $Cd(HDz)_2$, который довольно плохо растворим в четыреххлористом 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 $\lambda_{макс.}$= 520 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 (pH 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 гидроксиламина.

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

Ход анализа

Анализируемый раствор, содержащий не более 40 мкг кадмия, подкисляют соляной кислотой до pH = 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 $[Cd(HDz)_2]$. 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.

1.10 Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия

Реагенты и растворы:

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

– стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл. а) в разбавленном растворе NaOH растворяют 1,750 г V_2O_5, предварительно прокалённой при 500 ^{0}C, 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;

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

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

Сущность метода

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 сильнокислой 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 (pH 2,0 - 5,5) окрашенное соединение, растворимое в хлороформе и изоамиловом

спирте. Для экстракционно-фотометрического определения ванадия используют окрашенный экстракт, содержащий комплекс $VO(OH)(Ox)_2$. При фотометрических измерениях пользуются в основном максимумом поглощения при 550 нм. Измерения поглощения при более высоком максимуме (λ = 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 $\varepsilon = 5{,}4 \cdot 10^3$. 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 pH = 4, содержащий оксихинолинаты ванадия и железа, а также частично Al, Co, Zn, Ni, Mo, W, U, Cu, Ti и Bi, встряхивают со щелочным водным раствором (pH = 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 pH 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.

Ход анализа

Экстракционное отделение ванадия. Устанавливают pH 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 pH = 3, и реэкстрагируют ванадий двумя порциями буферного раствора с pH 9,4. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин.

Определение ванадия. Прибавляя 4 н. соляную кислоту, доводят pH 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 емкостью в соответствии с количеством ванадия) и фотометрируют при 380 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора контрольного опыта.

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

Реагенты и растворы:

– стандартные солянокислые растворы, содержащие РЗЭ и скандий. готовят растворением оксидов элементов «о.с.ч.» в соляной кислоте квалификации «х.ч.». Для этого навеску оксида иттрия, равную 1,2699 г (m (Sc_2O_3) = 1,5171 г, m (La_2O_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;

– буферный индикаторный раствор следующего состава: 160 г уротропина ($(CH_2)_6N_4$); 10 г сульфосалициловой кислоты ($C_7H_9O_6S$); 0,3000 г арсеназо I (R-AsO_3H_2). Раствор готовят в мерной колбе на 1 литр. Раствор нейтрализуют

концентрированным аммиаком до pH = 6,75. Значение pH контролируют с помощью потенциометра;

– 5 % и 10 % растворы аммиака;

– твердые экстрагенты готовят в виде шаровидных гранул путём нагревания до 70 ^{0}C 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;

– 0,3 - 0,5 масс. % поливинилового спирта;

– 0,07 % раствор арсеназо III.

Сущность метода

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 ^{0}C.

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

Железо (III) совместно с РЗЭ экстрагируется расплавами стеариновой кислоты. Данный факт уменьшает степень концентрирования РЗЭ и затрудняет последующий анализ концентратов. Значения pH количественного извлечения железа находятся в области, близкой к pH 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 сильнокислой 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.

Принципы определения металлов в твердых органических экстрактах на основе алифатических монокарбоновых кислот

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 алифатических монокарбоновых кислот (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 бюксах 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, анодной 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. %.

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 выше 70 ^{0}С. Инертным разбавителем служит нормальный парафин с числом атомов углерода n > 15, квалификации «х.ч.»:

Приготовление экстрагентов

Твердые экстрагенты готовят в виде шаровидных гранул путём нагревания до 70 ºС 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 [19].

Техника экстракции металлов расплавами АМКК заключается в механическом перемешивании гранул экстрагента с анализируемым раствором в течение определённого времени при температуре 90^0С, 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) [20].

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 pH 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 ^{0}С в течение 5 – 10 минут. Необходимо поддерживать постоянным уровень раствора добавлением дистиллированной воды до метки.

После достижения экстракционного равновесия измеряют pH раствора. Доминирующий механизм экстракции катионообменный, поэтому возможно подкисление системы. Количественное извлечение РЗЭ и скандия наблюдается в диапазоне pH 4,0 – 6,6. Если pH раствора попадает в указанный интервал,

застывший экстрагент фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды. Если pH 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 «Spectroscan 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/с).

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).

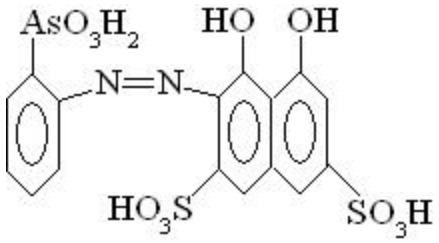
Таблица 1.2 – Параметры и условия анализа концентратов РЗЭ

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

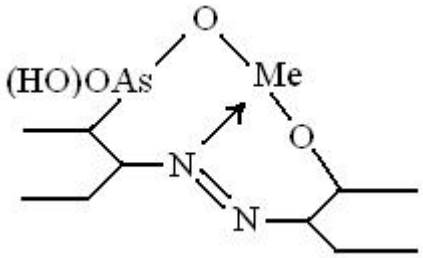
1.11.1 Фотометрический метод определения лантана и иттрия

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 :



Обладает большей чувствительностью и лучшей избирательностью [21]. Именно поэтому анализ растворов на содержание РЗЭ проводят фотометрическим методом с применением арсеназо I. Молекула $R\text{-}SO_3Na$ в растворе диссоциирует на ионы $R\text{-}SO_3^-$ и Na^+. В растворе группа $R\text{-}SO_3^-$ 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 $O{=}AsO_2^{2-}$ 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 pH, в котором сохраняется постоянство оптической плотности комплекса РЗЭ с арсеназо I, составляет всего 0,5 единицы pH от 6,25 до 6,75. К комплексу РЗЭ с арсеназо I добавляют раствор соляной кислоты или натриевой щелочи, уротропин, сульфосалициловую кислоту и измеряют pH 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 [21].

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 λ = 590 нм относительно нулевого раствора. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность (A) от концентрации (C) лантана. Построение градуировочного графика для иттрия проводят аналогичным образом.

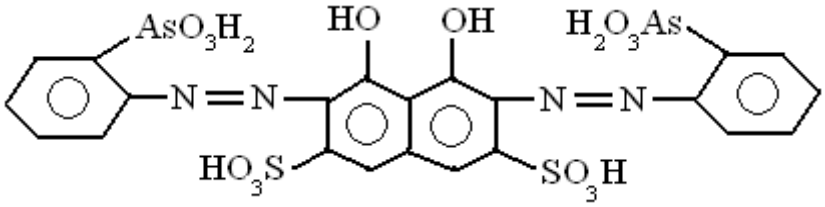
Методика фотометрического определения РЗЭ в фильтратах с арсеназо I

Отбирают 5 мл раствора арсеназо I в мерную колбу на 25 мл и приливают аликвотную порцию фильтрата (pH фотометрируемых комплексов = 6,25-6,75) до образования комплекса с лантаном красного цвета (иттрий образует комплексы с арсеназо I темно-красного цвета). Объём 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.

1.11.2 Фотометрический метод определения скандия

Сущность метода

Арсеназо III представляет собой бисазокраситель на основе хромотроповой кислоты и *о*-аминофениларсоновой кислоты:



По прочности образующихся комплексов реагент арсеназо III на несколько порядков превосходит соответствующий ему моноазокраситель – арсеназо I. Существенную роль в комплексообразовании 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 pH 1-2, т.е. при условиях, когда не происходит образования полиядерных катионов скандия. Максимальная чувствительность реакции наблюдается при pH 1,8; молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda_{макс.}$= 670 нм равен $2{,}9 \cdot 10^4$; переход окраски при комплексообразовании из малиновой в синюю [20].

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 фильтратах с арсеназо III

Отбирают 2 мл 0,07 % раствора арсеназо III в мерную колбу на 25 мл и приливают аликвотную порцию фильтрата (pH фотометрируемых комплексов 1-2) до образования комплекса со скандием фиолетового цвета. Объём 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.

Ход анализа

Отбирают 200 мл фильтрата после кислотного вскрытия технологических объектов с содержанием РЗЭ ~ 0,1 - 10 мг в стакан ёмкостью от 300 до 400 мл. Добавляют объём подщелачивающего (конц. NH_3) реагента до установления значения pH 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 pH 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 ^{0}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 ^{0}С органическая фаза застывает в виде плёнки. Измеряют pH раствора. Количественное извлечение РЗЭ и скандия наблюдается в диапазоне pH 4,0 – 6,6. Если pH 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), %

1.12 Экстракционно-фотометрическое определение цинка в почвах

Реагенты и растворы:

- кислота уксусная «о.с.ч.» или кислота уксусная ледяная «х.ч.» ;
- аммиак водный «о.с.ч.» или «х.ч.», концентрированный и разбавленный водой 1:200 по объему;
- кислота серная «х.ч.», разбавленная водой 1:5 по объему;
- кислота азотная «о.с.ч.», «х.ч.», разбавленная водой 1:1 по объему;
- кислота соляная «о.с.ч.», «х.ч.», разбавленная водой 1:1 и 1:100 по объему;

- водорода пероксид «х.ч.»;
- натрий уксуснокислый 3-водный «ч.д.а.» или аммоний уксуснокислый «ч.д.а.»;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) «ч.д.а.»;
- углерод четыреххлористый «х.ч.» или «ч.д.а.»;
- дитизон (дифенилтиокарбазон) «ч.д.а.» или «х.ч.»;
- цинк гранулированный «х.ч.» ;
- уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный.

Сущность метода

Метод основан на извлечении подвижных соединений цинка из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 и последующем определении фотометрическим методом с дитизоном.

Подготовка почвы к анализу

Пробы почвы высушивают до воздушно сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 - 2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

Приготовление растворов

Приготовление экстрагирующего ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8. Берут 108 мл уксусной кислоты с массовой долей 98 %, разбавляют водой до 600 – 700 мл, приливают 75 мл аммиака с массовой долей 25 %, перемешивают и доводят водой до 1000 мл. Проверяют pH полученного раствора и в случае отклонения от 4,8 доводят до этого значения добавлением уксусной кислоты или аммиака.

Проверка пригодности для анализа и очистка четырёххлористого углерода. Четыреххлористый углерод может содержать примеси, разрушающие дитизон, поэтому каждая новая партия реактива должна быть проверена на пригодность для анализа. Для этого примерно 0,001 г дитизона растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода и оставляют в закрытой склянке в темноте до следующего дня. Если окраска раствора останется изумрудно-зеленой, четыреххлористый углерод пригоден для анализа. Бледно-зеленая или желтая окраска раствора указывает на необходимость очистки четыреххлористого углерода. Для очистки 500 мл четыреххлористого углерода помещают в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 л, добавляют 10 г активированного угля, встряхивают склянку в течение 5 мин и отфильтровывают четыреххлористый углерод через бумажный фильтр.

Процедуру повторяют с новой порцией активированного угля. Обработанный таким образом четыреххлористый углерод перегоняют в стеклянном перегонном аппарате с водяным холодильником.

Приготовление и очистка запасного раствора дитизона.

Навеску дитизона (0,100 ± 0,001) г помещают в делительную воронку вместимостью 250 мл, приливают 150 мл четыреххлористого углерода и энергично встряхивают в течение 10 мин. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку вместимостью 1000 мл, приливают 250 мл аммиака, разбавленного 1:200, и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода, содержащий продукты

разложения дитизона, сливают и отбрасывают, а верхний водный слой, содержащий дитизон, промывают два раза 3 - 5 мл четыреххлористого углерода. Затем приливают 10 мл серной кислоты, разбавленной 1:5, 500 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем дитизоном переносят в другую делительную воронку или колбу, а водную фазу отбрасывают. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде промывают в делительной воронке два раза водой порциями по 250 мл и фильтруют через бумажный фильтр в склянку из темного стекла. Раствор хранят при температуре от 5 °С до 10 °С не более 1 месяца.

Приготовление рабочего раствора дитизона. В день проведения анализа запасной раствор дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом 1:9 по объему.

Приготовление раствора уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония с массовой долей 15 %. (150,0 ± 0,1) г реактива растворяют в 850 мл воды. Полученный раствор очищают от цинка экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Для этого его помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см3, приливают от 5 до 7 мл запасного раствора дитизона, встряхивают в течение 3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока дитизон перестанет менять свою первоначальную окраску. Затем очищаемый раствор отмывают от дитизона, встряхивая его с 5 – 7 мл четыреххлористого углерода в течение 3 мин и отбрасывая органическую фазу.

Промывку повторяют до тех пор, пока четыреххлористый углерод не перестанет окрашиваться. Раствор фильтруют через бумажный фильтр. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

Приготовление раствора тиосульфата натрия с массовой долей 25 %. (250,0 ± 0,1) г тиосульфата натрия растворяют в 750 мл воды. Полученный раствор очищают от примеси цинка экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

Приготовление маскирующего раствора. Смешивают растворы уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония и тиосульфата натрия 5:1 по объему.

Приготовление раствора цинка массовой концентрации 1 мг/мл (раствор А). (1,000 ± 0,001) г гранулированного цинка растворяют в 7 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, и доводят объем раствора водой до 1000 мл в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

Приготовление раствора цинка массовой концентрации 100 мкг/мл (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10 мл раствора А и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:100. Раствор хранят не более 3 мес.

Приготовление раствора цинка массовой концентрации 20 мкг/мл (раствор В). В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 2 мл раствора А и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

Приготовление раствора цинка массовой концентрации 10 мкг/мл (раствор Г). В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10 мл раствора В и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:100. Раствор готовят в день проведения анализа.

Приготовление раствора цинка массовой концентрации 5 мкг/мл (раствор Д). В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

Приготовление раствора сравнения для фотометрического определения цинка в вытяжке из некарбонатной почвы. В мерные колбы вместимостью 50 мл из бюретки вместимостью 5 мл наливают указанные в таблице 1 объемы раствора Д и доливают до метки экстрагирующим раствором Растворы готовят в день проведения анализа. Исходные данные для фотометрического определения цинка в вытяжке из некарбонатной почвы приведены в таблице 1.4.

Приготовление растворов сравнения для фотометрического определения цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почвы. В мерные колбы вместимостью 50 мл из бюретки вместимостью 5 мл наливают указанные в таблице 2 объемы раствора Г и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:100. Растворы готовят в день проведения анализа. Исходные данные для фотометрического определения цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почвы приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.4 - Исходные данные для фотометрического определения цинка в вытяжке из некарбонатной почвы

Номер раствора сравнения	Объем раствора Д, мл	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/мл	Массовая доля цинка в почве при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	2	3	4	5
1	0	0	0	0
2	0,5	0,05	0,5	1,0
3	1,0	0,1	1,0	2,0
4	2,0	0,2	2,0	4,0
1	2	3	4	5
5	3,0	0,3	3,0	6,0
6	4,0	0,4	4,0	8,0
7	5,0	0,5	5,0	10,0

Таблица 1.5 - Исходные данные для фотометрического определения цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почвы

Номер раствора сравнения	Объем раствора Г, мл	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/мл	Массовая доля цинка в почве при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,1	0,5	1,0
3	1,0	0,2	1,0	2,0
4	2,0	0,4	2,0	4,0
5	3,0	0,6	3,0	6,0
6	4,0	0,8	4,0	8,0
7	5,0	1,0	5,0	10,0

Ход анализа

Приготовление почвенной вытяжки. Навески минеральной почвы массой (5,0 ± 0,1) г или органогенной почвы массой (2,5 ± 0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 мл экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна быть (20 ± 1) °С. Суспензии карбонатных почв выдерживают в открытых емкостях, периодически перемешивая вручную до прекращения бурного выделения углекислого газа. Затем почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования,

фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

Фотометрическое определение цинка в вытяжке из некарбонатной почвы. В делительные воронки вместимостью 100 мл помещают по 20 мл вытяжек, контрольного раствора и растворов сравнения, приливают к ним по 10 мл маскирующего раствора, перемешивают, приливают по 10 мл рабочего раствора дитизона и встряхивают делительные воронки в течение 1 мин. Допускается применение экстракции в других герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 100 мл с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок. После разделения фаз сливают нижний слой в кювету фотоэлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10 мм и фотометрируют относительно экстракта первого раствора сравнения, не содержащего цинк, при длине волны 538 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 520 - 550 нм. Если значение оптической плотности экстракта вытяжки превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

Фотометрическое определение цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почвы. В стаканы помещают по 20 см3 вытяжек, контрольного раствора, приливают по 5 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 мл пероксида водорода и выпаривают до влажных солей. Обработку осадков повторяют до тех пор, пока их окраска станет светло-желтой. После последней обработки растворы выпаривают досуха, приливают по 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:100, и растворяют остатки при нагревании.

Растворы переносят в делительные воронки, обмывая стаканы 1 - 2 $см^3$ воды. Одновременно в такие же делительные воронки помещают по 10 мл растворов сравнения. К анализируемым растворам и растворам сравнения приливают по 5 мл маскирующего раствора, перемешивают, приливают по 10 мл

рабочего раствора дитизона и далее проводят анализ аналогично анализу цинка из некарбонатной почвы.

Обработка результатов

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график откладывая по оси абсцисс массовые концентрации цинка в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, а по оси ординат - соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации цинка в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений цинка в почве *X*, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X = K \cdot C - C_1,$$

где К - коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки К = 1, разбавленной в пять раз К = 5 и т.д.);

С - массовая концентрация цинка в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$;

C_1 - массовая концентрация цинка в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать 1/3 минимальной концентрации растворов сравнения [22].

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-адсорбционного 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 [12].

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.

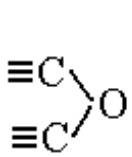
В качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, глинистые минералы, силикагель, оксид алюминия, модифицированные сорбенты на основе

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

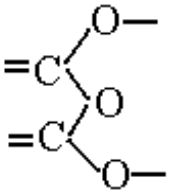
2.1 Сорбция элементов активированным углем

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 [21, 22].

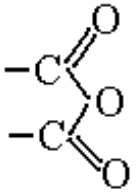
Для объяснения механизма адсорбции на углях предложено несколько теорий, предполагающих действие Ван-дер-ваальсовых сил, образование химических комплексов, электрохимическое взаимодействие. По теории поверхностных химических соединений на поверхности угля имеется три типа оксидов:



оксид А



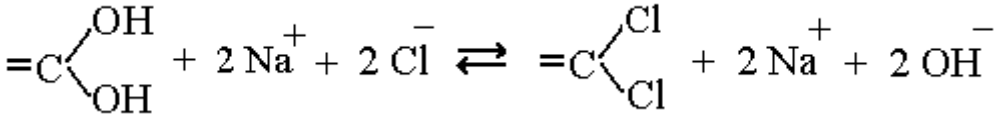
оксид В



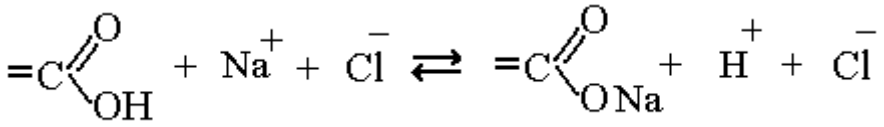
оксид С

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 ммоль/г 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 1-нитрозо-2-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/г и обусловливается 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.

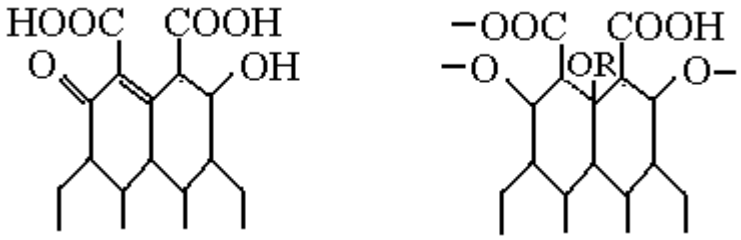


Рисунок 2.1 - Типы функциональных групп на поверхности окисленного активированного угля

В целом возможность сорбции ионов на углях определяется относительным положением ионов в ряду адсорбируемости: $NH_4^+ < Na^+ < Rb^+ << Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} < Pb^{2+} < Al^{3+} < La^{3+} << Cu^{2+} << Fe^{3+}$.

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 [23].

Известно применение в практике ионного обмена сульфоуглей. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катионообменники сульфированием их концентрированной серной кислотой при повышенной температуре [24].

2.2 Сорбция элементов ионообменниками

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 $(CaNa_2)(Si_2AlO_6)_2 \cdot 6H_2O$, стильбит $(Na,Ca)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$, натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$. 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/г гидратированного цеолита). Обменная емкость у самого распространенного в природе цеолита - клиноптилолита составляет 2,2 мг/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).

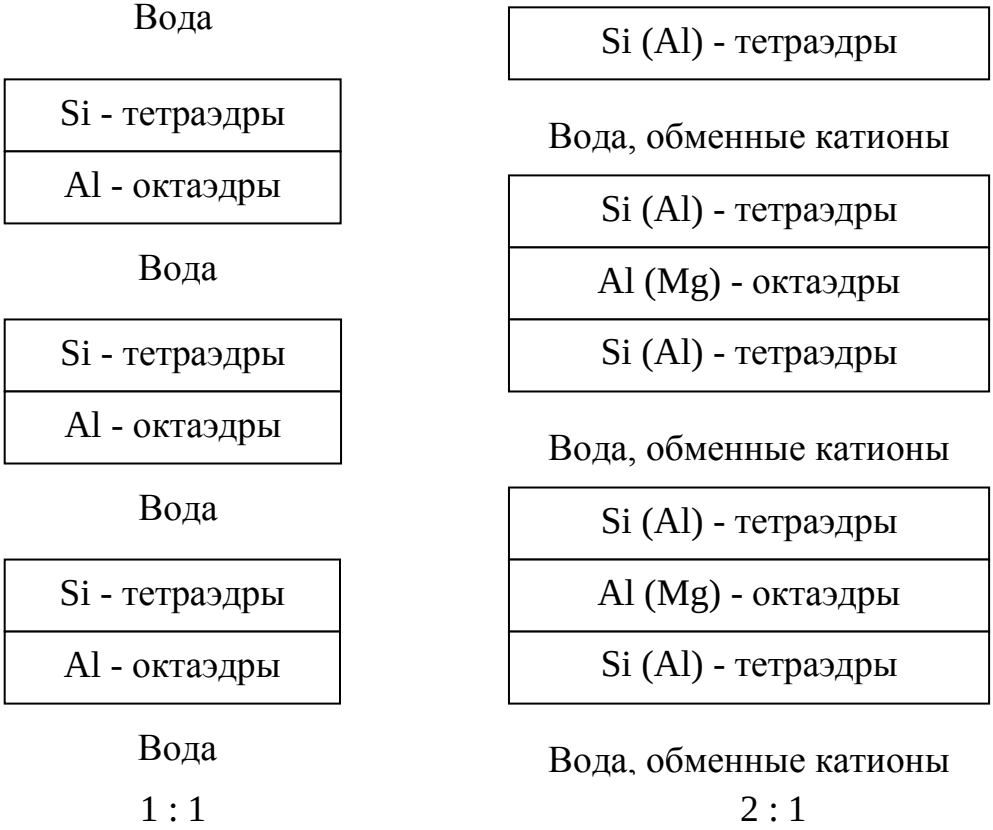


Рисунок 2.2 – Схема строения набухших слоистых кристаллов глинистых минералов типа 1:1 и 2:1

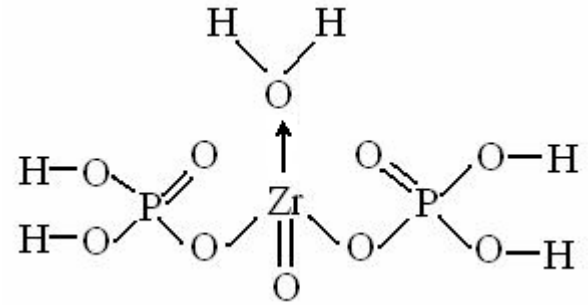
Кристаллы глинистого минерала состоят из десятков и сотен таких элементарных пакетов, собранных в стопки и удерживаемых вместе Ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения и отчасти водородными связями. Различают минералы типа 1:1 (при наличии в элементарном пакете 1 октаэдрического и 1 тетраэдрических 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 /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^+ [25].

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):

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:

$$2R-SO_3^-H^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow (R-SO_3)_2Mg + 2H^+,$$

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: $R\text{-}CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$, $R\text{-}CH_2N(CH_3)_3^+OH^-$ (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 [24]. 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.

Таблица 2.1 - Техническая характеристика ионообменных смол

Марка	Активные группы	Размер частиц, мм	Обменная ёмкость, ммоль/г сухого обменника	
			по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl
АВ-17-8	$[N^+(CH_3)_3]Cl^-$	0,3 - 1,2	3,4 - 4,3	2,8
Анионит ЭДЭ-10П	$-N^+ \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ ≡N; =NH;	0,4 – 1,8	8,0 – 9,5	1,0
Анионит АВ-16 ГС	N^+; ≡N; =NH;	0,4 – 1,6	8,0 – 10,5	1,2 – 2,0
Анионит АН-2Ф	≡N; =NH; -OH	0,4 – 2,0	7,5	-
Анионит АН-1	=NH; $-NH_2$	0,4 – 2,0	4,5 – 5,5	-
Анионит АН-31	≡N; =NH; OH^-	0,4 – 2,0	9,5	-

Продолжение таблицы 2.1

Марка	Активные группы	Размер частиц, мм	Обменная ёмкость, ммоль/г сухого обменника	
			по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl
Катионит КУ-1	$-SO_3H$; OH^-	0,4 – 2,0	4,2	2,0
Катионит КУ-2-8	$-SO_3H$	0,3 – 1,2	-	4,9 – 5,1
Катионит КБ-4	-COOH	0,3 – 1,5	-	8,5 – 10,0
Катионит КБ-4П-2	-COOH	0,2 – 1,0	-	9,5 – 10,5
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	-

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 [27].

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 [28].

По сравнению с другими ионитами ионообменные смолы отличают высокая обменная емкость, хорошие кинетические характеристики в сочетании с хорошими фильтрационными свойствами, высокая химическая устойчивость в агрессивных условиях, удовлетворительная механическая прочность, универсальность 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 [29].

2.3 Сорбция элементов хелатообразующими сорбентами

Хелатообразующие сорбенты – это сшитые полимеры трехмерной структуры, обладающие комплексообразующими и одновременно ионообменными и комплексообразующими свойствами, обусловленными наличием функционально - аналитических групп, входящих в состав полимера.

Закрепление тем или иным способом на полимерной матрице группы атомов или молекул органических реагентов, свойства которых хорошо известны, полимера, позволило получить сорбенты, обладающие повышенной селективностью.

В качестве полимерных матриц для синтеза сорбентов используют различные соединения: полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией, природные органические полимеры, например целлюлоза и синтетические волокна.

Селективность хелатообразующих сорбентов определяется преимущественно природой хелатообразующих групп, в них содержащихся.

Кроме того, селективность сорбции зависит от условий сорбции: pH раствора, концентрации и состояния соединений в растворе, присутствия комплексообразующих веществ и солевого фона. Их используют главным образом для избирательного концентрирования и разделения элементов на стадиях анализа, предшествующих собственно определению элементов различными методами. Применяются хелатообразующие сорбенты и для тонкой очистки растворов, например, кислот, щелочей и солей различных металлов.

Известно много хелатообразующих сорбентов, которые могут быть использованы для избирательного разделения и концентрирования компонентов (таблица 2.2).

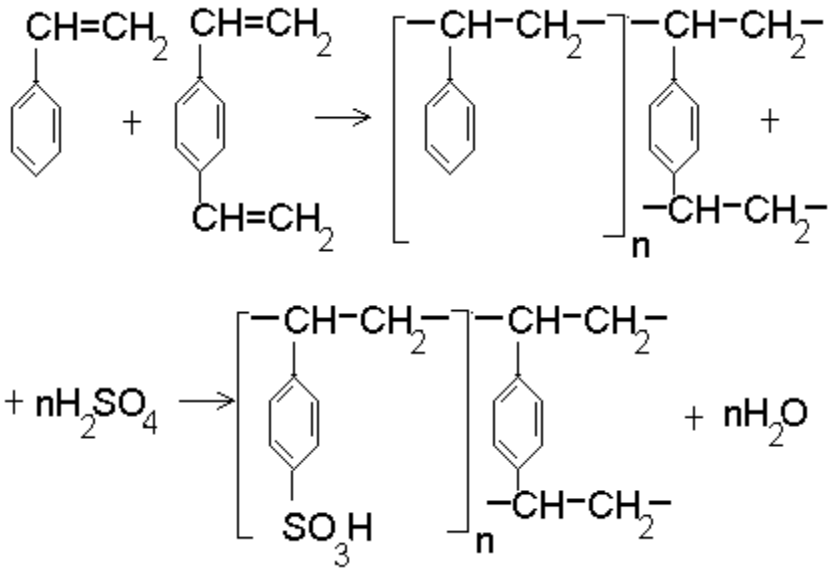
Таблица 2.2 – Концентрирование микроэлементов с помощью модифицированных сорбентов

Определяемые элементы	Объект анализа	Комплексообразующий реагент	Матрица
Hg	Морская вода	Дитизон, теноилтрифторацетон	Бусины из полистиро-ла (2% -ного дивинилбензола)
Cd, Hg	Растворы	Диэтилдитиокарбаминат натрия	Хромосорб
Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	Природные воды	Диметилглиоксим, 8-оксихинолин, двузамещенный фосфат натрия, щелочи	Анионообменники АВ - 17 и АВ – 18 в OH^- - форме
Cd, Hg, Cu, Mn, Zn	Природные воды	1-(2- пиридилазо) -2-нафтол, трикрезилфосфат	Мембрана из поливинилхлорида
Co, Fe, Mn	Растворы	1-(2- пиридилазо) – 2-нафтол	Полиуретановые пены

Подбором сорбента с определённой хелатообразующей группой и условий сорбции можно достичь необходимой величины коэффициента распределения. В качестве матрицы используют не только синтетические полимеры, но и природные, особенно целлюлозу. С использованием целлюлоз, содержащих две аминогруппы или аминогруппу и дитиокарбоновую группу, разработан метод концентрирования микроэлементов при анализе природных вод [30, 31].

2.4 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 достраивается 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.

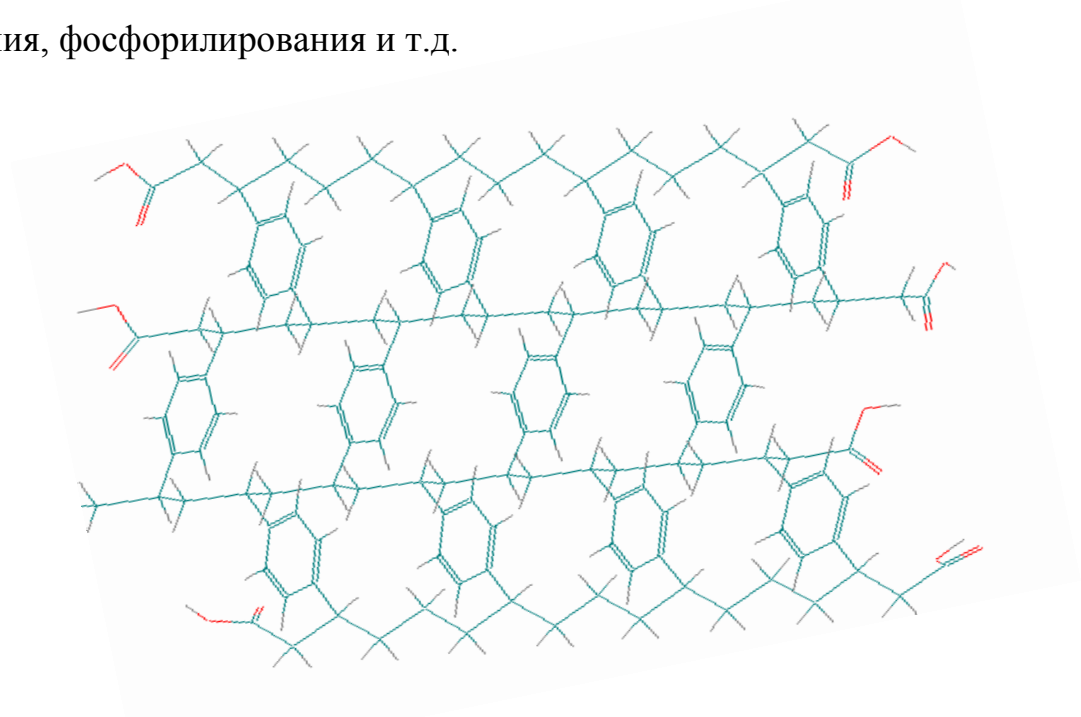


Рисунок 2.3 – Пространственная структура карбоксильного катионита, полученная полуэмпирическим методом MINDO 3

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 макроретикулярные, 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.

2.5 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 от 0,2 до 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 НС1 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 поглощения

$$2RSO_3H + CaCl_2 \leftrightarrow (RSO_3)_2Ca + 2HCl;$$

- стадия регенерации

$$(RSO_3)_2Ca + 2HCl \leftrightarrow 2RSO_3H + CaCl_2 .$$

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

2.6 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.

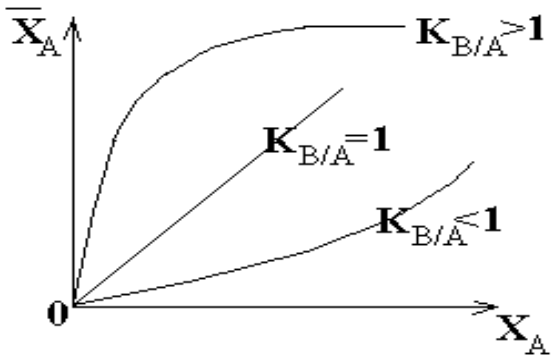


Рисунок 2.4 - Изотермы сорбции для систем с различными значениями констант равновесия

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 [30].

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 pH 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:

$$R^{-}A^{+} + B^{+} \leftrightarrow R^{-}B^{+} + A^{+},$$

$$bR_a A^{a+} + aB^{b+} \leftrightarrow aR_b B^{b+} + bA^{a+}.$$

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 $\Delta G^{O} = -RT \ln K_{B/A}$, где ΔG^{O} - 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:

$$K^{T}_{B/A} = \frac{a_{\overline{B}^{+}} \cdot a_{A^{+}}}{a_{\overline{A}^{+}} \cdot a_{B^{+}}} \qquad (2.1)$$

$$K^{T}_{B/A} = \frac{\left(a_{\overline{B}^{b+}}\right)^{a} \cdot \left(a_{A^{a+}}\right)^{b}}{\left(a_{\overline{A}^{a+}}\right)^{b} \cdot \left(a_{B^{b+}}\right)^{a}}, \qquad (2.2)$$

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 $K^T_{B/A}$ учитывается поправка, обусловленная взаимодействиями ионов в растворе. Выражение термодинамической константы равновесия принимает следующий вид:

$$K^T_{B/A} = \frac{[\overline{B^+}]\cdot[A^+]}{[\overline{A^+}]\cdot[B^+]}\cdot\frac{f_{\overline{B^+}}\cdot f_{A^+}}{f_{\overline{A^+}}\cdot f_{B^+}}, \qquad (2.3)$$

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):

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

Эту константу равновесия часто называют коэффициентом селективности.

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

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

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 ионов (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, с ионами в растворе и с водой в обеих фазах [31].

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 (К = 3,25), и он наимение гидратирован.

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

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

$$F^- \langle OH^- \langle Cl^- \langle NO_2^- \langle CN^- \langle Br^- \langle NO_3^- \langle HSO_4^- \langle I^- \langle SCN^- \langle ClO_4^-,$$

$$MoO_4^{2-} \langle CrO_4^{2-} \langle SO_4^{2-}, PO_4^{3-} \langle AsO_4^{3-} \langle \textit{тартрат} \langle \textit{цитрат.}$$

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).

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 – это отношение коэффициентов распределения двух веществ, для конкретных условий при определенной температуре.

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

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

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

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

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.

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 коэффициенты распределения значительно различались.

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

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

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 [30].

2.7 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 достичь 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 достроена. 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 вводно-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 [32, 33].

Существует ряд методов определения содержания воды в ионообменниках. Обычно применяют метод, основанный на высушивании навески воздушно - сухого ионообменника до постоянной массы при 105 ^{0}С для катионообменников в H^+ - форме и при 70 - 80 ^{0}С для анионообменников в OH^- - форме. Влажность ионообменника рассчитывают по уравнению:

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

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 [15].

Для катионообменников ее определяют по реакции

$$RH + NaOH \leftrightarrow RNa + H_2O$$

для анионообменников используют реакцию

$$ROH + HC1 \leftrightarrow RC1 + H_2O$$

Емкость выражается числом молей эквивалентов обмениваемого иона, приходящимся на 1 г сухого обменника (ммоль/г) или на 1 мл набухшего ионообменника (ммоль/мл) при значениях pH, соответствующих его полной ионизации. Катионообменные иониты имеют емкость от 4 до 5 ммоль/г, анионообменные иониты 3 - 4 ммоль /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).

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

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 (Ск) и исходной концентрациями иона в растворе (C_0).

Степень насыщения ионита (СОЕк) обычно составляет от 90 % до 98 % от максимальной емкости СОЕ. После элюирования в ионите сохраняется некоторое количество поглощенного иона (остаточная емкость - СОЕо), что и представляет собой исходную концентрацию иона в ионите перед осуществлением следующего цикла сорбции – десорбции. Пересечение перпендикуляров из точек СОЕк и C_0 дает точку А, а из точек СОЕо и Ск – 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].

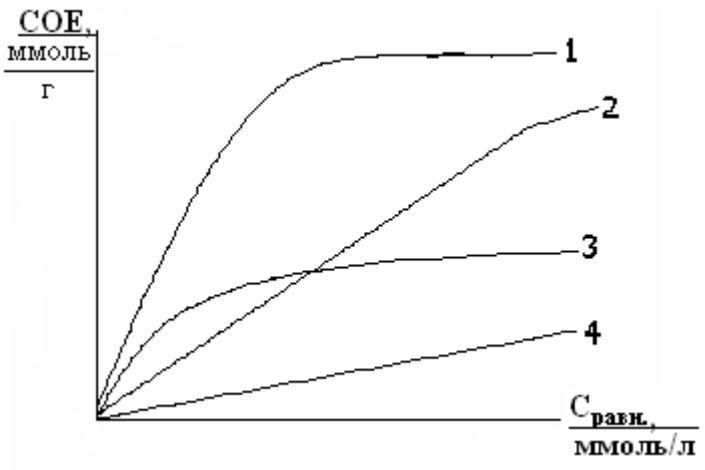


Рисунок 2.5 - Изотермы сорбции иона сорбентами различных марок

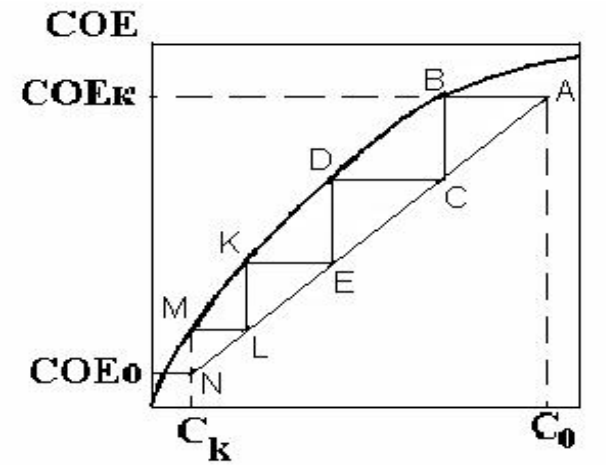


Рисунок 2.6 - Графический метод расчета числа ступеней сорбции для поглощения иона из раствора

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

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

где C_o – 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, pH 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):

$$ПДОЕ = \frac{(V_ф \cdot C_o - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \qquad (2.12)$$

где $V_ф$ – общий объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворах, л;

C_o – 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 [15].

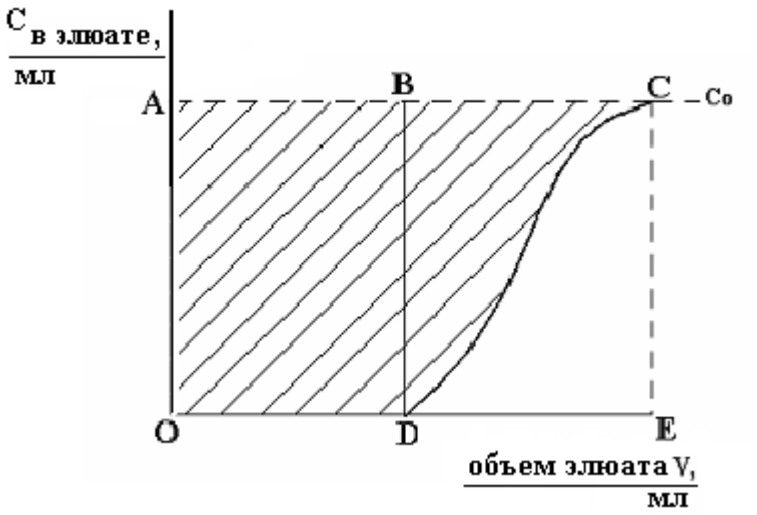


Рисунок 2.7 - Общий вид выходной кривой сорбции ионов на ионите в динамических условиях

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 аппаратурного 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.

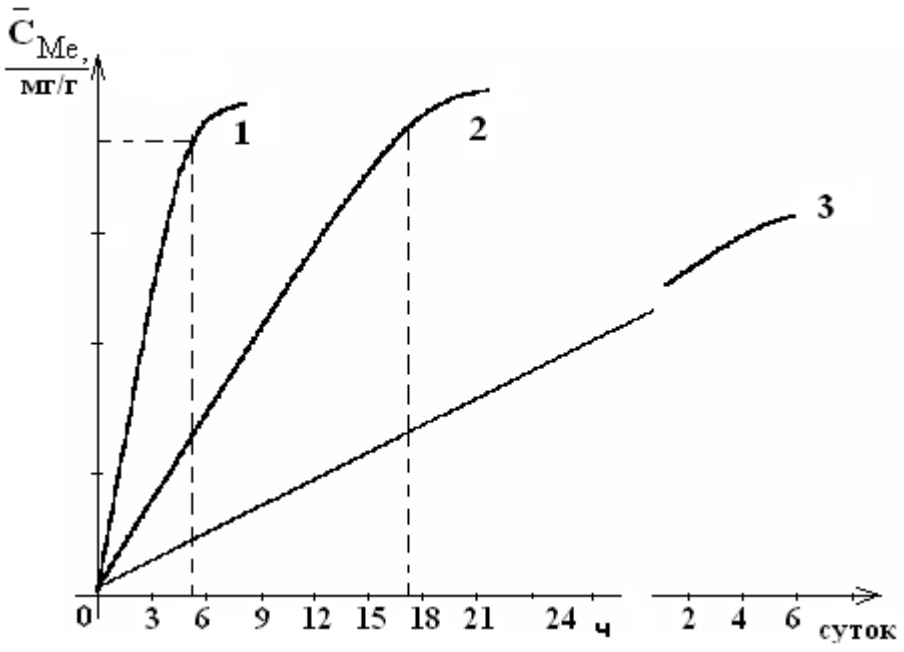


Рисунок 2.8 - Зависимость сорбции элемента от времени на ионитах с высокими (1), средними (2) и низкими (3) кинетическими свойствами

2.8 Примеры расчётов при сорбционном разделении элементов

Пример 1 - Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М $ZnSO_4$. 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) [34].

Решение. Вычисляем количество Zn^{2+}, поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную эквивалентную массу цинка, равной 32,5 г/моль:

1) $\frac{(0{,}050-0{,}008)\cdot 2\cdot 50\cdot 1000}{1000}=4{,}20$ ммоль (½Zn^{2+});

2) $\frac{(0{,}050-0{,}029)\cdot 2\cdot 50\cdot 1000}{1000}=2{,}10$ ммоль (½Zn^{2+});

3) $\frac{(0{,}050-0{,}038)\cdot 2\cdot 50\cdot 1000}{1000}=1{,}20$ ммоль (½Zn^{2+});

4) и 5) 0 ммоль (½Zn^{2+}).

Всего в пяти порциях раствора поглощено

$$4{,}20+2{,}10+1{,}20=7{,}5 \text{ ммоль } (½Zn^{2+});$$

Отсюда динамическая емкость катионита для ионов цинка рассчитываем по формуле (2.12)

$$ПДОЕ=\frac{7{,}50}{5}=1{,}50 \text{ ммоль } (½Zn^{2+}) \text{ / г.}$$

Пример 2 - Полистирольный сульфокатионит в H^+ - форме в количестве 1 г внесли в раствор KCl с исходной концентрацией C_o = 100 моль/м^3 и объемом 50 мл. Смесь выдержали до равновесного состояния. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионообменного равновесия $K_{K^+/\overline{H^+}}$ = 2,5, а полная обменная емкость катионита ПОЕ = 5 моль/кг.

Решение. Для реакции ионного обмена

$$\overline{H^+}+K^+ \leftrightarrow \overline{K^+}+H^+$$

константа равновесия равна

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

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

$$[H^+] = ПОЕ - [K^+] = 5 - x.$$

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 pH 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 (Ni^{2+}) = 6,1 мг/л; C (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 (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:* Кр (Fe) = 24,9 л/г; Кр (Ti) = 3,8 л/г; α = 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:* 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. Золу 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 М ($½Co^{2+}$) – 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 ($f_{экв}$ = 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. $Me(NO_3)_2$ ($f_{экв}$ = ½) прибавили *m* г катионита в H^+ - форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до с′. Определить статическую обменную емкость катионита (ммоль/г), принимая во внимание молярную эквивалентную массу металла:

Вариант	V, мл	Me	m, г	с′, 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 H_2SO_4 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 $м^3$ природной воды, содержащей 0,025 г/л NaCl, 0,04 г/л $MgSO_4$, 0,12 г/л $Ca(HCO_3)_2$. 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; $MgCl_2$ – 0,33; $MgSO_4$ – 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 $K_{Cs^+/\overline{H^+}}$ = 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 $K_{Rb^+/\overline{Na^+}}$ = 4,3, полная обменная емкость 3,5 моль/кг (Na^+ - форма ионита), объем раствора 0,21 л. *Ответ:* 90,95 %.

Практические работы

2.9 Разделение ионов железа (III) и меди (II) в их смеси методом ионообменной хроматографии

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:

$$[Fe(SSal)_3]^{3-} \qquad [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

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:

$$2RNH_4 + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow R_2[Cu(NH_3)_4] + 2NH_4^+$$

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 HC1:

$$R_2[Cu(NH_3)_4] + 6HC1 \leftrightarrow 2RH + CuCl_2 + 4NH_4C1$$

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

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

Реагенты и растворы:

- 10 г катионообменника КУ – 2 в H^+ - форме;
- %-ный раствора аммиака;
- растворы Fe^{3+} 0,1 мг/мл и Cu^{2+} 0,01 г/мл;
- 10 %-ный раствор сульфосалициловой кислоты;
- концентрированный раствор аммиака;

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 переведения 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 объёмом 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 НС1 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 отмывания от кислоты может быть снова использован для работы.

Фотометрическое определение железа

Предварительно строят градуировочный график. Для этого готовят серию стандартных растворов и измеряют значение оптической плотности (см. 3.4).

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

Фотометрическое 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 контрольного раствора используют дистиллированную воду.

Для определения содержания меди из мерной колбы вместимостью 50 мл отбирают пипеткой от 10 до 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 $A = f(C_{Cu}^{2+})$ находят содержание ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе.

2.10 Концентрирование микроколичеств никеля из природных вод на ионите методом тонущих частиц с последующим фотометрическим определением никеля с диметилглиоксимом

Содержание никеля в природных водах обычно невелико и составляет от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$ 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.

Реагенты и растворы:

- стандартный раствор соли никеля с концентрацией никеля (II) 0,01мг/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 от 3 до 4 мл соляной кислоты (1:1) и доводят водой до метки;
- растворы NaOH или KOH с концентрацией 0,1 - 0,05 моль/л;
- ионит КУ-2-8 в H^{+} - форме массой 3,0000 г;
- 25 %-ный раствор аммиака;
- 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима;
- насыщенный раствор йода;

– раствор соляной кислоты и с концентрацией 0,5 моль/л;
– 10 %-ный раствор цитрата натрия или 20 %-ный раствор тартрата K-Na.

Фотометрическое 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, растворы NaOH или KOH с концентрацией от 0,1 до 0,05 моль/л. 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 реэкстракцией 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.

Построение градуировочного графика

Ход анализа. Для приготовления серии стандартных растворов в ряд мерных колб объёмом 25 мл наливают 0,35 мл насыщенного раствора йода и отмеренный объем 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; 1,5 мл; 2 мл; 3 мл. Затем приливают по каплям 25 %-ный раствор аммиака до становления в растворе pH ~ 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 30 мм при длине волны 490 нм. В качестве раствора сравнения используют контрольный раствор. Строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов никеля.

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

от 0,05 до 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 фотометрическим методом.

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 от 3 до 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 раствора соляной кислоты

концентрацией 0,5 моль/л. Солянокислый слой собирают в мерную колбу ёмкостью 25 мл.

К полученному солянокислому раствору соли никеля приливают 0,35 мл насыщенного раствора йода, 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 30 мм при длине волны 490 нм. Содержание никеля находят по градуировочному графику [35].

2.11 Сорбционное определение никеля и меди в растительных материалах

Реагенты и растворы:

- растворы соляной кислоты, с концентрацией 0,5; 1,0; 4,0 моль/л;
- катионитом КУ-2 в Na^+ - форме;
- 20 %-ный раствор перекиси водорода;
- 10 % раствор цитрата натрия;
- 25 %-ный раствор аммиака;
- 1 % раствор диметилглиоксима.

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 концентраторе на катионите в натриевой форме. Жидкий концентрат получают путём обработки катионита соляной кислотой и последующего упаривания. В концентрате

определяют никель фотометрически с диметилглиоксимом. Медь определяют фотометрически с диэтилдитиокарбаминатом натрия, предварительно отделяя её от никеля промывкой хлороформного экстракта диметилглиоксимата никеля и меди разбавленным аммиаком [35].

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 моль/л HCl, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до 60 - 80 ^{0}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 (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 моль/л 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 ^{0}С. Для разрушения следов органических веществ прибавляют 2 - 3 капли 20 % перекиси водорода и упаривают раствор до объёма 3 - 5 мл.

Фотометрическое определение никеля и меди

Жидкий концентрат объёмом от 3 до 5 мл переносят в делительную воронку, добавляют от 10 до 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 фотоколориметрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца, проводят как описано в 1.7 .

Для определения никеля хлороформный раствор дважды энергично встряхивают в течение 1 минуты с 3 мл 0,5 моль/л HCl. Солянокислый слой отделяют в мерную колбу ёмкостью 25 мл. Дальнейшие операции, связанные с колориметрическим определением никеля, проводят, как описано в 2.10. Содержание никеля и меди рассчитывают в весовых процентах (относят к навеске высушенного растительного материала).

2.12 Сорбционное концентрирование и определение никеля и меди в гумусовой почве (перегное)

Реагенты и растворы:

- раствор соляной кислоты концентрацией 1 моль/л;
- исследуемые образцы почв.

Сущность работы

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

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 моль/л раствора 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 концентратора и проводят концентрирование и последующее определение никеля и меди так же, как это описано в 2.10. Если содержание никеля и меди в 100 мл аликвоты ниже чувствительности определения этих элементов при последующем фотометрировании, из оставшегося раствора (вытяжки) берут 400 мл, разбавляют водой до объёма концентратора и проводят

концентрирование и последующее определение никеля и меди аналогичным образом. Содержание никеля и меди выражают в массовых процентах (относят к навеске высушенной почвы).

2.13 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 (СОЕ = 20 мг/г), полнота сорбции микроколичеств меди и железа (от 98 % до 99 %).

Стандартные растворы меди и железа готовят согласно методикам, описанным в 1.7 и 2.9.

Реагенты и растворы:

- 0,5 г активированного угля;
- раствор H_2SO_4 с молярной концентрацией 1 моль/л;
- %-ный водный раствор 8-оксихинолина;
- 1,0 г персульфата аммония;
- 20 % раствор NaOH;
- 20 % раствор HCl;
- 10 % - ный раствор сульфосалициловой кислоты.

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 ^{0}С.

Совместное количественное извлечение элементов исследуемым сорбентом проводят в статических условиях при 20 ± 5 ^{0}С. Наибольшая полнота сорбции достигается в интервале pH 5 - 9 для железа, pH 8 - 9 для меди [36].

Ход анализа

К 1 л отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4 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 pH 8 - 9 по индикаторной бумаге, добавляют 200 мг сорбента. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 1,5 ч при (20±5) ^{0}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. Объём раствора - концентрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Определение ионов железа и меди

Для определения ионов железа из мерной колбы пипеткой отбирают от 5 до 10 мл раствора и переносят в мерную колбу объемом 50 мл, в которую уже добавлены 5 мл аммиачной буферной смеси и 5мл 10 % -ного раствора

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 контрольный раствор.

Для определения ионов меди остаток раствора – концентрата приливают в делительную воронку и далее проводят экстракционно - фотометрическое определение меди согласно 1.8.

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

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

Реагенты и растворы:

- стандартный раствор хлорида лантана с концентрацией 1 г/л;
- 5 % - ный раствор аммиака;
- воздушно-сухой сорбент (КБ-4 или КБ-4П-2) в NH_4^+ - форме.

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 гидроксокомлексов и образованием прочных внутрикомплексных соединений элементов с сорбентом.

Сорбируемость лантана на смоле КБ-4П-2 в аммонийной форме возрастает с увеличением pH, проходит через максимум при pH 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 pH 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 pH раствора. Механизм сорбции катионообменный, поэтому возможно подкисление системы. Количественное извлечение лантана наблюдается в диапазоне pH 5,7 – 7,3. Если pH раствора попадает в указанный интервал, смолу фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, и высушивают. Если pH 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 2.6). 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).

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

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 (см. 1.11).

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 pH 6,0 - 6,5. При данном pH 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 pH раствора. При установлении pH 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 2.7 - Форма отчетности

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

3 Методы осаждения и соосаждения

Осаждение – метод разделения, основанный на избирательном распределении компонентов анализируемой смеси между жидкой и твёрдой фазами, которое сопровождается выделением из раствора одной или нескольких компонентов в виде малорастворимого соединения (осадка).

Процесс образования осадка можно представить в виде схемы

$$A^+ + B^- \leftrightarrow AB\ (ж) \leftrightarrow AB\ (тв)$$

и описать количественно величиной

$$K_s = a_A a_B = [A]\,[B]\,f_A\,f_B$$

называемой ***произведением растворимости.***

Осаждение 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.

Сущность метода осаждения состоит в том, что для эффективного разделения (или концентрирования) используют различия в растворимости соединений определяемого и мешающего элементов (преимущественно в водной среде). Возможность и оптимальные условия разделения определяются главным образом величинами произведения растворимости соответствующих соединений.

Для количественного разделения металлов используют различные осадители. К наиболее применяемым относят гидроксид- и сульфид – ионы. Среди других неорганических осадителей находят применение хлорид-ионы, отличающиеся специфическим действием по отношению к ионам серебра, и

сульфат – ионы, используемые для осаждения бария, стронция и свинца. Наряду с неорганическими применяют и органические осадители, которые обладают высокой селективностью (например, диметилглиоксим, образующий малорастворимы соединения лишь с несколькими ионами металлов) [25].

Коэффициент распределения D в методе осаждения вычисляют по формуле:

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

где C_A – исходная концентрация ионов до осаждения;

[A] – равновесная концентрация ионов A в растворе;

C_A - [A] – концентрация ионов A в осадке.

В отсутствии конкурирующих реакций C_A=[A] и молярной доли α_A=[A]/C_A=1, в насыщенном растворе равновесная концентрация A рассчитывается по формуле

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

где [L] – равновесная концентрация осадителя;

K_S – реальное произведение растворимости.

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

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

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 $K_S^{/} = C_A^{/} C_L^{/}$:

$$D = \frac{C_A C_L^{/} - K_S^{/}}{K_S^{/}}. \qquad (3.4)$$

Коэффициент разделения ионов A и B будет равен

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

Подставляя выражение для D из уравнения (3.4), получаем

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

При условии $C_A = C_B = C$ и $CC_L^{/} \rangle K_S$ уравнение упрощается

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

Для количественного разделения ионов A и B 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.

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 [12].

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

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 введённым 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 [4].

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, антраниловую кислоту, оксихинолин, купферон, таннин, различные красители и т.д. Так, уран и кобальт соосаждаются в виде соответствующих 1-нитрозо-2-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 соосадители.

К группе солевых коллекторов относятся соединения, в химическом отношении являющиеся солями и имеющие в структуре катионную и анионную

части. Поставщиками катионов для солевых соосадителей 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 –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 М) слабо ионизированы;

3) не должны содержать мешающих примесей. Соосаждаемые элементы могут входить в катионную или анионную часть солевого коллектора (таких комплексных ионов как $[BiJ_4]^-$, $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$) 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 – $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ роданидом метилового фиолетового – RSCN (R^+ - катион метилового фиолетового) с образованием малорастворимого соединения - $(R)_2Zn(SCN)_4$. Элементы, не образующие роданидных анионов, не соосаждаются.

Для соосаждения коллоидных частиц и полиядерных катионов используют главным образом коллоидно-химические соосадители. 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, *м*-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 (pH, 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 (от 50 ^{0}С до 120 ^{0}С) и высокоплавкие (от 200 ^{0}С до 250 ^{0}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 - *м*-нитроанилин, β-нафтол, 2,4-динитроанилин, дифениламин, нафталин, тимолфталеин, *м*-динитробензол, *п*-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 легковсплывающие соосадители; легколетучие органические коллекторы на основе камфары, *п*-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:

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

где К 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:

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

где n – количество адсорбированного вещества при равновесии;

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

b – постоянная;

C – концентрация вещества в растворе.

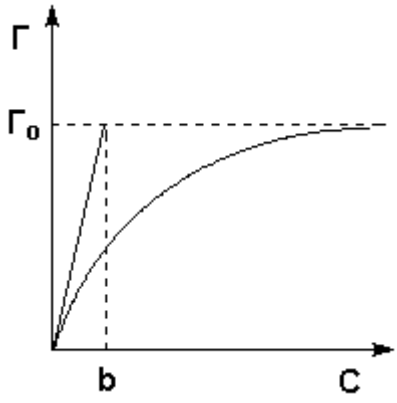


Рисунок 3.1 – Изотерма адсорбции

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<<1 знаменатель (3.9) становится равным единице и уравнение переходит в

$$n = n_\infty bC\,. \qquad (3.10)$$

Это уравнение линейной адсорбции [37].

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

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

где C_i - концентрация ионов решетки в растворе;

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

К – константа.

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

1 Обмен между ионами решетки и посторонними ионами, например:

$$\underset{\text{поверхность}}{BaSO_4} + \underset{\text{раствор}}{Pb^{2+}} \leftrightarrow \underset{\text{поверхность}}{PbSO_4} + \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+}}$$

Константа равновесия реакции обмена

$$K = \frac{[Ba^{2+}]_{р-р}\,[PbSO_4]_{пов}}{[Pb^{2+}]_{р-р}\,[BaSO_4]_{пов}} \text{ или } \frac{x}{m} = K^{/}\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]},$$

где р-р – раствор; пов – поверхность.

2 Обмен между противоионами, например,

$$AgJ{\cdot}J^- \vdots Na^+ + NH_4^+ \rightleftarrows AgJ{\cdot}J^- \vdots NH_4^+ + Na^+ .$$

Равновесие описывается уравнением того же вида, что и выше.

В равных условиях преимущество в адсорбции имеют противоины 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 $MgNH_4AsO_4$; $Zn[Hg(SCN)_4]$ и $Cu[Hg(SCN)_4]$; 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: 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.

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

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. Вместо уравнения Хлопина на опыте оправдывается уравнение Дернера – Хоскинса для расчета неравновесного распределения (логарифмическое распределение) [4]:

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

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 гидролизованных 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 pH 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 превышается 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 Примеры расчётов при разделении элементов методом соосаждения

Пример - 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 ($K_s^0(PbSO_4) = 1{,}06 \cdot 10^{-8}$, $K_s^0(SrSO_4) = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$).

Решение: 1. Находим степень соосаждения по формуле

$$D = \frac{K_s^0(SrSO_4)}{K_s^0(PbSO_4)} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-7}}{1{,}06 \cdot 10^{-8}} = 26{,}4$$

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

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

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$$

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

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

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

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:

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

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

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

5. Найдём сколько осадилось микрокомпонента, в процентах:

$1\cdot 10^{-4}$ моль/л – 100 %

$9{,}9\cdot 10^{-5}$ 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 соосадителей. Преимущества органических соосадителей.

4 На каких процессах основаны принципы соосаждения железа с коллектором – карбонатом кальция?

5 Механизмы соосаждения. Коэффициент сокристаллизации. Закон Хлопина. Закон Дернера - Хоскинса.

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? ПР ($Cr(OH)_3$) = $7{,}9\cdot10^{-21}$, ПР ($Fe(OH)_3$) = $1\cdot10^{-17}$.

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 $1\cdot10^{-5}$ 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? ПР (Ag_2CO_3) = $6{,}15\cdot10^{-12}$, ПР ($CaCO_3$) = $1{,}2\cdot10^{-8}$.

Ответ: D = 1950; V (($Ca(NO_3)_2$) = 0,33 мл.

3 К 100 мл раствора, содержащего $2\cdot10^{-5}$ 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. ПР ($La_2(C_2O_4)_3$) = $2{,}5\cdot10^{-10}$, ПР (CaC_2O_4) = $2\cdot10^{-9}$. Достигнуто ли количественное соосаждение лантана более 95%, достаточное для проведения анализа?

Ответ: R = 88,9 %; C $(La^{3+})_{в.ф.}$ = $1{,}15\cdot10^{-6}$ 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? ПР ($Sc(OH)_3$) = $2\cdot10^{-30}$; ПР ($Fe(OH)_3$) = $1\cdot10^{-17}$.

Ответ: V (NaOH) = 3 мл; D = $5\cdot10^{12}$; $\frac{C(Sc)_{т.ф.}}{C(Sc)_{в.ф.}}$ = $5\cdot10^{15}$, R=99,9 %.

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 $1\cdot10^{-6}$ моль/л радия, добавлено 250 г хлорида бария. ПР ($BaSO_4$) = $1{,}1\cdot10^{-10}$, ПР ($RaSO_4$) = $4{,}3\cdot10^{-11}$.

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 $5\cdot10^{-5}$ г/л La^{3+}, чтобы осадить 50 % железа в виде гидроксида. Какова при этом будет степень соосаждения лантана? ПР ($La(OH)_3$) = $6{,}5\cdot10^{-20}$; ПР ($Fe(OH)_3$) = $1\cdot10^{-17}$.

Ответ: V (NaOH) = 15 мл; D = 153,8; R = 99,4 %.

7 Для соосаждения следовых количеств стронция к 50 мл раствора, содержащего $1\cdot10^{-5}$ 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? ПР ($BaSO_4$) = $1{,}1\cdot10^{-10}$, ПР ($CaSO_4$) = $2{,}5\cdot10^{-5}$, ПР ($SrSO_4$) = $3{,}2\cdot10^{-7}$.

*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? ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $1\cdot10^{-25}$, ПР ($Pb_3(PO_4)_2$) = $1\cdot10^{-32}$.

Ответ: D = $1\cdot10^{7}$; 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+}. ПР ($Cu(OH)_2$) = $2,2\cdot10^{-20}$; ПР ($Fe(OH)_3$) = $1\cdot10^{-17}$. Подчиняется ли система закону Хлопина?

10 К 100 мл раствора, содержащего 0,1 моль/л Ca^{2+} и $1\cdot10^{-3}$ 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? ПР (LaF_3) = $1,4\cdot10^{-18}$; ПР (CaF_2) = $3,4\cdot10^{-11}$.

Ответ: D = $2,4\cdot10^{7}$; C $(Ca)_{в.ф.}$ = 0,05 моль/л.

Практическая работа

3.4 Концентрирование микроколичеств железа из природных вод соосаждением с карбонатом кальция и последующим фотометрическим 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 $[Fe(CN)_6]^{3-}$, 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 $Fe(OH)_3$. По этой причине определение железа (II) должно выполняться сразу после отбора пробы. В отсутствии 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 - дипиридилом; с красной кровяной солью. Большие количества железа (II) определяют перманганатометрическим или комплексонометрическим титрованием.

Реагенты и растворы:

- раствор хлорида кальция с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л;
- раствор карбоната натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л;
- 10 % раствор соляной кислоты;
- 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;
- 10 % раствор аммиака;
- 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.

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.

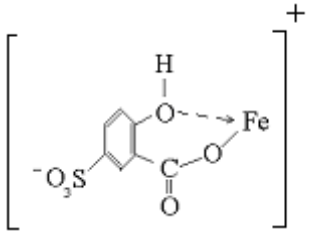
Ход анализа. В стакан ёмкостью 0,7 л приливают 0,5 л водопроводной воды, добавляют 10 мл 1 н. раствора хлорида кальция, перемешивают, затем приливают 15 мл 0,5 н. раствора карбоната натрия при энергичном перемешивании раствора в стакане в течение 3 минут стеклянной палочкой, либо электрической или магнитной 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 фотометрическим 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 pH = 10 и разбавляют дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны λ = 400 нм. В качестве раствора сравнения используют контрольный раствор. Содержание железа (III) находят по градуировочному графику.

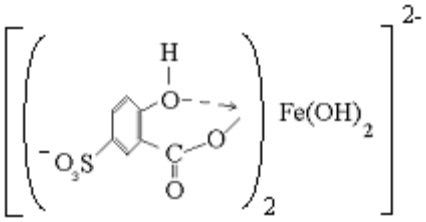
Фотометрическое определение ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой

Сущность метода. Колориметрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой основано на образовании ряда окрашенных комплексов в зависимости от кислотности среды. При pH 1,8 – 2,5 образуется красно – фиолетовый катионный комплекс (1) , имеющий полосу поглощения с λ_{max} = 510 нм и ε_{max} = $1{,}8 \cdot 10^3$.



(1)

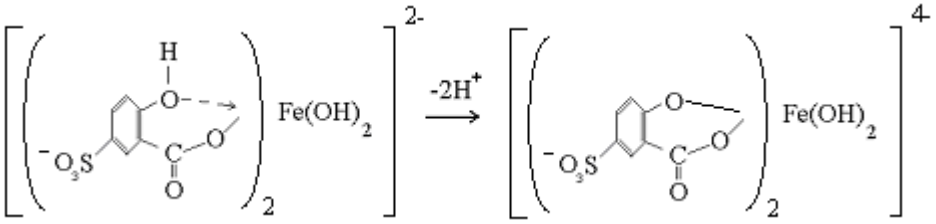
При увеличении pH до 4 – 8 раствор приобретает красно – бурую окраску, соответствующую образованию анионного бис-комплекса (2).



(2)

В щелочных средах при pH 9 - 11,5 образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения λ_{max} = 400 нм и ε_{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).



(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).

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 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 λ = 400 нм. В качестве раствора сравнения используют контрольный 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 контрольного опыта, проведённого 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 ^{0}С в токе азота;

2) обработкой амальгамы кислотами или другими подходящими растворами;

3) анодным растворением амальгамы.

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 вытеснять 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 «контрольные» 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 восстановления металлов из растворов, основанные на электрохимической реакции между металлом - цементатором и ионом вытесняемого металла:

$$z_2 Me_1^{z_1} + z_1 Me_2^{z_2} \leftrightarrow z_2 Me_1^0 + z_1 Me_2^{z_2},$$

где z_1 и z_2 – заряды ионов.

Цементация широко используется в гидрометаллургии цветных и редких металлов, преимущественно в следующих целях [38]:

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: $\varphi_{Me_2} \langle \ \varphi_{Me_1}$.

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

$$\varphi^0_{Me_1} + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{Me_1^{z_1}} = \varphi^0_{Me_2} + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{Me_{Me_2}^{z_2}}$$

$$\frac{RT}{F} \ln a^{1/z_1}_{Me_1} - \frac{RT}{F} \ln a^{1/z_2}_{Me_2} = \varphi^0_{Me_2} - \varphi^0_{Me_1}$$

$$\lg \frac{a^{1/z_1}_{Me_1}}{a^{1/z_2}_{Me_2}} = \frac{(\varphi^0_{Me_2} - \varphi^0_{Me_1})F}{2{,}3RT}, \qquad (4.1)$$

где φ_{Me_1} и φ_{Me_2} - стандартные потенциалы Me_1 и Me_2; $a^{z_1}_{Me_1}$ и $a^{z_2}_{Me_2}$ - 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 [39]

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 $\varphi^0_{In/In^{3+}} = -0{,}34B$) не цементируется на цинке при высокой концентрации ионов SO_4^{2-}, что обусловлено связыванием ионов In^{3+} в комплекс $[In(SO_4)_2]^-$. 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 [40, 41]. 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 [42 - 45]. 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.

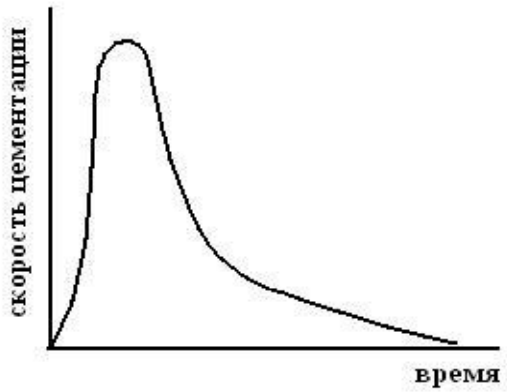


Рисунок 4.1 – Общий характер изменения скорости цементации во времени

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:

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

где C_0 – концентрация ионов Me_1 в объёме раствора;

D – коэффициент диффузии;

δ – эффективная толщина диффузионного слоя;

К – константа скорости электрохимической реакции.

В случае 1/К>> δ/ D осуществляется кинетический режим; при δ/ D>>1/К – диффузионный. Для многих случаев цементации кинетика описывается уравнением первого порядка

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

где V – объём раствора;

s – поверхность;

C_0 – начальная концентрация ионов вытесняемого металла;

C_τ – концентрация во времени τ.

При V и s постоянных

$$K^{э} = \frac{1}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \qquad (4.4)$$

где $K' = \frac{K_s}{2{,}3V}$. (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) [46].

При изучении цементации палладия на меди было установлено, что при низких температурах (от 25 ^{0}C до 45 ^{0}C) цементация протекает в кинетической области (энергия активации 9,5 ккал/моль, скорость цементации не зависит от перемешивания), а при 65 ^{0}C – 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) [47].

4.5 Способы и аппаратура проведения цементации

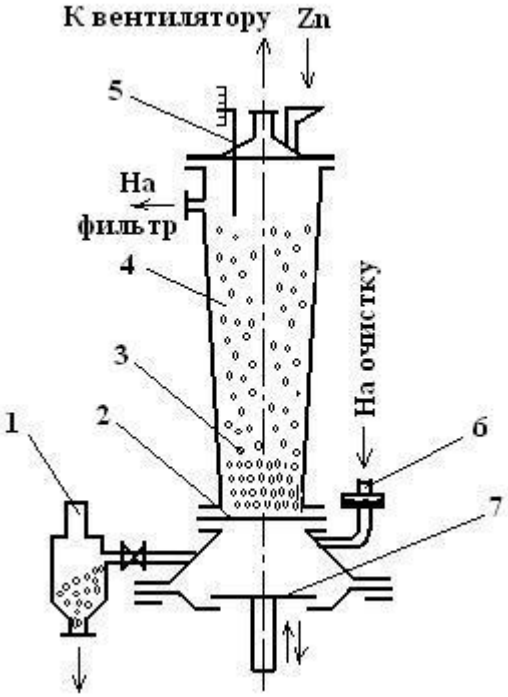
В гидрометаллургии цветных и редких металлов наиболее распространены процессы цементации порошкообразными металлами (цинковой пылью, порошками железа и никеля). В некоторых случаях цементацию ведут на цинковых или алюминиевых листах (например, индия на алюминии).

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 жидкости вследствие непрерывной циркуляции частиц, непрерывное обновление твердой фазы.

Высокоэффективными являются пульсационные аппараты (рисунок 4.2). Раствор, подлежащий очистке, подают в нижнюю часть колонны, он проходит через слой гранул металла – цементатора и выходит из верхней части колонны. С помощью диафрагмы раствору и слою гранул сообщают колебательные движения, что увеличивает скорость движения их относительно друг друга и способствует снятию металла с поверхности гранул. Продукты цементации

выносятся из колонны с потоком раствора. Промышленный пульсационный аппарат для очистки цинкового электролита от меди и кадмия при объеме 1 $м^3$ пропускает 30 $м^3$/ч раствора, при этом концентрация меди снижается с 2 – 6 г/л до следов [48].



1 – сборник мелкого материала; 2 – решетка; 3 – постель; 4 – корпус;
5 – указатель уровня границы; 6 – клапан; 7 – диафрагма.

Рисунок 4.2 - Схема цементационной колонны с пульсациями

4.6 Цементация на амальгамах

Амальгамы – растворы металлов в ртути. Растворимость некоторых металлов в ртути весьма значительна, однако, большинство металлов малорастворимо в ней (таблица 4.2).

В гидрометаллургии используют выделение металлов электролизом на ртутном катоде и цементацию металлов из растворов на амальгамах [48, 49].

Большей 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.

Таблица 4.2 – Растворимость некоторых металлов в ртути (25 ^{0}C)

Металл	% (ат.)	Металл	% (ат.)	Металл	% (ат.)	Металл	% (ат.)
In	70,3	Na	5,3	Ca	1,48	Cu	0,0079
Tl	43,7	Pb	1,93	Au	0,133	Co	$3{,}4\cdot10^{-6}$
Cd	10,06	Sn	1,21	Ag	0,079	Fe	$1{,}8\cdot10^{-6}$
Ga	3,6	K	2,3	Al	0,015	Ni	$7{,}6\cdot10^{-6}$
Zn	6,4	Bi	1,6				

В отличие от электродных потенциалов системы Me^Z – Me^0 электродный потенциал для системы Me(Hg) – ze ↔ Me^z + Hg описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Me^z}}{a_{Me(Hg)}} \qquad (4.6)$$

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.

2 В каких условиях достигается полное электролитическое разделениевеществ?

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 цементацией на цинке с последующим фотометрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой

Реагенты и растворы:

- металлический цинк;
- концентрированный раствор соляной кислоты;
- раствор соляной кислоты концентрацией 1 моль/л;
- разбавленный раствор соляной кислоты (1:1);
- 10 % раствор сульфосалициловой кислоты;
- 10 % раствор аммиака.

Сущность работы

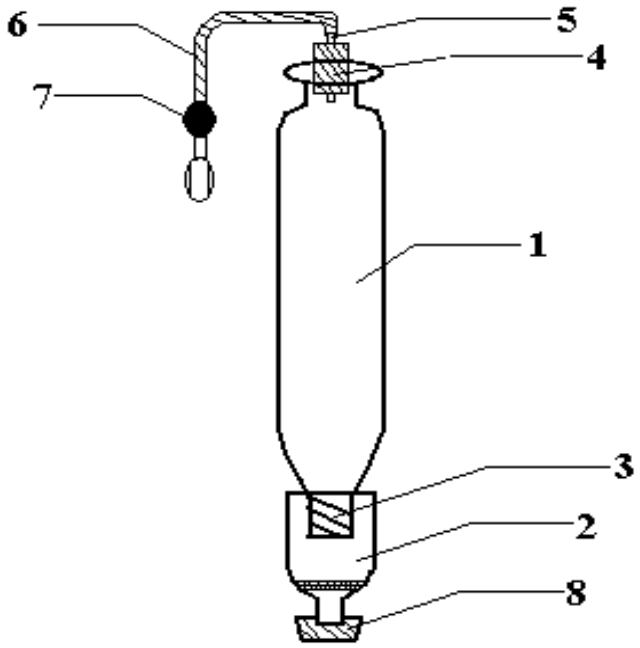
Железо извлекают порошком цинка из растворов, содержащих значительное количество хлоридов и сульфатов (до 30 г/л). Концентрирование проводят в приспособленном для данной цели концентраторе. Процесс цементации протекает согласно величинам нормальных окислительно-восстановительных потенциалов элементов.

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 фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой по 3.4.

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 моль/л соляной кислоты и переносят раствор в мерную колбу

на 50 мл. В полученном концентрате определяют железо фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой по 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 фотометрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца

Реагенты и растворы

- 15 % раствор аммиака;
- 6 % раствор перекиси водорода;
- раствор диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода;

– железная стружка (х.ч.);
– раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л.

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). Фотометрическое определение меди с диэтилдитиокарбаминатом проводят как описано в 1.7.

Ход анализа

В концентратор наливают водопроводной воды до метки, соответствующей 1 л жидкости. Раствор подкисляют 2 мл концентрированной соляной кислоты до pH 1,0 – 1,5 (проверяют по индикаторной бумаге или pH-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 моль/л серной кислотой в течение 10 - 15 минут. По истечении указанного времени соску надевают 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 pH 5, кипятят для разрушения перекиси водорода, охлаждают до комнатной температуры и определяют медь с диэтилдитиокарбаминатом как это описано в 1.7. Параллельно через все операции концентрирования и последующего определения проводят контрольный опыт.

Содержание меди вычисляют в мкг на 1 литр исследуемого раствора, предварительно вычитая данные контрольного 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 [50].

Прежде чем говорить о статистической обработке результатов анализа, необходимо уточнить смысловое содержание таких понятий как чувствительность, избирательность, воспроизводимость, экспрессность метода, точность анализа, контрольный опыт, аналитический сигнал, предел обнаружения, верхняя (нижняя) граница определяемых содержаний, относительное стандартное отклонение.

Чувствительность метода определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно определять или обнаруживать данным методом.

Избирательность (селективность) метода. Определяющими при выборе методов анализа являются химические свойства образца. При этом принимаются во внимание химические свойства основы образца (матрицы анализируемого объекта), качественный химический состав образца, химические свойства определяемого компонента и сопутствующих примесей. Зная химические свойства образца, выбирают наиболее избирательный метод анализа, т.е. метод, с помощью которого в данных условиях можно определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. Метод называют специфичным, если он позволяет обнаруживать или определять один компонент в сложной смеси.

Воспроизводимость (reproducibility) - степень близости друг к другу независимых результатов измерений полученных одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

Экспрессность метода. Требование к экспрессности (быстроте проведения анализа) часто выдвигается как одно из основных при выборе метода анализа. Существуют методы, позволяющие очень быстро проводить анализ. Так, методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15 – 20 элементов за несколько секунд. В методе ионометрии используют ион-селективные электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет от 30 до 60 секунд.

Точность анализа – собирательная характеристика метода, включающая его правильность и воспроизводимость. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) измерений. Требования к точности анализа определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Достаточно точны гравиметрический и титриметрические методы, относительная погрешность которых составляет соответственно от 0,05 % до 0,2 % и от 0,1 % до 0,5 %. Из физико-химических наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с относительной погрешностью от 10^{-3} % до 10^{-2} % [12].

Контрольный опыт (blank experiment) - проведение всей процедуры анализа вещества или материала без анализируемой пробы или с использованием образца (холостой пробы), имеющего химический состав аналогичный таковому в пробе, но не содержащего определяемые компоненты.

Аналитическим сигналом является среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно

зафиксировано. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала – масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д.

Предел обнаружения (аналита)– наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала объекта или аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью.

Верхняя (нижняя) граница диапазона определяемого содержания (аналита) - максимальное (минимальное) значение содержания аналита в пробе вещества или материала объекта, которое может быть определено по данной методике анализа вещества или материала [51]. 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:

$$\Delta X_i = X_i - \mu, \qquad (5.1)$$

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:

$$D_{отн.} = \frac{\Delta X_i}{\mu} \; 100\ \% = \frac{X_i \quad \mu}{\mu} \; 100\ \% \qquad (5.2)$$

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.) [35].

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 вариант, т.е. результаты определений компонента в пробе одним и тем же методом, X_1, X_2, …X_n образует совокупность вариант. Сумму вариант, делённую на число вариант n, называют средним или **средним арифметическим** $\overline{X}$:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + ... + X_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i \qquad (5.3)$$

Разность между отдельным результатом и средним значением называют **случайным отклонением** или единичным отклонением или просто отклонением **d**:

$$d_i = X_i - \overline{X} \qquad (5.4)$$

Выборочное стандартное отклонение отдельного определения **S** рассчитывают по формуле

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Xi - \overline{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1}} \qquad (5.5)$$

Квадрат стандартного отклонения называют **дисперсией**:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1} \qquad (5.6)$$

Если число наблюдений очень велико, то величина S стремится к некоторому значению **σ**, которое можно назвать **статистическим пределом** S:

$$\sigma = \lim_{n \to \infty} s \qquad (5.7)$$

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 $\overline{X}$**,** а не генеральное среднее μ и выборочное стандартное отклонение s, а не σ.

Для оценки воспроизводимости вычисляют выборочную дисперсию среднего значения $s^2_{\overline{X}}$ и стандартное отклонение среднего результата $s_{\overline{X}}$:

$$S^2_{\overline{X}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}; \qquad (5.8)$$

$$S_{\overline{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}} \qquad (5.9)$$

Стандартное отклонение, деленное на среднее выборки, называют относительным стандартным отклонением:

$$s_r = \frac{s}{\overline{x}}$$

В общем случае метод анализа оптимален в той области содержаний, в которой и абсолютное *(s)* и относительное *(s_r)* стандартное отклонение имеют минимальные значения.

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.

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*

$$V = S/\overline{X} \qquad (5.10)$$

Для характеристики общей случайной ошибки анализа необходимо задавать величину доверительной вероятности α и вычислять ширину доверительного интервала среднего значения результатов анализа ($\overline{X} \pm \Delta\overline{X}$), 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 ($\pm\Delta\overline{X}$) при малом числе параллельных результатов определяют по формуле

$$\pm\Delta X = \frac{t_{\alpha,n} \cdot s}{\sqrt{n}}\ , \qquad (5.11)$$

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.

Таблица 5.1 – Значения коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности α = 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

f – число степеней свободы – это число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Рассчитывается f по формуле f = n – 1.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	$\overline{X}$	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\overline{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$

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.

Доверительный интервал среднего значения $\Delta\overline{X}$ = 0,003; интервальное значение измеряемой величины ($\overline{X} \pm \Delta\overline{X}$) = 0,292±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 $\overline{X}$, S, $\Delta\overline{X}$ 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 $|X_i - \overline{X}|$ не выходит за пределы величины 3S. В расчёт среднего значения $\overline{X}$ и стандартного отклонения S включается подозреваемое X_i, которое, на наш взгляд, недопустимо мало или велико. Если неравенство $|X_i - \overline{X}| > 3S$ будет иметь место для нескольких значений X_i, то отбрасывают сначала только то значение, для которого $|X_i - \overline{X}|$ оказалось наибольшим. Из оставшихся значений X_i вычисляют новые значения $\overline{X}$, S и повторяют проверку результатов на грубое наблюдение.

При небольшом числе измерений (n < 25) для выявления промахов можно пользоваться таблицей 5.3. Вычисляют среднее арифметическое и стандартное отклонение из всех измерений, включая и подозреваемый на промах результат.

Далее рассчитывают **критическое значение относительного отклонения ($\tau_{крит.}$).**

$$\tau_{КРИТ.} = \left| \frac{\overline{X} - X_i}{S} \right|$$

(5.12)

и по таблице 5.3 находят, какому **уровню значимости (β)** соответствует полученное значение $\tau_{крит.}$ Если β > 0,1, измерение рассматривают как промах и его отбрасывают. При 0,1 > β > 0,01 одинаково правильно оставить это измерение или отбросить.

Если в исследуемой выборке несколько подозреваемых на промах результатов, то их отбраковывают по $\tau_{крит.}$ Проводят в той же последовательности, что и по правилу 3S.

Таблица 5.3 – 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:

$$Q_{расч.} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \qquad (5.13)$$

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:

$$R = X_{max} - X_{min} \qquad (5.14)$$

Вычисленную величину ($Q_{расч.}$) сопоставляют с табличным значением ($Q_{табл.}$) для данного n и доверительной вероятности α (таблица 5.4). Наличие грубой ошибки доказано, если $Q_{расч.} > Q_{табл.}$. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений X_i, то порядок проверки их на грубое наблюдение такой же, как по критериям 3S и $\tau_{крит.}$.

Q – критерий позволяет быстро исключать грубые ошибки, что может значительно сократить время обработки результатов наблюдений, однако оценка по Q – критерию менее надёжна, чем по $\tau_{крит}$. В случае, если оценка по Q – критерию сомнительна (полученное значение $Q_{расч.}$ близко к табличному), рекомендуют проверить подозреваемый на грубое наблюдение результат по $\tau_{крит}$.

Таблица 5.4 – Значения Q – критерия при ά = 0,95

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{табл.}$	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 $\left|\overline{X} - \mu\right|$ > ΔX, то можно говорить о значимой систематической ошибке. В этом случае следует выяснить причину появления систематической ошибки и устранить её. Полученные результаты статистической обработки заносят в таблицу 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты статистической обработки данных

X_i	n	$\overline{X}$	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot s}{\sqrt{n}}$	$\overline{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot s}{\sqrt{n}}$
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

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 μ = 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:

$$Q_{расч.} = \frac{7{,}1 - 5{,}8}{7{,}1 - 5{,}1} = 0{,}65$$

для α = 0,95 и n = 6 табличное значение Q равно 0,56. $Q_{расч.} > Q_{табл.}$, 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	$\overline{X}$	S	$\frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\overline{X} \pm \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}}$
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 (μ = 5,3 мкг/л) не выходит за пределы установленного доверительного интервала.

5 Относительная погрешность среднего результата с доверительной вероятностью 0,95 равняется

$$\frac{\pm \Delta\overline{X} \cdot 100}{\mu} = \pm \frac{0{,}3 \cdot 100}{5{,}3} = \pm 5{,}7 \ \ \%$$

Если для анализируемого образца истинное содержание неизвестно, то относительную погрешность среднего результата находят по формуле

$$\frac{\pm \Delta\overline{X} \cdot 100}{\overline{X}} \qquad (5.15)$$

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 $F_{экспер.}$ рассчитывают по формуле

$$F_{экспер} = S_1^2 / S_2^2; \text{ при } S_1^2 > S_2^2 \qquad (5.16)$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением F – распределения (таблица 5.7). Если $F_{экспер.} > F_{табл.}$ (при выбранной доверительной вероятности α = 0,95), следовательно расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по

воспроизводимости. Если $F_{экспер.} \leq F_{табл.}$, 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 $F_{табл.}$ для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости β = 0,05)

$f_2 \backslash f_1$	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 $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ 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

$$\overline{S}^2 = \frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2}, \qquad (5.17)$$

а затем – величину $t_{эксп.}$:

$$t_{эксп.} = \left| \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{\sqrt{\overline{S}^2}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \qquad (5.18)$$

Значение $t_{эксп.}$ сравнивают с $t_{табл.}$ при числе степеней свободы $f = f_1+f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и доверительной вероятности $\alpha = 0,95$. Если $t_{эксп.} > t_{табл.}$, то расхождение между $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если $t_{эксп.} < t_{табл.}$, 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 $Q_{экспер.}$ для первого и второго титрования по формуле (5.13):

$$Q_{1(экспер.)} = (52,4 - 51,1) : (53,5 - 51,1) = 0,54,$$

$$Q_{2(экспер.)} = (54,8 - 53,2) : (54,8 - 52,4) = 0,67.$$

Таким образом, $Q_1 < Q_{крит.}$ и результат 51,1 остаётся в выборочной совокупности, а $Q_2 > Q_{крит.}$ и результат 54,8 является промахом и в выборочную совокупность не включается.

Обрабатываем данные, полученные двумя титриметрическим методами (таблицы 5.8 и 5.9). Проводим сравнение двух дисперсий с применением F – распределения формула (5.16):

$$F_{экспер.} = S_1^2 / S_2^2 = 0,805 / 0,117 = 6,9; \ (f_1 = 4, f_2 = 3)$$

Сравниваем полученное значение $F_{экспер.}$ с табличным. По данным таблицы 5.7, $F_{табл.}$ = 9,1. В результате $F_{табл.} > F_{экспер.}$, следовательно расхождение между дисперсиями незначимо и оба метода обладают одинаковой точностью.

Далее оценим расхождение между средними $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ при помощи t – критерия по формулам (5.17 – 5.18).

$$\overline{S}^2 = (4 \cdot 0{,}805 + 3 \cdot 0{,}117)/(4+3) = 0{,}51,$$

$$t_{экспер.} = \left(\frac{52{,}5 - 52{,}85}{\sqrt{0{,}51}} \sqrt{5{,}4/(5+4)} \right) = 0{,}72.$$

Таблица 5.8 – Результаты, полученные при определении железа дихроматометрическим титрованием (f_1 = 4; α = 0,95; t = 2,78)

X_i, %	n	$\overline{X}_i$, %	S_1^2	S_1, %	V, %	$\overline{X}_1 \pm \Delta\overline{X}_i$, %
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; α = 0,95; t = 3,18)

X_i, %	n	$\overline{X}_i$, %	S_2^2	S_2, %	V, %	$\overline{X}_2 \pm \Delta\overline{X}_i$, %
52,4 52,8 53,0 53,2	4	52,85	0,117	0,344	0,0065	52,9±0,6

Сопоставляем полученное значение $t_{эксп.}$ с табличным (таблица 5.1). $t_{0,95;\ 7}$ = 2,36 (при α = 0,95 и f = 5 + 4 - 2 = 7). Так как $t_{эксп.} < t_{табл.}$, то различие между $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ 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; α = 0,95; t = 2,31)

X_i, %	n	$\overline{X}_i$, %	S^2	S, %	V, %	$\overline{X}_i \pm \Delta\overline{X}_i$, %
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	52,7±0,5

5.3 Построение и расчёт градуировочного графика

При фотометрических, спектрофотометрических, полярографических и других определениях часто приходится строить градуировочный график, связывающий измеряемую величину (У) с количеством вводимого стандарта (Х). 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 У = 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 [35].

$$\sum_{1}^{n} \delta_i^2 = \min \qquad (5.19)$$

δ - разность отсчётов между результатами эксперимента и теоретической кривой, проведённой наилучшим образом.

Минимум этой функции определяется по правилам дифференцирования, что в итоге даёт формулы для нахождения параметров a и b прямой У = 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).

$$a = \frac{\sum_{1}^{n} X_i^2 \cdot \sum_{1}^{n} Yi - \sum_{1}^{n} X_i \cdot \sum_{1}^{n} X_i \cdot Y_i}{n\sum_{1}^{n} X_i^2 - (\sum_{1}^{n} X_i)^2}, \qquad (5.20)$$

$$b = \frac{n\sum_{1}^{n} X_i \cdot Y_i - \sum_{1}^{n} X_i \cdot \sum_{1}^{n} Y_i}{n\sum_{1}^{n} X_i^2 - (\sum_{1}^{n} X_i)^2}, \qquad (5.21)$$

Определив значения a и b, получаем уравнение У = a + bX. Подставляя в уравнение исходные значения X_i, находим точки $У_i$, по которым строим

градуировочный график (рисунок 5.1). Полученная зависимость будет соответствовать прямой, проведённой наилучшим образом через экспериментальные точки. Построенным градуировочным графиком пользуются для определения содержания искомого компонента в анализируемой пробе.

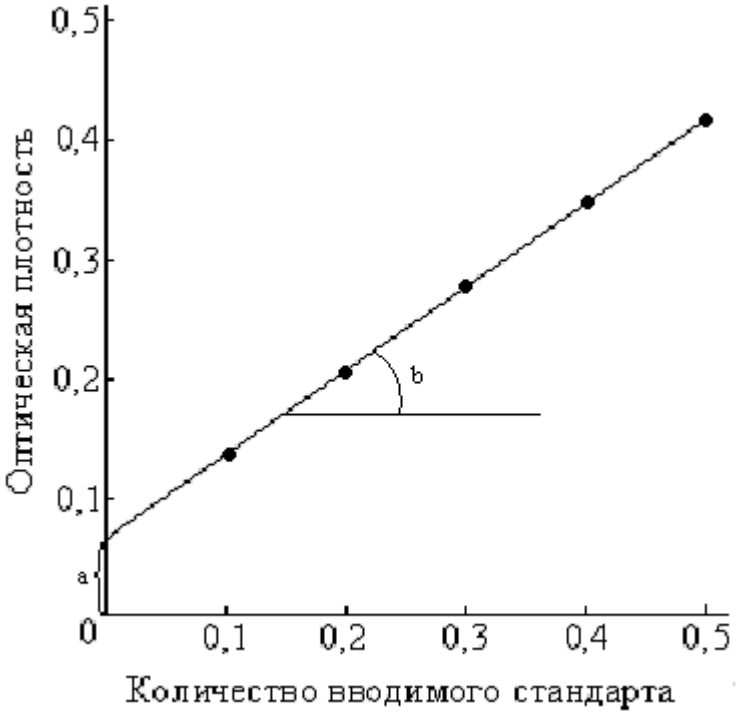


Рисунок 5.1 - Типичный градуировочный график

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

$$X = \frac{У - a}{b} \qquad (5.22)$$

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.

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 $У_i$ относительно прямой и выражается уравнением

$$S_0^2 = \frac{\sum_1^n (Y_i - \overline{Y}_i)^2}{n-2} \qquad (5.23)$$

2 Дисперсия S_0^2 позволяет определить дисперсии параметров a и b по следующим формулам

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \cdot \sum_1^n X_i^2}{n\sum_1^n (X_i - \overline{X})^2} = \frac{S_0^2 \cdot \sum_1^n X_i^2}{n\sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} \quad , \qquad (5.24)$$

$$S_b^2 = \frac{S_0^2}{\sum_1^n (X_i - \overline{X})^2} = \frac{n \cdot S_0^2}{n\sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} . \qquad (5.25)$$

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 а – метод Юдина. При оценке значимости а по методу Юдина вычисляют значение:

$$t_{расч.} = \frac{|a|}{S_a}, \qquad (5.26)$$

где S_a – стандартное отклонение параметра а.

Сравниваем $t_{а\ расч.}$ с $t_{табл.}$ (α, К). Значение $t_{табл.}$ находим по таблице при α = 0,95 и К = n - 2. Если $t_{а\ расч.} > t_{табл.}$, то а – значимо, величиной а не пренебрегают. В этом случае считают, что появление величины а за счёт одних случайных погрешностей маловероятно, т.е. метод содержит систематическую ошибку, равную а. Если $t_{а\ расч.} < t_{табл.}$, то а – незначимо, величиной а в уравнении (5.22) можно пренебречь и заново рассчитать угловой коэффициент b' прямой, проходящей через начало координат, $У_i$ и дисперсию параметра b'.

$$b' = \frac{\sum_1^n X_i \cdot Y_i}{\sum_1^n X_1^2}, \qquad (5.27)$$

$$S_{b'}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_1^n X_i^2}. \qquad (5.28)$$

4 Доверительные интервалы параметров а и b рассчитывают по уравнениям

$$\pm \Delta a = t_{\alpha,K} \cdot S_a, \qquad (5.29)$$

$$\pm \Delta b = t_{\alpha,K} \cdot S_b. \qquad (5.30)$$

Величину $t_{\alpha,K}$ находят по таблице 5.1 при α = 0,95 и К = n - 2. Если а = 0, то при определении доверительного интервала параметра b значение $t_{\alpha,K}$ находят при К = 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 У ($У_1$, $У_2 \ldots У_n$) и по уравнению (5.22) вычисляют значения X (X_1, $X_2 \ldots X_n$); затем находят среднее значение $\overline{X}$ по формуле (5.3), стандартное отклонение S по формулам (5.8-5.9), доверительный интервал по формуле (5.11) и интервальное значение определяемой величины, относительную ошибку измерений по формуле (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 ($У_i$)	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 ($\overline{У_i}$)	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

$\overline{У_i}$	X_i	X_i^2	$X_i \cdot \overline{У_i}$	$\overline{У_i}$ 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
$\sum_1^n \overline{У_i} = 1{,}16$	$\sum_1^n X_i = 1{,}5$	$\sum_1^n X_i^2 = 0{,}55$	$\sum_1^n X_i \cdot \overline{У_i} = 0{,}396$	

$$a = \frac{\sum_1^n X_i^2 \cdot \sum_1^n Yi - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n X_i \cdot Y_i}{n\sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} = \frac{0{,}55 \cdot 1{,}16 - 1{,}5 \cdot 0{,}396}{6 \cdot 0{,}55 - (1{,}5)^2} = 0{,}042,$$

$$b = \frac{n\sum_1^n X_i \cdot Y_i - \sum_1^n X_i \cdot \sum_1^n Y_i}{n\sum_1^n X_i^2 - (\sum_1^n X_i)^2} = \frac{6 \cdot 0{,}396 - 1{,}5 \cdot 1{,}16}{6 \cdot 0{,}55 - (1{,}5)^2} = 0{,}606.$$

Первоначальное уравнение градуировочного графика:

$$У_i = 0{,}042 + 0{,}606\ X_i$$

Статистическая обработка параметров градуировочного графика:

1) $S_0^2 = \dfrac{0{,}022^2 + 0{,}017^2 + 0{,}007^2 + 0{,}006^2 + 0{,}006^2 + 0{,}015^2}{4} = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$;

2) $S_a^2 = \dfrac{2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}55}{6 \cdot 0{,}55 - (1{,}5)^2} = 1{,}46 \cdot 10^{-4}$;

3) $S_b^2 = \dfrac{2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 6}{6 \cdot 0{,}55 - (1{,}5)^2} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$;

$t_{расч.} = \dfrac{0{,}042}{1{,}2 \cdot 10^{-2}} = 3{,}48$; $\quad t_{табл.} = 3{,}18$.

$t_{расч.} > t_{табл.}$, следовательно, а значимо;

4) $\pm\Delta a = 3{,}18 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 0{,}038$

$\pm\Delta b = 3{,}18 \cdot 4{,}0 \cdot 10^{-2} = 0{,}127 = 0{,}13$

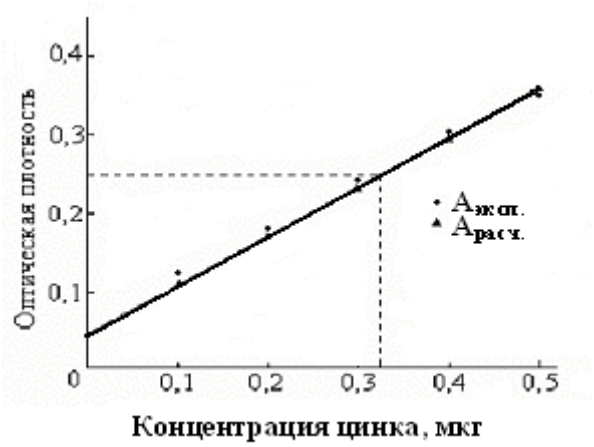


Рисунок 5.2 – Градуировочный график для фотометрического определения цинка

Уравнение прямой градуировочного графика $У_i = 0{,}042 + 0{,}606\ X_i$ можно переписать в виде:

$$X_i = \frac{У_i - 0{,}042}{0{,}61} \quad \text{или} \quad C_{Zn} = \frac{A - 0{,}042}{0{,}61}$$

$$У_i = 0{,}042 + 0{,}61\ X_i$$

Расчет неизвестной концентрации. Как указывалось выше, расчет неизвестной концентрации можно провести графически или по уравнению (5.21). Рассмотрим расчёт неизвестной концентрации по уравнению:

$$X_1 = \frac{0{,}255 - 0{,}042}{0{,}61} = 0{,}35; \qquad X_2 = \frac{0{,}260 - 0{,}042}{0{,}61} = 0{,}36;$$

$$X_3 = \frac{0{,}265 - 0{,}042}{0{,}61} = 0{,}37; \qquad \overline{X} = 0{,}36;$$

S = 0,01; $\pm\Delta\overline{X} = \frac{4{,}30 \cdot 0{,}01}{\sqrt{3}} = 0{,}02$

Интервальное значение неизвестной концентрации от 0,34 до 0,38 мкг/мл при доверительной вероятности 0,95.

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	$\overline{C_{Zn}}$	S	$\pm\Delta\overline{C}$	$\overline{C_{Zn}} \pm \Delta\overline{C}$	$\frac{\Delta\overline{C} \cdot 100}{\overline{C}_{Zn}}$
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 α = 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)

$\overline{X}$ = (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

$$S_{\overline{X}} = 5{,}82 \cdot 10^{-2} / \sqrt{9} = 1{,}94 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал ±ΔX, используя формулу (5.11). Принимаем $t_{\alpha,n}$ = 2,31 (при α = 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 $|X_i - \overline{X}|$ 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 α = 0,95 определяется доверительным интервалом $\overline{X}_i \pm \Delta\overline{X}_i$ = (14,48±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) $\overline{X}$ = (1,22 + 1,18 + 1,22 + 1,21) /4 = 1,21;

2) $\overline{X}$ = (2,01 + 1,98 + 2,02 + 1,99) / 4 = 2,00;

3) $\overline{X}$ = (3,25 + 3,23 + 3,22 + 3,26) /4 = 3,24;

4) $\overline{X}$ = (4,49 + 4,47 + 4,50 + 4,46) /4 = 4,48.

Рассчитаем для каждой пробы $\sum_{i=1}^{i=n}(X_i - \overline{X})^2$:

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) $V = \frac{S}{\overline{X}} 100.$:

1) V = 0,019 · 100 / 1,21 = 1,57 %;

2) V = 0,019 · 100 / 2,00 = 0,95 %;

3) V = 0,019 · 100 / 3,24 = 0,59 %;

4) V = 0,019 · 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, $\varepsilon_{0,95}$ и сделать выводы о возможности систематической ошибки в использованном методе определения серебра.

Решение. Находим среднее арифметическое значение:

$\overline{X}$ = (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 $\overline{X}$. По таблице 5.1 принимаем значение $t_{\alpha,f} = 2{,}78$ (при α = 0,95 и $f = 5 - 1 = 4$).

$$\overline{X} \pm t_{\alpha,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 1{,}36 \pm 2{,}78 \cdot 6{,}96 \cdot 10^{-2} / \sqrt{5} = 1{,}36 \pm 0{,}09$$

Истинное значение содержания серебра не попадает в доверительный интервал. Следовательно, этот метод определения серебра имеет систематическую ошибку.

Контрольные вопросы

1 Что такое «аналитический сигнал»?

2 Дайте определение понятия «контрольный опыт».

3 Что понимают под чувствительностью, избирательностью, экспрессностью метода.

4 Какие классификации погрешностей химического анализа Вам известны? Приведите классификацию погрешностей по характеру причин, которые их вызывают.

5 Что называют средним значением и стандартным отклонением?

6 Дайте определение дисперсии и стандартного отклонения.

7 Как рассчитать величину доверительного интервала?

8 Что такое число степеней свободы (*f*)? От чего оно зависит?

9 Что такое Q-критерий, по какой формуле его вычисляют?

10 Что такое размах варьирования (диапазон выборки)?

11 При помощи какой величины проводится сравнение двух дисперсий?

12 Какой зависимостью чаще всего выражается уравнение градуировочного графика?

13 Что означают параметры a и b в уравнении прямой $Y = a + bx$?

14 В чем сущность метода наименьших квадратов?

15 Записать формулы для определения неизвестных параметров a и b уравнения прямой $Y = a + bx$, выведенных по методу наименьших квадратов.

Контрольные задачи

1 При определении массовой доли хрома в процентах потенциометрическим титрованием в четырех параллельных пробах стали получены следующие результаты: 7,70; 7,55; 7,48; 7,64. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли Cr при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и относительную погрешность определения.

2 При фотометрическом определении массовой доли марганца в процентах в трех параллельных пробах образца стали получены следующие результаты: 1,13; 1,15; 1,08. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли Mn при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и относительную погрешность определения.

3 При определении содержания (мкг/дм^3) теллура в четырех одинаковых по объему пробах сточной воды спектрофотометрическим методом в виде иодидного комплекса были получены следующие результаты: 6,0; 10,0; 7,0; и 9,0. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения содержания Te при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и относительную погрешность определения.

4 При определении массовой доли железа в процентах в трех параллельных пробах медно-никелевого сплава спектрофотометрическим методом получены следующие результаты: 0,090; 0,095; 0,103. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли Fe при

доверительной вероятности $P = 0,95$ и относительную погрешность определения.

5 В трех навесках легированной стали определяли массовую долю ванадия в процентах спектрофотометрическим методом с дихлорхромотроповой кислотой. При этом были получены следующие результаты: 0,54; 0,48; 0,45. Рассчитать стандартное отклонение для единичного определения s и границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли ванадия в процентах при доверительной вероятности $P = 0,95$.

5 При определении массовой доли хрома в процентах в трех навесках легированной стали спектрофотометрическим методом с дифенилкарбазидом были получены следующие результаты: 1,66; 1,72; 1,75. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли Cr при доверительной вероятности $P = 0,95$ и относительную погрешность определения.

7 При фотометрическом определении молярной концентрации Bi^{3+}-ионов в растворе были получены следующие результаты (моль/дм^3): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Рассчитать стандартное отклонение для единичного определения и доверительный интервал для среднего значения при доверительной вероятности $P = 0,95$.

8 Для построения градуировочного графика при определении содержания марганца в сплаве использовали раствор его соли с молярной концентрацией Mn^{2+}-ионов $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, аликвотные части которого разбавляли буферным раствором до 25,00 см^3 и полярографировали. Были получены следующие значения:

$V^a(Mn^{2+})$, см^3:	1,00;	2,00;	3,00;	4,00;	5,00;	6,00;
h, мм:	9,0;	16,0;	26,5;	35,0;	41,0;	54,0.

Навеску сплава массой 0,5000 г, содержащего марганец, растворили в азотной кислоте объемом 100,00 см^3. Аликвоту этого раствора объемом 5,00 см^3

разбавили тем же буферным раствором до объема 25,00 см^3. При полярографировании получили волну высотой 32,7 мм. Методом наименьших квадратов найти параметры a и b уравнения прямой $Y = a + bx$ градуировочного графика, где $x - m(Mn^{2+})$ (мг), y – высота волны (h) (мм) и вычислить массовую долю марганца в сплаве в процентах.

9 Для построения градуировочного графика при определении содержания цинка в сплаве использовали раствор его соли с молярной концентрацией Zn^{2+}-ионов $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, аликвотные части которого разбавляли аммиачным буферным раствором до объема 25,00 см^3 и полярографировали. Были получены следующие результаты:

$V^a(Zn^{2+})$, см^3:	1,00;	2,00;	3,00;	4,00;	5,00;	6,00;
h, мм:	9,0;	16,0;	26,5;	35,0;	41,0;	54,0.

Навеску сплава массой 1,0000 г, содержащего цинк, растворили в смеси кислот объемом 250,00 см^3. Аликвоту этого раствора объемом 5,00 см^3 разбавили тем же буферным раствором до объема 25,00 см^3. При полярографировании получили волну высотой 32,7 мм. Методом наименьших квадратов найти параметры a и b уравнения прямой $Y = a + bx$ градуировочного графика (где $x - m(Zn^{2+})$, мг в аликвотном объеме (V^a); y – высота волны (h), мм) и вычислить массовую долю цинка в сплаве в процентах.

10 Методом наименьших квадратов найдите линейную зависимость, которая отвечает следующим результатам спектрофотометрического анализа:

$m(Cu^{2+})$, мкг	2,0;	4,0;	6,0;	8,0;	10,0.
A	0,077;	0,126;	0,176;	0,230;	0,280.

11 Для определения массовой доли цинка в алюминии методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в процентах навеску образца массой 0,5000 г растворили в смеси кислот и разбавили водой до объема 50,00 см^3. Атомное поглощение (A) этого раствора при $\lambda = 213{,}9$ нм составляет

15 делений шкалы. Градуировочный график был построен по следующим данным:

m(Zn), мкг в 1 см^3	0,30;	0,50;	0,80;	1,00.
A, деления шкалы	7,5;	11,5;	16,3;	21,5.

Методом наименьших квадратов найти параметры a и b уравнения прямой $Y = a + bx$ градуировочного графика (где x – m(Zn), мкг в стандартном растворе; y – атомное поглощение (A), деления шкалы) и вычислить в процентах массовую долю цинка в алюминии.

12 Для определения массовой доли магния в сплаве в процентах методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии навеску образца массой 0,1000 г растворили в смеси кислот и разбавили водой до объема 200,0 см^3. Перед анализом раствор разбавили водой в 20 раз. Атомное поглощение (A) этого раствора при λ = 285,2 нм составляет 30 делений шкалы.

Градуировочный график был построен по следующим данным:

m(Mg), мкг в 1 см^3	0,5;	1,0;	1,5.
A, деления шкалы	19,5;	36,0;	55,0.

Методом наименьших квадратов найти параметры a и b уравнения прямой $Y = a + bx$ градуировочного графика (где x – m(Mg), мкг в стандартном растворе; y – атомное поглощение (A), деления шкалы) и вычислить в процентах массовую долю магния в сплаве.

14. Найдите предельную систематическую погрешность при приготовлении раствора сульфата меди с концентрацией 40,00 г/дм^3 растворением навески кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ массой 10,000 г в колбе объемом 250 см^3.

Список использованных источников

1 Кузьмин, Н.М. Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. - М.: Наука, 1988. - 268 с.

2 Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений : в 2 ч. / Г. Шарло : пер. с франц. – 2 изд., испр. и доп.; общ. ред. проф. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1969. – Ч. 1. – 667 с.

3 Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. - М.: Химия, 1982. - 284 с.

4 Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицина. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.

5 Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. - М.: Химия, 1986. – 151 с.

6 Roland S. Young separation procedure in inorganic analysis / S. Roland. - N. Y.: J. Wiley, 1980. - 475 p.

7 Minczewski, J. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis / J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski. - N. Y.: Horwood – J. Wiley, 1982. - 543 p.

8 Mizuike, A. Enrichment techniques for in inorganic trace analysis / A. Mizuike. Berlin, Heidelberg. - N. Y.: Springer – Verlag, 1983. - 144 p.

9 Золотов, Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - 82 с.

10 Золотов, Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю.А. Золотов. - М.: изд-во Наука, 1968.- 295 с.

11 Золотов, Ю.А. Экстракционное концентрирование / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. - Л.: Химия, 1971. - 272 с.

12 Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю.А. Золотова. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 2004. – 361 с.

13 Коренман, И.М. Экстракция в анализе органических веществ / И.М Коренман. - М.: Химия, 1977. - 199 с.

14 Коренман, Я.И. Экстракция органических соединений: общие закономерности и применение в анализе / Я.И. Коренман // Журн. аналит. химии. – 2002. –Т. 57. - № 10. - С. 1064-1071.

15 Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия : в 2 кн. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – 846 с. ISBN 5-7245-0752-8

16 Кузнецов, В.И. Легкоплавкие экстрагенты в аналитической химии / В.И. Кузнецов // Журн. аналит. химии. – 1959. – Т.14. - № 2.- С. 161-166.

17 Лобанов, Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ: сб. «Итоги науки и техники». - Сер. Неорганическая химия». Т.7. - М.: Всесоюз. ин-т науч. и техн. информации, 1980. – 84 с.

18 Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия сточных вод / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.

19 Применение твердых экстракционных реагентов для селективного извлечения и определения скандия в технологических растворах / Н.Н. Андреева, Л.Э. Мартель, А.И. Зебрева, Т.А. Николаева // Жур. неорг. хим. - 1999. -Т. 44. - № 8. - С. 1393-1396.

20 Саввин, С.Б. Арсеназо III. Методы определения редких и актинидных элементов / С.Б. Саввин. - М.: Атомиздат, 1966. - 230 с.

21 Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко - М.: Наука, 1971. - 501 с.

22 ГОСТ Р 50686-94 Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. – Введ. 1995-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1994. – 20 с.

23 Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б.Д. Степин. [и др.]. – Л.: Химия, 1969. – 271 с.

24 Кокотов, Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. - Л.: Химия, 1980. – 148 с.

25 Аналитическая химия. Физические и физико - химические методы анализа: учебник для вузов / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

26 Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. – 292 с.

27 Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов: методические рекомендации. – М.: ВИМС, 1981. – № 15. – 35 с.

28 Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии, свойства и применение в неорганической химии : в 2 ч. / М. Мархол. – М.: Мир, 1985. – Ч.1. – 264 с.; ч.2. – 280 с.

29 Лурье, А.А. Хроматографические материалы : справочник / А.А. Лурье. – М.: Химия, 1978. – 440 с.

30 Солдатов, В.С. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова. - Минск: Наука и техника, 1988. – 360 с.

31 Торосян, В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практическое руководство: учебно-методическое пособие / В.Ф. Торосян. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 195 с.

32 Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. –Т. 72. - № 5. -С. 438-463.

33 Котова, Д.Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев. - М.: Наука, 2002. -155 с.

34 Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / под ред. В.П. Васильева. - М.: Дрофа, 2003. - 320 с.

35 Минаева, В.А. Методы концентрирования и определения микроэлементов природных вод, почв и растительных материалов при геохимических поисках

рудных месторождений: методическое руководство / В.А. Минаева. - Караганда: КГУ, 1980. – 84 с.

36 Ахмедов, С.А. Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах / С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев, С.Д. Татаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2002.- Т. 68. - №11 - С.7-9.

37 Домина, Н.Г. Аналитическая химия : гипертекстовое учебное пособие / Н.Г. Домина, [и др.]. – Барнаул: АлтГТУ, 2008. - Режим доступа : http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem.

38 Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. - М.: Металлургия, 1975. - 504 с.

39 Ротинян, А.Л. Основы металлургии : в 2 ч. / А.Л. Ротинян, В.Л. Хейфец. – М.: Металлургиздат, 1961. -Ч.1. – 625 с.

40 Вайнер, Я.В. Технология электрохимических покрытий / Я.В. Вайнер, М.А. Дасоян. - Л.: Машиностроение, 1972. – 464 с.

41 Скорчеллетти, В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1974.- 567 с.

42 Латимер, В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер. – М.: ИЛ, 1954. - 400 с.

43 Смирнов, В.И. Металлургия меди, никеля и кобальта / В.И.Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И.Тихонов. – М.: Металлургия, 1964. – 463 с.

44 Баймаков, Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. – М.: Металлургиздат, 1963. – 616 с.

45 Набойченко, С.С. Гидрометаллургия меди / С.С. Набойченко, В.И.Смирнов. - М.: Металлургия, 1974. – 271 с.

46 Баймаков, Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. – М.: Металлургия, 1977. – 336 с.

47 Козловский, М.Т. Амальгамы и их применение / М.Т. Козловский, А.И. Зебрева, В.П. Гладышев. - Алма-Ата: Наука, 1971. - 390 с.

48 Козин, Л.Ф. Амальгамная металлургия / Л.Ф. Козин. - Киев: Техника, 1970. - 268 с.

49 Лакерник, М.М. Металлургия цинка и кадмия / М.М. Лакерник, Г.Н. Пахомова. – М.: Металлургия, 1969. – 486 с.

50 Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. - М.: Мир, 1994. - 268 с.

51 ГОСТ Р 52361-2005 Аналитический контроль: Основные термины и определения. – Введ. 2005-07-14. – М. : Стандартинформ, 2005. – 14 с.

52 Стряпков, А.В. Математическая обработка результатов химического эксперимента : учебное пособие / А.В.Стряпков, В.А. Минаева, Т.А. Григоренко. − Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. –165 с.

53 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы / Министерство зравоохранения 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/м^3 кислорода, а наличие в ней минеральных примесей (мг/л) не должно превышать: хлоридов – 350; сульфатов – 500; железа (Fe^{3+} + Fe^{2+}) – 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 лишенная 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
Алюминий	0,5
Бериллий	0,0002
Бор	0,5
Бром	0,2
Висмут	0,1
Железо	0,3
Кадмий	0,001
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 ошутимый, неопределённый	Вкус, воспринимаемый как неприятный
$NaCl$	150	500 (соленый)
$MgCl_2$	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 [53]. 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 ряде органолептических и санитарно-токсикологических показателей [45].

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 тяжелых 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	«

Продолжение таблицы А.4

Металл	ОДК (ПДК)	Форма элемента
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).

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.

Таблица А.5 - ПДК химических элементов в пищевых продуктах

В мг/кг продукта

Элемент	Виды продуктов						
	Рыб-ные	Мясн ые	Молочны е	Хлеб, зерно	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