

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова

# **МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ**

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия

Оренбург  
2019

УДК 543.05(076.5)

ББК 24.4я7

С 16

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

**Сальникова, Е. В.**

С 16

Методы концентрирования и разделения : методические указания /  
Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург:  
ОГУ, 2019.

В методических указаниях представлено краткое теоретическое изложение материала, описаны методики проведения лабораторных работ, а также вопросы и задачи для самоподготовки.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы обучающихся по направлению подготовки 04.04.01 Химия (магистерская программа Физическая и аналитическая химия).

УДК 543.05(076.5)

ББК 24.4я7

© Сальникова Е. В.,  
Осипова Е. А., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

Введение .....	5
1 Экстракционные методы .....	7
1.1 Терминология экстракции.....	9
1.2 Количественные характеристики экстракции.....	10
1.3 Контрольные вопросы .....	15
1.4 Контрольные задачи .....	16
2 Сорбционные методы.....	19
2.1 Ионобменные равновесия .....	20
2.2 Контрольные вопросы .....	26
2.3 Контрольные задачи .....	26
3 Методы осаждения и соосаждения.....	30
3.1 Контрольные вопросы .....	33
3.2 Контрольные задачи .....	34
4 Электрохимические методы концентрирования.....	37
4.1 Выделение металлов цементацией.....	39
4.2 Контрольные вопросы .....	40
5 Лабораторные работы .....	41
5.1 Лабораторная работа. Концентрирование микроколичеств алюминия и железа из природных вод экстракцией 8-оксихинолином с последующим фотометрическим определением.....	42
5.2 Лабораторная работа. Экстракционно-фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца .....	46
5.3 Лабораторная работа. Разделение ионов железа (III) и меди (II) в их смеси методом ионообменной хроматографии .....	50

5.4 Лабораторная работа. Концентрирование микроколичеств железа из природных вод соосаждением с карбонатом кальция и последующим фотометрическим определением железа с сульфосалициловой кислотой.....	53
5.5 Лабораторная работа. Концентрирование микроколичеств меди цементацией на железе с последующим фотометрическим определением меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца .....	57
Список использованных источников .....	59
Приложение А ПДК вредных веществ.....	61

## 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  $\text{Po}^{210}$  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 других) 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  $10^{-10}$  %. Так, в уране, поступающем в атомные реакторы в качестве топлива, примесь бора не должна превышать  $10^{-6}$  %, то есть 0,01 г бора на тонну урана. Поэтому все материалы, используемые в реакторостроении (уран, торий, бериллий и другие), требуют специальной очистки.

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

Обширные экспериментальные результаты последних лет по методам концентрирования и разделения обобщены и представлены в монографиях Ю. А. Золотова, Н. М. Кузьмина, Москвина Л. Н., Царицыной Л. Г., Мицуике А.

# 1 Экстракционные методы

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция.

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.

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 аппаратного оформления;
- 5) возможность осуществления непрерывного процесса, автоматизации;
- 6) высокая производительность.

Кроме того, воздействуя на различные равновесия в водной фазе обычными методами: изменяя рН 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 разделением 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 так далее). Метод экстракции также даёт возможность легко проводить концентрирование следов различных веществ. 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 степени, что в настоящее время можно экстрагировать любой элемент или разделить любую пару элементов путем применения тех или иных экстракционных систем или выбора соответствующих условий экстракции. Для прогнозирования экстракционной способности различных соединений используются достижения термодинамики, координационной химии, теории растворов, органической химии. Поэтому изучение экстракционных систем способствует развитию химии в целом.

## 1.1 Терминология экстракции

Основные термины метода экстракции, которые будут использоваться в данном методическом указании, приводятся по Золотову Ю. А.:

1) *экстрагент* – органический растворитель, содержащий или не содержащий другие компоненты и экстрагирующее 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 другие) 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 (то есть 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.

$$K_D^0 = \frac{(a_A)_{(O)}}{(a_A)_{(B)}}, \quad (1)$$

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:

$$K_D = \frac{[A]_{(O)}}{[A]_{(B)}} \quad (2)$$

Если ионная сила раствора близка к нулю ( $I \rightarrow 0$ ), 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:

$$K_D = \frac{S_{(O)}}{S_{(B)}}, \quad (3)$$

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.

### 1.2.2 Коэффициент распределения

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

$$D = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}} \quad (4)$$

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

Количество вещества в каждой из фаз будет равно

$$Q_{(B)} = C_{(B)}V_{(B)},$$

$$Q_{(O)} = C_{(O)}V_{(O)},$$

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:

$$\begin{aligned} CV_{(B)} &= C_{(O)}V_{(O)} + C_{(B)}V_{(B)}, \\ C_{(O)} &= (C - C_{(B)}) \cdot V_{(B)} / V_{(O)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $C$  – начальная концентрация вещества в водной фазе.

Коэффициент распределения  $D$  связан со степенью извлечения  $R$  следующим соотношением:

$$R, \% = \frac{C_{(O)}V_{(O)} \cdot 100}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{D}{D + V_{(B)} / V_{(O)}} 100 \quad (6)$$

Если объёмы органической и водной фазы равны ( $V_{(O)} = V_{(B)}$ ), то уравнение (6) можно упростить:

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

Отсюда коэффициент распределения будет рассчитываться по формуле

$$D = \frac{R}{100 - R} \quad (7)$$

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 ( $\alpha$ ) – это отношение коэффициентов распределения двух разделяемых веществ А и В:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (8)$$

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:

$$R = \frac{Q_{A\text{орг.}} \cdot 100 \%}{(Q_A)_{\text{общ.}}} \quad (9)$$

где  $Q_{A\text{орг.}}$  – количество вещества А в органической фазе;

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

### 1.2.5 Константа экстракции

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



$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}[H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)}[HL]_{(O)}^m}. \quad (10)$$

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

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

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_{(B)}^m}{[HL]_{(O)}}, \quad (11)$$

Логарифмируя уравнение (11), получаем уравнение прямой

$$\lg D = \lg K_{EX} + m \lg [HL]_{(O)} + mpH \quad (12)$$

При постоянном значении pH зависимость  $\lg D$  от  $\lg [HL]_{(O)}$  выражается прямой линией с углом наклона, равным  $m$  (рисунок 1 а); при постоянной концентрации реагента HL аналогичную зависимость имеем от pH (рисунок 1 б). Описанный прием, известный в литературе как метод сдвига равновесия широко используют для определения состава экстрагирующихся соединений в различных экстракционных системах.

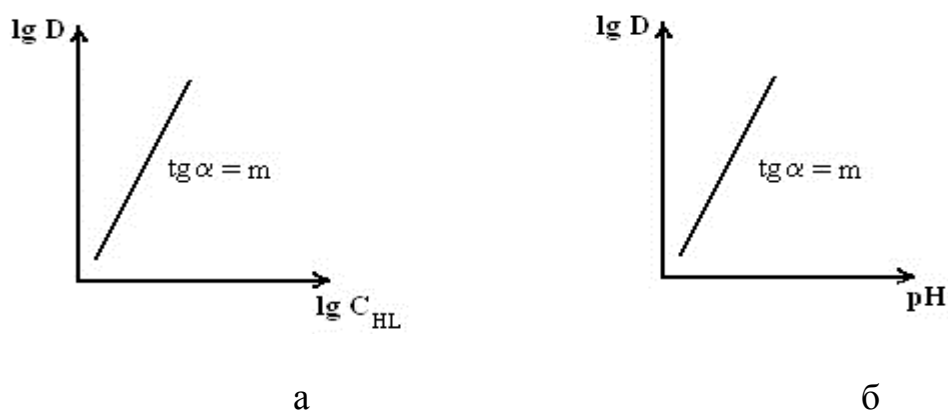


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде комплексного соединения, от концентрации хелатообразующего реагента (а), от равновесного рН водной фазы (б)

### 1.3 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?

#### 1.4 Контрольные задачи

1 К 100 мл раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Cu}^{2+}$ , добавили 10 мл раствора карбоновой кислоты в бензоле, и довели рН до 4, при котором коэффициент распределения меди равен 500. Найти степень извлечения, степень концентрирования и концентрацию меди в органической фазе.

*Ответ:*  $R = 98 \%$ ; 9,8 раз;  $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{о.ф.}} = 9,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

2 К 100 мл раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Ni}^{2+}$ , добавили 10 мл раствора 8-оксихинолина в  $\text{CCl}_4$ , и довели рН до 6, при котором коэффициент распределения никеля равен 1200. Найти степень извлечения, степень концентрирования никеля в органической фазе и остаточную концентрацию его в водной фазе.

*Ответ:*  $R = 99,2 \%$ ; 9,92 раза;  $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{в.ф.}} = 8,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

3 К 100 мл раствора, содержащего 1 мг/л  $\text{Nd}^{3+}$ , добавили 5 мл раствора ди-2 – этилгексилфосфорной кислоты в изооктане. После экстракции в водной фазе осталось 0,02 мг/л  $\text{Nd}^{3+}$ . Найти коэффициент распределения, степень извлечения и концентрацию неодима в органической фазе.

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



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

*Ответ:* C (Co<sup>2+</sup>)<sub>о.ф.</sub> = 3,99 г/л; V<sub>(о)</sub> = 0,25 м<sup>3</sup>.

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 % 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<sub>1</sub>=83 %; б) да; R<sub>3</sub>=99,5 %.

8 Определить степень извлечения R<sub>1</sub> и R<sub>n</sub>, а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из объема водного раствора (V<sub>в</sub>, мл) при pH 8,0, при 1-кратном встряхивании и n - кратном встряхивании с определенным объемом хлороформа (V<sub>о</sub>, мл), если коэффициент распределения (D) равен 410, а начальная концентрация C<sub>в</sub><sup>0</sup> моль/л:

Вариант	$V_{в}$ , мл	$V_{о}$ , мл	n	$C_{в}^0$ , моль/л
1	100	2,0	2	0,10
2	50	5,0	2	0,25
3	50	2,0	3	0,50

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

9 Определить степень извлечения  $R_1$  и  $R_n$  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  $C_{в}^0$  моль/л:

Вариант	$V_{в}$ , мл	$V_{о}$ ,мл	n	$C_{в}^0$ , моль/л
1	10	2,0	1	0,2
2	20	2,0	2	0,5
3	30	2,0	3	0,5

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

10 Каким объемом керосина надо обработать  $1 \text{ м}^3$  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:*  $R = 99,95 \%$ ;  $V_{(о)} = 0,79 \text{ м}^3$ .

## 2 Сорбционные методы

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

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

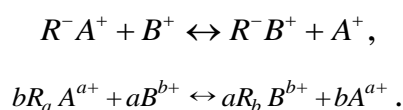
Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями на твёрдом носителе (сорбентами). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия веществ с сорбентами. Различают адсорбцию (физическая адсорбция и хемосорбция), распределение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

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 прочее.

## 2.1 Ионообменные равновесия

В общем виде ионообменная реакция между однозарядными ионами и ионами с различными зарядами может быть представлена уравнениями:



Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен, если не осложняется побочными реакциями в обеих фазах (гидролиз, полимеризация и другие), и протекает до установления состояния равновесия. При теоретическом обсуждении ионообменного равновесия обычно употребляется термодинамическая константа равновесия. Она определяется термодинамическим соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{B/A},$$

где  $\Delta G^0$  - изменение стандартной свободной энергии при полном переводе 1 моль ионообменника из А-формы в В-форму.

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

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^+}}{a_{A^+} \cdot a_{B^+}} \quad (13)$$

$$K_{B/A}^T = \frac{\left(\frac{a_{\bar{B}^{b+}}}{B^{b+}}\right)^a \cdot \left(a_{A^{a+}}\right)^b}{\left(\frac{a_{\bar{A}^{a+}}}{A^{a+}}\right)^b \cdot \left(a_{B^{b+}}\right)^a}, \quad (14)$$

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

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

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

$$K_{B/A}^T = \frac{[\bar{B}^+] \cdot [A^+]}{[A^+] \cdot [B^+]} \cdot \frac{f_{\bar{B}^+} \cdot f_{A^+}}{f_{A^+} \cdot f_{B^+}}, \quad (15)$$

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

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

Для расчета термодинамической константы равновесия по уравнениям (13) и (14) 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 (то есть не учитываются коэффициенты активности):

$$K_{B/A} = \frac{[\overline{B^+}] \cdot [A^+]}{[A^+] \cdot [B^+]}. \quad (16)$$

Эту константу равновесия часто называют коэффициентом селективности.

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

$$K_{B/A} = \frac{[\overline{B^{b+}}]^a \cdot [A^{a+}]^b}{[\overline{A^{a+}}]^b \cdot [B^{b+}]^a} \quad (17)$$

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,  $A$  или  $B$ , 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  $A$  и  $B$ , если ион  $A$  гидратирован сильнее, чем ион  $B$ , то ион  $A$  при прочих равных условиях будет

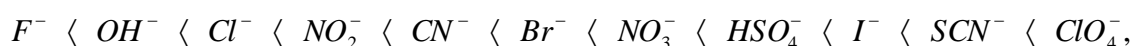
находиться в разбавленной водной фазе раствора, где имеется больше «свободных» молекул воды для его гидратации, чем в концентрированной фазе ионообменника. Значит, ион В переходит в фазу ионообменника не потому, что он обладает каким-то особым сродством к фазе ионообменника, а просто потому, что склонность иона А к гидратации выражена сильнее. Если, к тому же, ион А сильнее, чем ион В, взаимодействует с ионами 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, то есть 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.

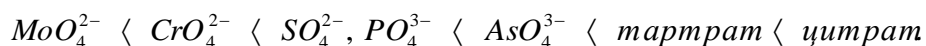
Экспериментально установлены так называемые *ряды сродства* или *ряды селективности (лиотропные ряды)* ионов по отношению к ионообменникам.

Порядок селективности гидратированных ионов щелочных металлов на сульфокатионообменниках соответствует следующему ряду:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+$ , то есть 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  $\text{Cs}^+$  имеет большой коэффициент селективности ( $K = 3,25$ ), и он наименее гидратирован.

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

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





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

Коэффициент селективности рассчитывают по экспериментальным данным. При обмене ионов одинакового заряда коэффициент селективности не зависит от единиц измерения концентрации иона в растворе и ионите. В случае обмена ионов с неодинаковыми значениями зарядов, показатели в уравнении (17) 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.

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.

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \quad (18)$$

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.

$$K_p = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{C_{\text{равн}} \cdot m} \quad (19)$$



где  $m$  - масса воздушно-сухого сорбента, г;

$V$  - объём исследуемого раствора, л;

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

$C_{\text{равн}}$  - 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:

$$R = \frac{(C_0 - C_{\text{равн.}})}{C_0} \cdot 100\% \quad (20)$$

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, так как она может изменять вязкость раствора. Также ионообменное равновесие зависит от ионной силы раствора. Отмечается увеличение сорбируемости иона на ионите с уменьшением ионной силы раствора.

## 2.2 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?

## 2.3 Контрольные задачи

1 К 2 л сточной воды добавили 10 г катионита КУ-2-8 и установили рН 6. Известно, что в этих условиях ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  сорбируются с коэффициентами распределения 1000 и 300 г/мл соответственно. После десорбции в концентрате

химическим анализом обнаружено 35,0 мг  $\text{Cu}^{2+}$  и 7,3 мг  $\text{Ni}^{2+}$ . Какова концентрация этих ионов в сточной воде?

*Ответ:*  $C(\text{Ni}^{2+}) = 6,1$  мг/л;  $C(\text{Cu}^{2+}) = 21$  мг/л.

2 Известно, что кремний сорбируется анионитом из 0,005 моль/л раствора  $\text{HF}$  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  $\text{NaOH}$  и фотометрическим анализом обнаружили, что в последнем растворе концентрация кремния составляет 0,2 мг/л. Найти содержание кремния в питьевой воде и степень концентрирования его в щелочном растворе.

*Ответ:* 160 раз;  $C(\text{Si}) = 0,00125$  мг/л.

3 Для определения сорбционной способности ионов железа и титана в две склянки поместили по 0,5 г воздушно - сухого катионообменника КУ – 2 в  $\text{H}^+$  – форме и по 1,00 мл растворов сульфата титана и сульфата железа, содержащих по 1 мг  $\text{Fe}$  ( $\text{Ti}$ ) и 49,00 мл 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После установления равновесия количество непоглощенных ионов железа составило 0,004 мг, ионов титана – 0,025 мг. Определите коэффициент распределения и коэффициент разделения указанных элементов при данных условиях.

*Ответ:*  $K_p(\text{Fe}) = 24,9$  л/г;  $K_p(\text{Ti}) = 3,8$  л/г;  $\alpha = 6,4$ .

4 К 3,0 г катионита в  $\text{H}^+$  - форме добавлено 100 мл 0,1525 М раствора гидроксида натрия. После установления равновесия концентрация гидроксидных ионов уменьшилась до 0,0255 М. Определите статическую обменную ёмкость катионообменника.

*Ответ:*  $\text{СОЕ} = 4,23$  ммоль/г

5 Навеску 2,3550 г образца, содержащего  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвотную часть 10,00 мл пропустили через слой катионита в  $\text{H}^+$  – форме. На титрование элюата пошло 10,25 мл 0,1550 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте процентное содержание сульфата натрия в образце.

*Ответ:* 95,75 %.

6 Навеску 5100 г золотосодержащей руды растворили полностью в 10 л цианид – содержащего раствора. Затем 1000 мл этого раствора пропустили через колонку, содержащую 10 г активированного угля, который количественно сорбирует золото. Уголь сожгли. Его вес после сжигания составил 0,5378 г. Зола подвергли анализу методом пробирной плавки и определили, что она содержит 0,0015 г золота. Найдите содержание золота в руде, угле и золе, а также степень его концентрирования (по отношению к руде на всех этапах анализа).

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

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

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

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

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

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

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

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

9 В 200 мл 0,12 н. раствора NaOH ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H<sup>+</sup>-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.

10 К V мл 0,05 н. Me(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) прибавили  $m$  г катионита в H<sup>+</sup>-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до C'. Определить статическую обменную емкость катионита (ммоль/г), принимая во внимание молярную эквивалентную массу металла:

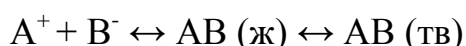
Вариант	V, мл	Me	m, г	C', моль/л
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

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

### 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



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 малорастворимые соединения лишь с несколькими ионами металлов).

Коэффициент распределения  $D$  в методе осаждения вычисляют по формуле:

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]}, \quad (21)$$

где  $C_A$  – исходная концентрация ионов до осаждения;

$[A]$  – равновесная концентрация ионов  $A$  в растворе;

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

В отсутствие конкурирующих реакций  $C_A = [A]$  и молярной доли  $\alpha_A = [A]/C_A = 1$ , в насыщенном растворе равновесная концентрация  $A$  рассчитывается по формуле:

$$[A] = \frac{K_S}{[L]}, \quad (22)$$

где  $[L]$  – равновесная концентрация осадителя;

$K_S$  – реальное произведение растворимости.

Подставляя выражение (22) в уравнение (21) получаем:

$$D = \frac{C_A[L] - K_S}{K_S} \quad (23)$$

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

$$D = \frac{C_A C'_L - K'_S}{K'_S}. \quad (24)$$

Коэффициент разделения ионов А и В будет равен

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}. \quad (25)$$

Подставляя выражение для D из уравнения (24), получаем

$$\alpha_{A/B} = \frac{(C_A C'_L - K'_{S(AL)}) K'_{S(BL)}}{(C_B C'_L - K'_{S(BL)}) K'_{S(AL)}}. \quad (26)$$

При условии  $C_A = C_B = C$  и  $C C'_L \gg K'_S$  уравнение упрощается

$$\alpha_{A/B} = \frac{K'_{S(BL)}}{K'_{S(AL)}} \quad (27)$$

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

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

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

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

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.

### **3.1 Контрольные вопросы**

1 Характеристика метода соосаждения. Способы его осуществления.

2 Неорганические и органические коллекторы. Требования, предъявляемые к коллекторам.

3 Концентрирование с применением органических соосаждителей. Преимущества органических соосаждителей.

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

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

6 Объясните преимущества аморфного осадка перед кристаллическим при соосаждении микрокомпонентов.

7 Какие преимущества имеют органические коллекторы при соосаждении микрокомпонентов?

### 3.2 Контрольные задачи

1 К 50 мл раствора, содержащего 5,6 г/л  $\text{Fe}^{3+}$  и 52 мг/л  $\text{Cr}^{3+}$ , добавлено 50 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{NaOH}$ . Найти остаточную концентрацию железа в растворе после осаждения гидроксида. Какая часть железа осадилась? Какова степень соосаждения хрома?  $\text{ПР}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 7,9 \cdot 10^{-21}$ ,  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$ .

*Ответ:*  $R(\text{Fe}^{3+}) = 33,2\%$ ;  $R(\text{Cr}^{3+}) = 99,84\%$ ;  $C(\text{Fe}^{3+})_{\text{в.ф.}} = 1,87$  г/л.

2 К 1 л раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{AgNO}_3$ , добавили 1 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Будет ли выпадать осадок  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ? Сколько нужно добавить 1 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы количественно ( $> 99,9\%$ ) соосадить серебро?  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 6,15 \cdot 10^{-12}$ ,  $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-8}$ .

*Ответ:*  $D = 1950$ ;  $V(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,33$  мл.

3 К 100 мл раствора, содержащего  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , добавили 100 мл раствора, содержащего 0,2 моль/л  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 0,9 г кристаллической щавелевой кислоты. Найти степень соосаждения и остаточные концентрации лантана и кальция в растворе.  $\text{ПР}(\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3) = 2,5 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9}$ . Достигнуто ли количественное соосаждение лантана более 95%, достаточное для проведения анализа?

*Ответ:*  $R = 88,9\%$ ;  $C(\text{La}^{3+})_{\text{в.ф.}} = 1,15 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $C(\text{Ca}^{2+})_{\text{в.ф.}} = 0,05$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и 45 мг/л  $\text{Sc}^{3+}$ , чтобы практически полностью (на 99,9 %) осадить железо. Какова при этом будет степень соосаждения скандия?  $\text{ПР}(\text{Sc}(\text{OH})_3) = 2 \cdot 10^{-30}$ ;  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$ .

*Ответ:*  $V(\text{NaOH}) = 3$  мл;  $D = 5 \cdot 10^{12}$ ;  $\frac{C(\text{Sc})_{\text{м.ф.}}}{C(\text{Sc})_{\text{в.ф.}}} = 5 \cdot 10^{15}$ ,  $R = 99,9\%$ .

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<sup>3</sup> раствора, содержащего 0,001 моль/л серной кислоты и 1·10<sup>-6</sup> моль/л радия, добавлено 250 г хлорида бария.  $PP(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $PP(\text{RaSO}_4) = 4,3 \cdot 10^{-11}$ .

*Ответ:* R = 93 %.

6 Рассчитать, какое количество 0,1 моль/л раствора NaOH необходимо добавить к 200 мл раствора, содержащего 0,28 г/л Fe<sup>3+</sup> и 5·10<sup>-5</sup> г/л La<sup>3+</sup>, чтобы осадить 50 % железа в виде гидроксида. Какова при этом будет степень соосаждения лантана?  $PP(\text{La}(\text{OH})_3) = 6,5 \cdot 10^{-20}$ ;  $PP(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$ .

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

7 Для соосаждения следовых количеств стронция к 50 мл раствора, содержащего 1·10<sup>-5</sup> моль/л Sr<sup>2+</sup>, добавили некоторое количество серной кислоты и 50 мл 0,1 моль/л раствора Ca<sup>2+</sup>. Рассчитать степень соосаждения стронция, если известно, что после осаждения в растворе осталось 0,01 моль/л Ca<sup>2+</sup>. Была бы степень соосаждения стронция выше, если бы к исходному раствору добавили Ba<sup>2+</sup> в том же количестве?  $PP(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $PP(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $PP(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$ .

*Ответ:* D = 78,1; R = 99,7 %.

8 Для определения микропримеси свинца в растворе хлорида натрия к 1 л раствора добавили 30 мл 0,1 М раствора хлорида кальция и 10 мл 0,1 М раствора фосфата натрия. Какая часть свинца соосадилась с фосфатом кальция? Достаточно ли добавлено растворов CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> для количественного (> 99,9 %) соосаждения свинца?  $PP(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-25}$ ,  $PP(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-32}$ .

*Ответ:* D = 1·10<sup>7</sup>; R = 100 %.

9 К 1 л раствора, содержащего по 0,1 моль/л Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, добавили 0,1 моль NaOH. После фильтрования осадка в растворе было найдено 0,070 моль/л Fe<sup>3+</sup> и 0,097 моль/л Cu<sup>2+</sup>.  $PP(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ;  $PP(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 10^{-17}$ . Подчиняется ли система закону Хлопина?

10 К 100 мл раствора, содержащего 0,1 моль/л  $\text{Ca}^{2+}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{La}^{3+}$ , добавили 1 мл концентрированного раствора (10 моль/л) плавиковой кислоты. Достаточно ли добавленных реактивов для количественного (> 99,9 %) соосаждения  $\text{La}^{3+}$ ? Какова степень соосаждения и остаточная концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе?  $\text{ПР}(\text{LaF}_3) = 1,4 \cdot 10^{-18}$ ;  $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,4 \cdot 10^{-11}$ .

*Ответ:*  $D = 2,4 \cdot 10^7$ ;  $C(\text{Ca})_{\text{в.ф.}} = 0,05$  моль/л.

## 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  $350^{\circ}\text{C}$  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 вытеснить из солей все другие, расположенные в ряду напряжений правее него.

Цементаторы целесообразно применять в виде более тонких порошков, так как скорость извлечения микроэлементов сильно увеличивается при уменьшении размеров зёрен цементатора. Вследствие 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.

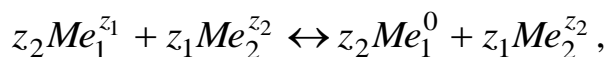
При помощи цементации ионы определяемых элементов могут быть извлечены из растворов, содержащих большие количества кислот и посторонних солей при любых малых концентрациях ионов извлекаемых элементов. Следует иметь в виду, что в присутствии некоторых окислителей (например, азотной

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:



где  $z_1$  и  $z_2$  – заряды ионов.

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

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 другие).

## 4.2 Контрольные вопросы

- 1 Общая характеристика электрохимических методов концентрирования и разделения.
- 2 В каких условиях достигается полное электролитическое разделение веществ?
- 3 Концентрирование следов металлов электролизом на твёрдых и жидких катодах.
- 4 Основные электрохимические методы концентрирования следов металлов. Преимущества электрохимических методов перед другими методами.



## 5 Лабораторные работы

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

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

Пробы воды для определения микрокомпонентов отбирают в стеклянные бутылки из бесцветного стекла, которое содержит минимальные примеси микрокомпонентов. Однако при хранении проб воды в таких бутылках процессы выщелачивания из стекла и адсорбционные процессы полностью не устраняются. Сорбция и десорбция многих микрокомпонентов замедляется при подкислении пробы. Для 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 от 70 °С до 100 °С, фторопласт – до 300 °С.

Вопросам подготовки посуды к анализу следует уделять особое внимание. Нежелательно использовать для мытья стеклянной посуды применяемую в обычной аналитической практике хромовую смесь, поскольку значительные количества хромат-ионов остаются на поверхности посуды даже после тщательного промывания водой. Стеклянную посуду рекомендуется мыть соляной кислотой х.ч. (плотностью 1,1г/см<sup>3</sup>) 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.

### **5.1 Лабораторная работа. 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  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  в мерной колбе на 0,25 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см) для предотвращения гидролиза и доводят водой до метки;

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

- *ацетатный буферный раствор с  $\text{pH} = 4,5$*  (для его приготовления смешивают 102 мл 1 М раствора уксусной кислоты с 98 мл 1 М раствора ацетата натрия и доводят водой до 1 л);

- *персульфат аммония, кристаллический.*

### *Сущность метода*

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

Экстракционные методы применяют главным образом для предварительного отделения макро- и микроколичеств металлов, мешающих определению алюминия. После экстракции хлороформом купферонатов Fe, Cu, Ti и Zr из кислого раствора доводят  $\text{pH}$  раствора до 3,5 и экстрагируют алюминий.

8-оксихинолин образует с алюминием в области  $\text{pH}$  от 4,5 до 10 внутрикомплексное соединение  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , трудно растворимое в воде и хорошо растворимое в хлороформе. Экстракты  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  в органических растворителях устойчивы при хранении.

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

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

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

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

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

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

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

### *Построение градуировочных графиков*

*Построение градуировочного графика для определения алюминия.* Для приготовления серии стандартных растворов алюминия в делительную воронку объемом 100 мл наливают 3,0 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,5$  и отмеренный объем стандартного раствора соли алюминия с концентрацией 0,1 мг/мл. Соответственно, в первую делительную воронку – 0 мл (раствор сравнения); в каждую следующую – 1 мл; 2 мл; 3 мл; 4 мл, 5 мл, 6 мл. Растворы в воронках энергично встряхивают точно 3 минуты. 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  $\lambda = 440$  нм.

*Построение градуировочного графика для определения железа.* Для приготовления серии стандартных растворов железа в делительную воронку объемом 100 мл наливают 3,0 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,5$  и отмеренный объем стандартного раствора соли железа с концентрацией 0,1 мг/мл. В первую делительную воронку – 0 мл (раствор сравнения); в каждую следующую – 0,5 мл; 1 мл; 1,5 мл; 2 мл, 3 мл. Растворы в воронках энергично встряхивают в течение 3 минут. 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  $\lambda = 440$  нм и  $\lambda = 670$  нм.

### *Ход анализа*

Отбирают в делительную воронку объёмом от 250 до 500 мл точно 200 мл водопроводной воды с концентрацией алюминия в пределах от 1 до 70 мг и железа от 5 до 30 мг и прибавляют несколько кристаллов персульфата аммония, перемешивают стеклянной палочкой до растворения. Дают раствору постоять

несколько минут. Затем приливают 3 мл 2 % раствора 8-оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,5$  (для его приготовления смешивают 102 мл 1 М раствора уксусной кислоты с 98 мл 1 М раствора ацетата натрия и доводят водой до 1 л). Смесь интенсивно встряхивают в течение 3 минут. Малые концентрации алюминия извлекаются практически полностью в ходе одной экстракции. Дают постоять эмульсии до разделения слоёв и затем переносят нижний, окрашенный слой оксихинолята железа и алюминия в кювету. Для увеличения степени извлечения железа и алюминия проводят повторную экстракцию. Экстракты объединяют, перемешивают и фотометрируют в кювете фотоколориметра с толщиной слоя в 1 мм при длинах волн 440 нм 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, то есть концентрирования и последующего определения.

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

## **5.2 Лабораторная работа. Экстракционно–фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца**

Медь встречается в природных водах как в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , 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.

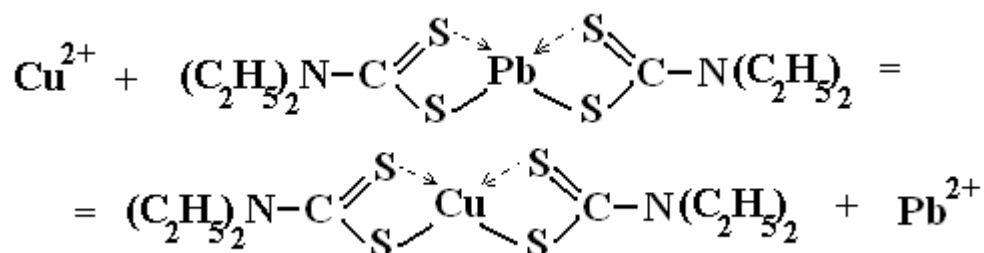
*Раствор диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода*. Для приготовления раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода в делительную воронку вместимостью 500 мл помещают от 50 до 100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца (х.ч.), перемешивают до растворения 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 темного стекла. В такой склянке реактив может сохраняться 3 месяца.

Растворы соляной кислоты концентрацией 5 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 (рН от 1 до 1,5). В этих условиях в слой органического растворителя переходит только висмут, ртуть и серебро, но в 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 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 объем 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 четыреххлористом 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 (так как четыреххлористый углерод испаряется) при длине волны  $\lambda = 440$  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 четыреххлористом 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  $\lambda = 440$  нм.

Содержание меди в водопроводной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат контрольного опыта, проведённого параллельно через все аналитические операции, то есть 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.

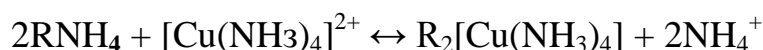
Используя приложение А, оцените, превышает ли ПДК найденное содержание меди в водопроводной воде?

### 5.3 Лабораторная работа. 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:

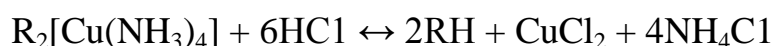


При протекании через колонку с катионообменником в  $NH_4^+$  - форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионообменником:



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

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



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

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

#### *Реагенты и растворы*

10 г катионообменника КУ – 2 в  $H^+$  - форме; 2 5 % раствора аммиака; растворы  $Fe^{3+}$  0,1 мг/мл и  $Cu^{2+}$  0,01 г/мл; 10 % раствор сульфосалициловой кислоты; концентрированный раствор аммиака.

*Переведение катионообменника в  $\text{NH}_4^+$  - форму.* В работе используют хроматографическую колонку длиной 300 мм, диаметром 15 мм, заполненную 10 г катионообменника КУ – 2 в  $\text{H}^+$  - форме. Для переведения ионита в  $\text{NH}_4^+$  - форму через смолу пропускают 100 мл 5 % 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  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1 мг/мл) и  $\text{Cu}^{2+}$  (0,01 г/мл), добавляют 30 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через колонку с катионообменником в  $\text{NH}_4^+$  - форме со скоростью 2 капли/с. Вытекающий элюат собирают в мерную колбу объемом 200 мл (раствор 1).

Для полного вымывания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  через колонку порциями по 10 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  $\text{Cu}^{2+}$  через колонку пропускают около 50 мл 3 М раствора  $\text{HCl}$  порциями по 10 мл. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл до метки и перемешивают (раствор 2). Катионообменник в ходе извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  переходит в  $\text{H}^+$  - 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.

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

#### *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 минут 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 10 мл раствора 2 и переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 1,5 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных выше.

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

#### **5.4 Лабораторная работа. 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  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , который концентрируют соосаждением с карбонатом кальция и в последующем определяют колориметрическим роданидным методом. В кислых водах железо (III) присутствует в ионной форме, концентрацию которого определяют комплексонометрическим методом.

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

Малые количества железа (II) определяют колориметрическим методом с  $\alpha$  -,  $\alpha^1$  - дипиридиллом; 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  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  в мерной колбе на 0,25 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см) для предотвращения гидролиза и доводят водой до метки.

### *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 других) и анионов ( $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NbO}_3^-$ ).

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 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 2 часа. 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  $\text{pH} = 10$  и разбавляют дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны  $\lambda = 400$  нм. В качестве раствора сравнения используют контрольный раствор. Содержание железа (III) находят по градуировочному графику.

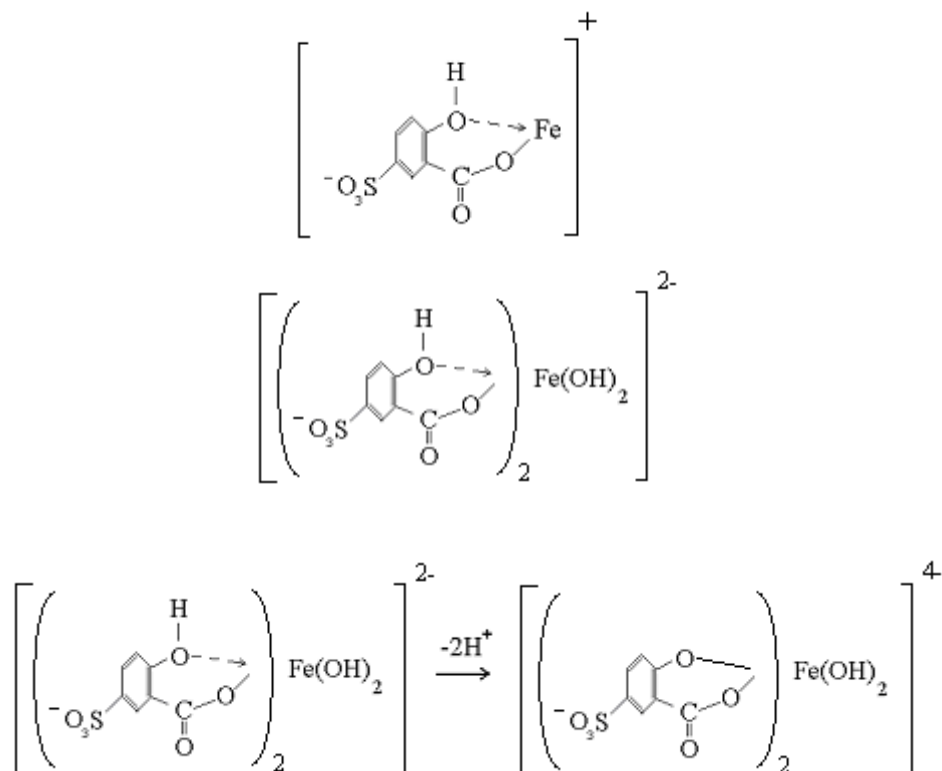
*Фотометрическое определение ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой*

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

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

В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область

спектра. Так как 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  $\lambda = 400$  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, проведенного



параллельно через все аналитические операции, то есть концентрирования и последующего определения.

### **5.5 Лабораторная работа. 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 лабораторной работе 5.2.

#### *Ход анализа*

В концентратор наливают водопроводной воды до метки, соответствующей 1 л жидкости. Раствор подкисляют 2 мл концентрированной соляной кислоты до pH от 1,0 до 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 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 10 мл концентрированной соляной кислотой до рН 5, кипятят для разрушения перекиси водорода, охлаждают до комнатной температуры и определяют медь с диэтилдитиокарбаминатом как это описано в лабораторной работе 5.2. 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.

## 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. Ч.1 Издание 2 исправленное. Перевод с французского, дополнения и общая редакция проф. Ю. Ю. Лурье. - М. : Химия, 1969. – 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., Chwastowska, J., Dybczynski, R. 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 / Коренман И. М. - 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. – Том 57; № 10. – С. 1064–1071.

15 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.

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

17 Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Беляевская. – М. : Metallurgia, 1975. – 504 с.

18 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы / Министерство здравоохранения РФ; Г. Г. Онищенко // СанПиН 2.1.4.1116-02. – 2002. - №12. – С.12

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

## **Приложение А** *(справочное)*

### **ПДК вредных веществ**

#### *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  $4 \text{ г/м}^3$  кислорода, а наличие в ней минеральных примесей (мг/л) не должно превышать: хлоридов – 350; сульфатов – 500; железа ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) – 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 ощутимый, неопределённый	Вкус, воспринимаемый как неприятный
NaCl	150	500 (солёный)
MgCl <sub>2</sub>	100	400 (горький)
MgSO <sub>4</sub>	200	500 (горький)
CaSO <sub>4</sub>	70	150 (вяжущий)
KCl	350	700 (горький)
FeSO <sub>4</sub>	1,5	5,0 (железистый)
MnCl <sub>2</sub>	2,0	4,0 (болотный)
FeCl <sub>2</sub>	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 так далее) и предназначенной для питьевых целей, приготовления пищи. 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 первой категории питьевая вода высшей категории должна соответствовать критерию физиологической полноценности по содержанию основных биологически необходимых макро- и микроэлементов и более жестким нормативам по ряду органолептических и санитарно-токсикологических показателей.

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	«
Хром (VI)	0,05	«
Марганец	1500	«
Ванадий	150	«
Марганец + ванадий	1000 + 100	«
Сурьма	4,5	«
Медь	3,0	Подвижные соединения
Никель	4,0	То же
Цинк	23,0	«
Кобальт	5,0	«
Хром	6,0	«

### *ПДК загрязняющих веществ в пищевых продуктах*

Предельно допустимые концентрации вредных химических соединений в продуктах питания разработаны для ряда химических элементов, способных в определённых количествах вызвать патологический эффект. «Временные гигиенические нормативы содержания химических элементов в основных пищевых продуктах» (1982) предусматривают дифференцирование ПДК по различным видам продуктов (таблица А. 5).

Таблица А.5 - ПДК химических элементов в пищевых продуктах, мг/кг продукта

Элемент	Виды продуктов						
	Рыбные	Мясные	Молочные	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

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.