**Лекция 14. Химиялық талдауда экстракция мен сорбция. Хроматография.**

**Экстракция**

Экстракция деп заттың екі өзара араласпайтын еріткіштердің арасында таралу процесін айтады. Бұл процесс әрекеттесуші массалар заңымен сипатталатын қайтымды процесс. Тепе-теңдік екі араласпайтын сұйықтардың, яғни екі фаза арасында жүргендіктен ол гетерогенді тепе-теңдікке жатады. Әдетте араласпайтын сұйықтың біреуі су, екіншісі – органикалық еріткіш. Көптеген органикалық сұйықтар сумен араласпайды. Осындай сұйықты суға қосқанда екі қабат пайда болады. Егер органикалық сұйықтың тығыздығы судың тығыздығынан үлкен болса, онда ол төменгі қабатта орналасады, ал керісінше органикалық сұйықтың тығыздығы судың тығыздығынан кем яғни, аз болса, бұл сұйық судың үстіне шығып жоғарғы қабат түзеді. Таңдап алған органикалық еріткішті судың ерітіндісімен шайқағаннан кейін оның тамшылары тез қосылып бөлек қабат түзуі қажет. Екі қабатқа тез бөліну органикалық сұйық пен судың тығыздықтарының қатынасына байланысты. Салыстырмалы тығыздық (сал. тығ.) бірден анағұрлым көп не кем болуы керек.

Металдардың координациялық қосылыстарын экстракция­лауға ауыр еріткіш ретінде кең хлороформ CHCl3 (сал. тығ. 1,49) және төртхлорлы көміртегі CCl4 (сал. тығ. 1,59) қолданылады. Әдетте жеңіл еріткіштер болып бензол C6H6 (сал. тығ. 0,88), диэтилді эфир C2H5OC2H5 (сал. тығ. 0,71) есептеледі. Көптеген заттарды экстракция жолымен бөлуде қолданылатын жақсы еріткіш қатарына метилизобутилкетон CH3COCH2CH(CH3)2 (сал. тығ. 0,80) жатады.

Суда еріген заттың сумен араласпайтын органикалық еріткішке ауысуы: а) экстракцияланатын қосылыс органикалық еріткіште суға қарағанда жақсы ерісе; б) экстракцияланатын қосылыс зарядталмаған болса; в) оның молекуласының мөлшері үлкен болса басым жүреді.

Экстракциялану жүйелеріндегі тепе-теңдікті Нернст-Шилов таралу заңы және әрекеттесуші массалар заңымен сипаттауға болады. Фазалар түйіскенде заттың бір фазадан екінші фазаға ауысуы байқалады. Бір фазада заттың концентрациясы көбейеді, екіншісінде – азаяды. Концентрациялардың белгілі бір қатынасында динамикалық тепе-теңдік орнайды:

Асу ↔ Аорг

Тепе-теңдік константасы:



 – концентрациялық таралу константасы деп аталады, [A]o және [A]су – заттың органикалық еріткіштегі және судағы тепе-теңдік концентрациялары.

Таралу константасы экстракцияланатын зат пен еріткіштердің табиғатына және температураға тәуелді. Жиі  мәні жуық мәнмен заттың әр еріткіштегі ерігіштігінің қатынасымен анықталады. Мысалы, иодтың судағы ерігіштігі 0,034 г/100мл, ал төртхлорлы көміртегіндегі ерігіштігі 2,905 г/100мл, осыдан иодтың таралу константасы  =2,905/0,034 = 85,44.

Экстракция екі фазада жүретін полимеризациялану, сольваттану, ионизациялану т.б. процестермен қабаттасуы (қиындауы) мүмкін. Сондықтан тәжрибеде екі фазадағы заттың жалпы концентрацияларының қатынасына тең концентрациялық таралу коэффициентін пайдаланған жөн:

Dc = CA(o) / CA(су)

себебі таралу константасы () А затының тек белгілі бір түрінің таралғанын көрсетеді. Мысалы, бос түріндегі иодтың су мен төртхлорлы көміртегінің арасында таралу тепе-теңдігі таралу константасымен сипатталады:

(I2)H2O ↔ (I­2­)CCl4,  = [I2]CCl4 / [I2]H2O

Егер судағы ерітіндіде бос иодпен қатар иодид-иондары жүрсе, онда су фазасында иодтың екі түрі де жүреді – I2 және J3-, ал органикалық фазада оның тек бір түрі – I2 болады. Сондықтан тепе-теңдік былай жазылады

(I2)H2O + (I3-)H2O ↔ (I2)CCl4

Бұл тепе-теңдік таралу коэффициентімен сипатталады:



Экстракциялау процесінің тағы бір сандық сипаттамасы заттың органикалық фазадағы мөлшері мен оның жүйедегі жалпы мөлшерінің қатынасына сәйкес экстракциялану дәрежесі:



Q(o), Q(су) – заттың органикалық фазадағы және судағы мөлшерлері.

Экстракциялану дәрежесін әдетте үлеспен не пайызбен белгілейді:



Егер заттың мөлшерін концентрация мен көлем арқылы белгілесек:

Q(o) = CA(o) . V(o); Q(су) = CA(cy).V(cу)

 (14.7)

(14.7) теңдігін алымын да, бөлімін де СА(су).Vo көбейтіндісіне бөліп, осы теңдіктің таралу коэффициентімен байланысын алуға болады:

 (14.8)

Егер Vcy = Vo болса, онда 

Сол сияқты таралу коэффициентінің мәнін пайдаланып заттың судағы қалған мөлшерін де (х) табуға болады:



Көбінесе бір-ақ рет экстракциялағаннан судағы зат органикалық фазаға түгел ауыспайды. Сондықтан бірінші экстракциядан кейін органикалық фазаны бөліп алып, сулы ерітіндіні органикалық еріткіштің жаңа үлесімен шайқайды. Бұл процедураны бірнеше рет қайталауға болады. Заттың оны “n” рет еріткіштің жаңа үлесімен экстракцияланғаннан кейінгі суда қалған бөлігі:



Экстракциядан кейін қалған заттың бөлігін бір деп алып, айырымды 100-ге көбейтсек “n” рет экстракциялағаннан кейінгі экстракциялау дәрежесін (R%) табамыз:

 (14.9)

(14.9) теңдікті пайдаланып экстракциялау: а) бір рет органикалық еріткіштің үлкен көлемін алғанда, немесе б) оны бөліктерге бөліп бірнеше рет пайдаланған тиімді ме, соны бағалауға болады.

Мысалы, заттың таралу коэффициенті D = 25, Vcy = 100 мл, Vo = 60 мл:

1) 60 мл органикалық еріткішпен бір рет экстракцияласа:



2) органикалық еріткішті екіге бөліп екі рет экстракцияласа:



3) органикалық еріткішті 20 мл-ден алып үш рет экстракцияласа:



Келтірілген мысалдан экстракцияны органикалық еріткіштің аз үлесімен бірнеше рет жүргізу тиімді екенін көруге болады.

Бейорганикалық ионның комплекстік қосылыс түзіп экстракциялануын қайтымды химиялық реакция деп қарастыруға болады:

Mn+cy + nH2L(o) ↔ MLn(o) + mH+cy

Келтірілген реакцияның тепе-теңдік константасын экстракциялану константасы деп атайды – Kex:

 (14.10)

Егер органикалық фазада тек MLn, ал судағы фазада тек Mn+ иондары жүрсе жүйенің таралу коэффициенті:

DС = [MLn]o / [Mn+]cy (14.11)

Осыған сәйкес экстракциялану константасын былай жазуға болады:

 (14.12)

(14.12) теңдіктен:

 (14.13)

Таралу коэффициентінің мәні ерітіндінің рН-на және органикалық фазадағы лигандтың концентрациясына тәуелді.

(14.13) теңдіктің екі жағын да логарифмдесек:

lgDС = nlg[H2L]o – mlg[H+]cy + lgKex

Егер сутегі иондарының концентрациясын тұрақты етіп ұстап, органикалық фазадағы H2L концентрациясын өзгертсек lgDС = f(lg[H2L]) байланысына сәйкес түзудің көлбеу бұрышының тангенсі “n” мәніне тең болады. Егер керісінше [H2L] тұрақты болып, [H+] өзгерсе, lgDС = f(lg[H+]) байланысына сәйкес түзудің көлбеуі бұрышының тангенсі “m” мәніне тең болады.

|  |  |
| --- | --- |
| DС    tgα = n  lg[H2L] | DС    tgα = m  pH |

Осыдан экстракцияланатын қосылыстың құрамын анықтауға болады. Мысалы, мыс иондарын селективті экстракциялайтын оксим H2L мыспен реагенттің концентрациясы аз болғанда жасыл комплекс, ал реагент көп болғанда қоңыр комплекс түзеді. lgDС = f(lg[H2L]) байланысының графигінен жасыл комплекске сәйкес “n” мәні бірге тең, ал қоңыр комплекс үшін n = 2. Осыдан жасыл комплекстің түзілу реакциясы: Cu2+ + H2L → CuL + 2 H+, ал қоңыр комплекстің түзілу реакциясы: Cu2+ + 2H2L → Cu(HL)2 + 2H+.

Жоғарыда келтірілген теңдіктерде бір заттың әртүрлі фазаларда таралуы қарастырылды. Ал екі заттың бөлінуін сипаттайтын мән ол – бөліну коэффициенті. Бөліну коэффициенті бірдей жағдайда анықталған екі А және В заттарының таралу коэффициенттерінің қатынасына сәйкес:

КА/В = DА/DВ

Неғұрлым бөліну коэффициентінің мәні үлкен болса, соғұрлым екі заттың бөлінуі толық жүреді. Ең жақсы бөліну КА/В >> 1 және DА.DВ ≈ 1 болғанда байқалады.

Екі заттың бөлуін сипаттайтын екінші мән – экстракциялану дәрежелерінің қатынасына сәйкес концентрлену коэффициенті (SAlB):



Егер Vcy = Vo, болса, онда:



Экстракциялық жүйелердің бірнеше жіктелуі бар. Біреуінің негізіне қосылыстардың судағы фазадан органикалық фазаға ауысуына сәйкес реакциялары жатады. Екіншісінің негізіне пайдаланатын органикалық еріткіштің (экстрагент) табиғаты жатады. Мысалы, экстрагенттің қышқылды-негіздік қасиетіне негізделіп экстрагенттерді үш топшаға бөлуге болады:

1. Бейтарапты – эфирлер, кетондар, спирттер;
2. Қышқылды (басқаша катионалмасқыш) – карбон қышқылдары, алкилфосфор қышқылдары, 8-оксихинолин, дитизон;
3. Негізді (анионалмасқыш) – жоғарғы молекулалық аминдер, төрттік аммоний негіздері.

Қышқылдық экстрагенттермен катионалмасу экстракциясы, негіздік экстрагенттермен анионалмасу экстракциясы жүреді.

Экстракциялық жүйелерді экстракцияланатын қосылыстар­дың табиғатына қарап та бөлуге болады:

1. **Координациялы-сольватталмаған бейтарапты қосылыстардың экстракциясы.** Бұл қосылыстарға көбінесе ковалентті байланысы бар қосылыстар, мысалы HgCl2, HgBr2, HgI2, AsCl3, SbCl3, GeCl4, OsO4, I2, Br2 т.б. жатады. Бұл қосылыстардың экстракциялануының негізіне олардың полярлығы аз органикалық еріткіштерге үлкен ұқсастығы, соған байланысты бұл еріткіштерде жақсы еритіндігі жатады. Экстрагент пен экстракцияланатын қосылыстың арасында химиялық реакция жүрмейді. Осы қосылыстардың судағы ерітіндісін органикалық еріткішпен жанастырса олар ерігіштігі жақсы органикалық фазаға ауысады. Бұл экстракцияның механизмі физикалық таралуға жатады.
2. **Бейтарапты координациялы-сольватталған қосылыстар­дың экстракциясы.** Экстракцияланатын қосылыстардың жалпы формуласы MXnSm-, S – экстрагент, Х – Cl-, Br-, I-, SCN-, NO3-, SO42- т.б. Экстрагенттер ретінде күшті сольваттандыратын заттар пайдаланылады. Мысалы, фосфорорганикалық қосылыстар:

|  |  |
| --- | --- |
| OR  ‌|‌  RO P O ↔ (RO)3PO ,  ‌|  OR | R – әртүрлі алкилді топшалар (этилді, бутилді, т.б.) |

Осы топты қосылыстардың ең жиі қолданылатыны үшбутилфосфат (ҮБФ): (C4H9O)3PO. Бұл қосылыстардың жоғары зарядты катиондармен координациялану себебі-күшті полярлы P = O байланысы болуында. Бұл байланыс күшті полярлы болғандықтан оны жарым-жартылай ионды байланыс деп белгілеуге болады Р+ – O-. Оттегінде шоғырланған үлкен электронды тығыздық үшалкилфосфаттардың құрамында оттегі бар лигандтармен координацияланатын металл иондарымен координациялы қосылыс түзуіне мүмкіндік береді. Егер мұндай комплекстердің құрамында комплексті бейтараптындыратын аниондар болса, онда экстракция жоғары дәрежеде жүреді. Мысалы, Mo(VI), U(VI), Th(IV), Zr(IV), Ce(IV), La(III), т.б. иондар, MoO2Cl2(УБФ)2, UO2(NO3)2(УБФ)2, Th(NO3)2(УБФ)2, т.б. комплекстер түрінде жақсы экстракцияланады. Мұндай экстракцияны сольватты механизммен жүретін экстракция деп атайды.

1. **Сольваттанбаған иондық жұптардың (иондық ассоциаттардың) экстракциясы.** Бұл экстракцияның негізіне иондық жұптардың [B+][A-] пайда болып, екі фазаның арасында таралуы жатады. Бұл жұптардың катиондарына төртфениларсоний As(C6H5)4+, төртфенилфосфоний P(C6H5)4+, төрттік аммоний негіздері NR4+ сияқты ірі органикалық катиондар жатады. Сонымен қатар, оларға қышқылдық ортада RNH3+, R2NH2+, R3NH+ катиондары түрінде жүретін аминдер және қышқылдық ортада катиондар түзетін органикалық бояғыштар да жатады. Аниондар ретінде ірі MnO4-, ReO4-, ClO4- иондары, әсіресе комплекстік аниондар FeBr4-, AuCl4-, GaCl4-, SbCl6-, SiF62- т.б. пайдаланылады. Мысалы, сурьма(V) мен 8-оксихинолиннің экстракциясы. Қышқылдық ортада 8-оксихинолин C9H6ONH2+ катион түзіп протондалады. Бұл катион сурьманың комплекстік анионымен SbCl6- органикалық еріткіште (бензол, толуол) экстракцияланатын иондық ассоциат береді [C9H6ONH2]+[SbCl6]-. Не (C6H5)4P+ катионының қатысында MnO4- анионы органикалық фазаға [(C6H5)4P]+[MnO4]- иондық жұбы түрінде ауысады. Егер катион ретінде органикалық бояғышты родамин С алынса:

|  |
| --- |
| +  (H5C2)2N O N(C2H5)2  [SbCl6]-  C  HOOC |

онда органикалық қабатқа сурьманың боялған ассоциаты ауысады.

**4.** **Ішкі комплексті (хелатты) қосылыстардың экстракциясы.** Металл иондарын экстракциялауға осы иондарды тұрақтылығы жоғары және мөлшері үлкен бейтарап хелатты комплекстерге байланыстыру әдісі кең тараған. Бұл қосылыстар полярлы емес еріткіштерде жақсы ериді, ал суда ерімейді. Әдетте металл иондарын экстракциялауға реагент ретінде көпдентатты лигандтар қолданылады. Экстракциялау әдісінде экстра­генттің құрамына кіретін бұл реагенттерді экстракциялық реагенттер деп атайды. Экстракциялық реагенттер судағы ерітіндіде жарым-жартылай, комплекстүзгіш металл иондары­мен бейтарап комплекс беретін аниондарға диссоциацияланады. Алынған комплекстер полярлығы төмен органикалық еріткіштермен (мысалы, бензол, хлороформ, төртхлорлы көміртегі т.б.) экстракцияланады. Кең қолданылатын экстракциялық реагенттерге дитизон, 8-оксихинолин, диэтил­дитиокарбаминат, купферон т.б. жатады.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) көкшіл-қара зат, көптеген органикалық еріткіштерде ериді. Аналитикалық химияда дитизонның хлороформдағы не төртхлорлы көміртегіндегі ерітіндісі пайдаланылады. Оның органикалық еріткіш пен судың арасындағы таралу коэффициенті үлкен – lgKД = 4,04 (CCl4) және lgKD = 5,3 (CHCl3). Дитизон суда (50 мг/л) және минералдық қышқылдарда нашар ериді, ал сілтілі ерітінділерде еріп, толық ионизацияланады:

H2Dz = HDz-+H+, H2Dz – дитизон. Оның ионизациялану константасы pKа=4,49. Екінші протонның бөлінуі рН>12 болғанда ғана жүреді. Дитизон дифенилтиокарбодизон түзіп жеңіл тотығады. Дитизонның реакцияласа алатын екі түрі болады: кето- және енолды түрлері:

|  |
| --- |
| H5C6 – N = N N = N – C6H5  C = S ↔ HS – C  H5C6 – NH – NH N – NH – C6H5  кетонды түрі енолды түрі |

Қышқылды, бейтарап және әлсіз негіздік ортада дитизон енолды түрінде жүреді де, әлсіз бір негізді қышқылдық қасиеті көрсетеді – HDz. Реакцияласқанда күкіртпен байланысқан сутек иондары металл иондарының эквивалентті мөлшерімен орын ауыстырады, сонымен қатар катиондар азотпен координациялы да байланысады:

|  |
| --- |
| N – NH – C6H5  2HS – C + M2+ ↔ 2H+ +  N = N – C6H5  + H5C6 – N = N – C – S – M – S – C – N = N – C6H5  N N  NH NH  C6H5 C6H5 |

Дитизонның әр түрлі металл катиондарымен түзетін комплекстерін дитизонаттар деп атайды.

Келтірілген комплекстік қосылыста валенттік және координациялық байланыстар бар, сондықтан мұндай комплекстерді ішкікомплекстік қосылыстар деп атайды, кейде хелаттар дейді.

Дитизонаттар суда ерімейді, бірақ органикалық еріткіштерде (хлороформ, төртхлорлы көміртегі т.б.) ериді. Дитизонаттар түрінде нашар еритін сульфидтер түзетін катиондар экстракцияланады, олар ауыспалы d-элементтер. Дитизонаттардың түзілуі және олардың экстракциялануы комплекстің тұрақтылығына және ерітіндінің қышқылдығына байланысты. Қышқылдықты арттырғанда тек өте тұрақты комплекс беретін иондар экстракцияланады. Мысалы, дитизонатты комплекстерінің тұрақтылығында, соған байланысты экстракциялану константасында айырмашылық бар мыс(II) және мырыш(II) иондарының экстракциялану дәрежелерінің ерітінді рН-на тәуелділігін қарастырайық:

Cu2+(су) + 2HDz(o) ↔ CuDz2(o) + 2H+(cy)

HDz(o) – дитизонның төртхлорлы көміртегіндегі ерітіндісі:

 (14.14)

Басқа еріткіште Кех-ның мәні басқа болады. (14.14) теңдіктен:

 (14.15)

Мыс дитизонатының экстракциялану дәрежесіне сәйкес теңдікке



[Cu2+cy] мәнін қойсақ (14.15) және Vo/Vcy = 1/10 деп алсақ:

 (14.16)

(14.16) теңдіктен комплекстің экстракциялану дәрежесінің (R%) мәні ерітіндінің қышқылдығы, комплекстің тұрақтылығымен қатар дитизонның органикалық еріткіштегі концентрациясына да тәуелді екенін байқауға болады. Дитизонның CCl4-те қаныққан ерітіндісінің концентрациясы 10-3 моль/л. Егер ерітіндінің рН=1 ([H+] = 10-1 моль/л) болса, мыс дитизонатының экстракциялану дәрежесі 100% (теория жүзінде):



яғни мыс иондары толық органикалық қабатқа ауысады. Бұл жағдайда Кех = 102 тең мырыш дитизонатының 0,1% ғана экстракцияланады. Ол толық экстракциялану үшін ерітіндінің рН~5 болу керек. 14.51-суретте тұрақтылығы әртүрлі кейбір металл иондары дитизонаттарының экстракциялану дәрежесінің ерітінді рН-на тәуелділігі келтірілген.

|  |
| --- |
| R,%  100  60  Hg(II) Bi(III) Pb(II) Zn(II)      Cd(II)  Cu(II) Sn(II)  20  0 2 4 6 8 10 12 pH |

*14.51-сурет. Кейбір дитизонаттардың хлороформмен экстракциялану дәрежесінің ерітіндінің рН-на тәуелділігі*

Суретте келтірілгендей тұрақтылығы жоғары сынап пен мыстың комплекстері ерітіндінің рН=2 болғанда толық экстракцияланса, тұрақтылығы төмен кадмий дитизонаты ерітіндінің рН 10-нан асқанда ғана экстракциялана бастайды, оның толық экстракциялануы ерітіндінің рН~13 шамасында жүреді. Hg2+, Sn2+, Pb2+, Cd2+ иондарының қоспаларын әртүрлі рН-та дитизонатты комплекстер түрінде экстракциялап бөлуге болады: рН~2 болғанда тек сынап дитизонаты экстракцияланады, басқа иондар сулы ерітіндіде қалады. Сынапты бөліп алғаннан кейін ерітіндінің рН 6-ға жеткізіп экстракцияласа, органикалық қабатқа тек қалайының дитизонаты ауысады; рН~9-да қорғасынның дитизонаты, ал рН~13-те кадмийдің дитизонаты толық экстракцияланады. Егер белгілі рН-та бірнеше ион экстракцияланса, иондардың бір-біріне кедергі әсерін жою үшін бұркемелеуші реагенттерін пайдаланады. Олар, мысалы, кедергі жасайтын иондармен зарядталған комплекс беретін лигандтар. Дитизонмен реакцияласатын мыс(II), никель(II), кадмий(II), сынап(II) иондары қатысында тек қорғасын(II) ионын дитизонның көмегімен экстракциялау үшін ерітіндіге көп мөлшерде CN- иондарын қосады. Келтірілген иондар органикалық қабатқа ауыспайтын теріс зарядталған цианидті комплекстер түзеді де, сулы ерітіндіде қалады, ал қорғасынның дитизонатты комплексі таза түрінде экстракцияланады.

Кей жағдайда иондарды бөлуге реэкстракциялау процесін пайдаланады. Реэкстракция деп иондарды органикалық фазадан кері рН белгілі сулы ерітіндіге ауыстыруды айтады. Жоғарыда қарастырған мысалда құрамында сынаптың(II), қалайының(II), қорғасынның және кадмийдің иондары бар ерітіндіден рН~6-да дитизонмен тек сынап пен қалайы экстракцияланады. Егер бөлінген экстрактыны рН 3 сәйкес қышқылдың сулы ерітіндісі­мен шайқаса, сынап органикалық фазада қалады да, қалайы сулы фазаға ауысады.

Хелатты комплекстердің экстракциясының тағы бір артықшылығы экстракцияланған хелаттардың көпшілігі боялған болады, сондықтан алынған экстрактыны тікелей сәйкес метал­дарды фотометриялық әдіспен анықтау үшін қолдануға болады.

Экстракциялық әдіс аналитикалық химияда кең қолданы­лады: реакциялардың таңдамалылығын арттыру, иондарды бөлу, микрокомпоненттерді концентрлеу, т.б. Экстракциялау әдісімен көпкомпонентті күрделі қоспаларды тиімді және тез бөлуге болады.

**Хроматография**

Хроматография әдісінде экстракциядағы сияқты заттың екі фазаның арасында таралуын пайдаланады. Тек хроматографияда бір фаза қозғалмайды, екінші фаза қозғалады, сондықтан анықтайтын заттың таралуы мен бір фазаның екінші фазамен салыстырғандағы жылжуы қатар жүреді.

Егер заттың екі фазаның арасында таралуы оның қатты фазамен адсорбциялану құбылысына негізделсе әдісті адсорбциялық хроматография деп атайды. Ал заттың қатты фаза мен жылжымалы сұйықтың арасында химиялық ионалмасу реакциясының нәтижесінде таралуын ионалмасу хромато­графиясы дейді. Егер фазалар арасында таралуға адсорбция да, химиялық әрекеттесу де себеп болмаса заттың бөліп таратқыш хроматографиясы жүреді.

Қозғалмайтын (стационарлы) фаза қатты зат, қатты затқа қондырылған сұйықтық не гель болуы мүмкін, қозғалатын фаза – газ не сұйықтық. Қозғалатын фазаның агрегаттық түріне байланысты хроматография сұйықты және газды хроматография болып бөлінеді.

Кез келген хроматографиялық әдіс еріген заттың стационарлы және жылжымалы фазалардың арасында таралу дәрежесіне негізделген. Екі фазаның арасында орнаған тепе-теңдікті таралу коэффициенті не таралу константасымен өрнектеуге болады:

 (14.17)

Cc – стационарлы фазадағы еріген заттың жалпы концентрациясы;

Сж – жылжымалы фазадағы еріген заттың концентрациясы.

Хроматографиялық әдістерді элюентті анализ, фронтальды анализ және ығыстырып шығару анализі деп бөлуге болады. Соның ішінде жиі пайдаланылатыны элюентті анализ. Әдетте элюентті анализді хроматографиялық колонкада жүргізеді. Жылжымалы фаза сұйық болғанда хроматографиялық колонка ретінде қатты заттың қиыршықтарымен толтырылған (диаметрі 0,5-1,5 см) шыны түтікшелері пайдаланылады.

Еріген заттың компоненттері екі фазаның арасында таралуы үшін үлгінің ерітіндісін колонканың жоғарғы жағына орналастырады. Содан кейін колонкадан ептеп, қатты затпен жұтылған компоненттер әртүрлі дәрежеде еритін, қолайлы еріткіш (элюент) өткізеді. Еріткішті қосқан сайын еріген заттың молекулалары колонка бойымен төмен қарай жылжиды. Ерітіндінің жылжуымен қатар заттың стационарлы фазадан жылжымалы фазаға және кері ауысуы үздіксіз жүріп тұрады. Заттың колонка бойымен жылжу жылдамдығы осы заттың қозғалмалы не стационарлы фазаға ауысу қабілеттігімен анықталады. Егер А мен В затының адсорбциялық және эллюентте еру қасиеттерінде айырмашылық болса, олар колонка бойымен әртүрлі жылдамдықпен қозғалып колонканың әр деңгейінде орналасады. Элюенттің жеткілікті мөлшерін құйса А мен В заттарын бірінен соң бірін колонкадан ерітіндіге ауыстыруға болады. Бұл процесті элюирлеу процесі дейді. Егер колонканың үшына еріген заттың концентрациясының өзгеруіне сезімтал детектор (қабылдағыш) орнатса және оның сигналы мен уақыттың арасындағы байланысты график түрінде өрнектесе, 14.52-суретте келтірілгендей бірнеше симметриялық шыңдар алынады. Мұндай графиктерді хроматограммалар дейді. Хроматограммаларды сапалық және сандық анализде қолданады. Шыңның орналасуы компоненттің сапалық сипаттамасын, ал оның ені сандық сипаттамасын береді.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| сигнал | уақыт не көлем | *14.52-сурет. Екі компонентті жүйені элюентті хроматография жолымен бөлу схемасы.* |

Егер А мен В заттарын хроматографиялық колонкадан элюирлеудің басқы сатысынан соңғы сатысына дейінгі концентрацияларын қырынан қарастырсақ олардың графиктегі орны таралу коэффициенттеріне байланысты (14.53-сурет).

Келтірілген мысалда В затының таралу коэффициенті А затының таралу коэффициентінен көп, сондықтан А-ның ығысу жылдамдығы В-ға қарағанда кем. Колонканың төменгі жағына жылжыған сайын шыңдардың арасындағы қашықтық артады. Осыдан колонканың ұзындығы жеткілікті болса екі затты түгел бөліп алуға болады.

|  |  |
| --- | --- |
| А+B  C  B  A B  A  A B    колонканың биіктігі | *14.53-сурет. A мен В заттарының колонканың әр биіктігіндегі кон­центрациялары.* |

Хроматографиялық әдістердің негізгі параметрлері: ұсталу сипаттамасы, бөлу дәрежесі және тиімділігі. Ұсталу көлемі мен үсталу уақыты – берілген затты колонкадан толық шығаруға сәйкес элюенттің көлемі (VR) мен уақыты (t). Бұл мәндер сорбенттердің қасиетіне, қозғалмалы фазаның жылжу жылдамдығына және оның көлеміне, сонымен қатар заттың таралу коэффициентіне де байланысты.

Егер ұзындығы L-ға сәйкес колонкадағы заттың ұсталу уақыты t болса, онда ығысу жылдамдығы L мен t-ның қатынасына тең болады L/t. Осы сияқты стационарлы фазада ұсталмаған заттың колонкадан өту уақыты tж-ға сәйкес болса, бұл заттың қозғалу жылдамдығы L/tж қатынасымен белгіленеді. Екі жылдамдықтың қатынасы



ұсталу индексінің мәнін (R) береді.

Сонымен, үсталу индексі еріген заттың молекулаларының қозғалу жылдамдығы мен еріткіштің қозғалу жылдамдығының қатынасын көрсетеді.

Заттарды бөлу тиімділігін бағалау үшін бөлу коэффициентін пайдаланады:



Заттарды толық бөлу үшін бөлу коэффициентінің мәні үлкен (КА/В~ 5-10) және таралу коэффициенттері бөлінетін заттарды тез элюирлендіруге сәйкес болуы керек.

Колонканы пайдаланып заттарды хроматографиялық әдіспен бөлудің тағы бір түрі – гельхроматографиялық әдіс. Бұл әдіс молекулалық елеуіш принципіне негізделген. Қатты зат ретінде еріткіштердің әсерінен бөртетін органикалық полимерлер алынады. Бөрту нәтижесінде полимердің құрылымында белгілі мөлшердегі саңылаулар пайда болады. Бұл саңылаулар еріткіш пен онда еріген радиусы кішкентай молекулаларды өткізіп, мөлшері саңылаудың радиусынан үлкен ірі молекулаларды үстап қалады. Бұл әдіс бейорганикалық түздарды үлкен органикалық молекулалардан бөлуге нәтижелі қолданылады.

**14.8. Ионалмасу хроматографиясы**

Ионалмасу хроматография әдісінің негізіне қозғалмалы сұйық фазаның, яғни ерітіндінің құрамындағы иондардың қозғалмайтын қатты фазаның иондарымен қайтымды стехиометриялық алмасуы жатады. Құрамында қозғалмалы, алмасуға қабілетті иондары бар қатты заттарды иониттер дейді. Алмасатын иондардың зарядына қарай иониттер катиониттер не катионалмасқыштар және аниониттер не анионалмасқыштар болып бөлінеді. Катиондармен де, аниондармен де алмаса алатын амфотерлі иониттер де кездеседі, мұндай иониттерді амфолиттер деп атайды.

Иониттік қасиетті көптеген табиғи және синтетикалық қосылыстар көрсетеді. Табиғи иониттерге қатиондармен алмасқыш қасиет көрсететін цеолиттер жатады, бұл алюмосиликаттық минералдар. Синтетикалық (жасанды) бейорганикалық иониттерге гидратталған алюмосиликаттар – пермутиттер, негізінде IV-топтың элементтері – цирконий мен титан бар иониттер жатады. Мысалы, құрамында цирконий бар иониттерді алу үшін көпнегізді қышқылдарды (фосфор қышқылы, қымыздық қышқылы және т.б. қышқылдар) цирконийдің құрамында полимерлік тізбегі бар тұздарымен әрекеттестіреді:

– O – Zr – O – Zr –

|  |  |
| --- | --- |
| OPO3H2 OPO3H2  | |  – O – Zr – O – Zr –  | |  OPO3H2 OPO3H2 | Нәтижесінде полимерлі тізбектер торға айналады. Мұндай синтетикалық иониттер тұрақты және иондарға қатысты жоғары тандамалылық қасиет көрсетеді. |

Тәжірибеде жиі қолданылатын синтетикалық иониттер – полимерлік заттардың негізінде алынған синтетикалық жоғарғы молекулалық шайырлар. Көптеген жоғарғымолекулалық полимерлердің негізі стиролдан (C6H5-CH=CH2) түрады. Алдымен стиролды полимеризациялап полистирол алады. Полистиролға оның үзын тізбектерін “тігу” үшін көлденең байланыстар түзетін дивенилбензол (ДВБ, CH2=CH-C6H4-CH=CH2) қосылады. Полимеризацияланатын қоспадағы ДВБ-ның пайыздық мөлшері шайырдағы көлденең байланыстың пайыздық мәнін белгілеуге қолданылады. Көлденең байланыстың пайыздық мөлшері иониттің қасиетіне әсер етеді. 1-2 % көлденең байланысы бар иониттер сумен жанасқанда өте күшті ісінеді, яғни көлемі көп өзгереді. Аналитикалық және өндірістік ионалмасу колонкаларында жиі көлемі аз дәрежеде өзгеретін, көлденең байланысы 8% шамасындағы иониттер қолданылады. Ионалмасқыш шайыр алу үшін полимерлік торға ионогенді топшалар еңгізіледі. Мысалы, стирол мен дивенилбензолдың полимерін сульфирлеп, катионалмасқыш ионит алуға болады. Бұл ионитте ионалмасқыш топшаның ролін қышқылды сульфотопшалары атқарады -SO3-H+.

– CH – CH2 – CH – CH2 CH – CH2 –

SO3-H+ SO3-H+ n

SO3-H+

CH – CH2 – CH – CH2 – CH – CH2 –

SO3-H+  SO3-H+ m

дивинилбензолды

көлденең байланыс

Сульфотопшалар шайырдың молекулаларымен химиялық байланысқан, оның құрамындағы қозғалмалы H+ иондары басқа катиондармен орын алмастыра алады. Сонымен, синтетикалық ионалмасқыш шайырлар – құрамында көп мөлшерде ионды функционалды топшалары бар жоғарғымолекулалы полимерлі материалдар:

-SO3H не –N(CH3)3Cl – ионогенді функционалды топшалар, осы топшалардың ішінде алмасуға қабілетті иондар Н+ пен Cl-. Сондықтан олардың жалпы түрін RH, RCl деп жазуға болады.

|  |  |
| --- | --- |
| – CH – CH2 –    SO3-H+  n | -күшті қышқылды КУ-2 ионитінің қарапайым буыны –RSO3H не RH |
| – CH – CH2 –    N(CH3)3Cl n | -күшті негізді АВ-17 ионитінің қарапайым буыны –RN(CH3)3Cl, не RCl |

Иониттердегі функционалды топшалардың табиғатына қарай катиониттер күшті қышқылды (құрамында -SO3H топшасы бар) және әлсізқышқылды (құрамында –COOH, -OH топшалары бар) болып бөлінеді. Күшті қышқылды иониттер ерітіндідегі рН-тың кең (1-ден 14-ке дейінгі) аралығында қолданылады, ал әлсізқышқылды катиониттер ерітіндінің рН > 7 болғанда алмасу реакциясына қатысады. Күшті қышқылды катиониттермен алмасатын иондардың заряды неғұрлым үлкен болса, соғұрлым оның алмасуы толық жүреді: M3+ > M2+ > M+. Зарядтары бірдей иондардың алмасу қабілеттігі олардың иондық радиусы өскен сайын артады. Сілтілік және сілтілік жер металдары иондарының алмасу қабілеттігі бойынша орналасуы:

Li+< Na+ < K+ < Pb+ < Cs+

Be2+ < Mg2+ < Ca2+ < Sr2+ < Ba2+

Сол сияқты аниониттер де күшті негізді және әлсіз негізді болып бөлінеді. Күштінегізді аниониттердің функционалды топшалары –NH3Cl, -NH3OH, -N(CH3)3Cl т.б., бұл иониттер рН-тың кең (114) аралығында жұмыс жасайды. Әлсіз негіздік аниониттердің функционалды топшалары –NH2, =NH, ≡N т.б. тек қышқыл ортада ионизацияланады (рН =1 ÷ 9). Аниондардың да ионалмасу дәрежесі олардың заряды мен иондық радиусына байланысты. Анионның заряды өскен сайын алмасу қабілеттігі артады: An3->An2->An-. Иондық радиустарына қарай галогениттердің алмасу қатары:

F- < Cl- < Br- < I-

Иониттердің алмасу қабілеттігі алмасу сыйымдылығымен сипатталады, ал алмасу сыйымдылығы олардың құрамындағы ионогендік топшалардың сандық мөлшерімен анықталады. Статикалық алмасу сыйымдылығы 1 г құрғақ иониттің неше миллиэквивалент ионмен (ммэкв/г) алмасатынын көрсетеді. Өндірістік иониттердің алмасу сыйымдылығы 2-6 ммэкв/г сәйкес.

Ионалмасу реакциясын былай жазуға болады:

n R-H + Mn+ ⇔ RnM + nH+ – катионалмасу (14.18)

n R-Cl + Ann- ⇔ RnAn + nCl- – анионалмасу (14.19)

Мысалы:

3RSO3H+ + Bi3+ ⇔ (RSO3-)3Bi + 3H+ (14.20)

2RN(CH3)3Cl- + CuCl42- ⇔ [RN(CH3)3]2CuCl4 + 2Cl- (14.21)

Ионалмасу реакциясы қайтымды болғандықтан әрекеттесуші массалар заңы бойынша тепе-теңдік константасын жазуға болады. (14.18) және (14.19) реакциялары үшін:





Келтірілген константаларды іріктелу коэффициенті деп атайды.

Иониттердің иондарды алмастыру қабілеттігі таралу коэффициентінің (D) мәнімен анықталады:



  
D мәні қаншалықты үлкен болса, соншалықты иондар ионитпен жақсы ұсталынып қалады. Егер D мәні аз болса, керісінше иондар ерітіндіге ауысады.

Екі ионның бір-бірінен бөліну қабілеттігі ажырату коэффициентінің КА мәнімен анықталады. Ажырату коэффициенті екі ионның таралу коэффициенттерінің қатынасына тең:

; КА ≠ 1

Келтірілген мысалдарда алмасу реакциясы қайтымды болғандықтан, H+, Cl- иондарының концентрациясын өзгертіп тепе-теңдікті қажетті жаққа қарай ығыстыруға болады. Құрамында мыс иондары бар 4M HCl ерітіндісінде мыс CuCl42- анионы түрінде жүреді. Осы ерітіндіні АВ-17 анионитінің бойынан өткізсе, (14.20) реакцияның теңдігі бойынша мыстың комплексі ионитке ауысады. Енді осы иониттен 2,5M HCl өткізсе, мыстың хлоридті комплексі бұзылып, мыс катиондары керісінше ерітіндіге ауысады:

[RN(CH3)3]2CuCl4 + 2Cl- (2,5 M HCl) ⇔ 2RN(CH3)3Cl + Cu2++4Cl-

Ионитпен алмасқан иондарды кері ерітіндіге ауыстыру процесін элюирлеу процесі деп атайды.

Ионалмасу реакциясын екі жолмен жүргізуге болады: статикалық және динамикалық. Статикалық әдісте колбада иониттің белгілі мөлшерін ерітіндімен тепе-теңдік орнағанша шайқап, ерітіндіні иониттен бөліп алады. Бұл әдіспен иониттің толық алмасу сыйымдылығын анықтайды. Аналитикалық мақсатта ионалмасу процесін динамикалық жағдайда жүргізген тиімді. Ол үшін ионитпен толтырылған колонкадан ерітіндіні өткізеді. Алмасу реакциясы екі фазаның бір-бірімен салыстырмалы қозғалу жағдайында жүреді. Ионитпен жұтылатын иондардың мөлшері иониттің алмасу сыйымдылығына байланысты алынады. Бұл мөлшер иониттің бойынан өткізілген ерітіндідегі қажетті иондардың толық жұтылуына сәйкес болуы керек. Тәжірибеде анықталғандай алмасатын иондардың концентрациясы иониттің алмасу сыйымдылығының 7-8 %-нан аспауы керек.

Ионалмасу хроматография әдісінің аналитикалық химияда қолданылуы әртүрлі. Мысалы, ерітіндідегі тұздардың жалпы мөлшерін анықтау. Ол үшін анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттің бойынан өткізеді. Катиондар ионитпен ұсталып қалады да, протонның эквивалентті мөлшері ерітіндіге ауысады. Ерітіндідегі протонның мөлшерін сілтімен титрлеп табуға болады. Сол сияқты қышқылдық түрдегі катиониттен өтетін тұздың мөлшері анық белгілі болса (мысалы, хлорлы натрийдің), ерітіндіге осы тұзға эквивалентті, концентрациясы белгілі тұз қышқылы ауысады, яғни қышқылдың стандартты ерітіндісі алынады.

Ерітіндідегі анықтайтын иондарға кедергі жасайтын қарсы – зарядталған иондарды бөлу. Сульфаттарды гравиметриялық әдіспен BaSO4 түрінде анықтауға осы тұнбамен қосарласа түсетін Fe (III), Cr (III), Al (III) иондары әсер етеді. Егер анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттен өткізсе, кедергі жасайтын катиондар катионитпен ұсталынады да, ерітіндіге бос күйіндегі күкірт қышқылы ауысады. Бұл ерітіндіден SO42- анионын үлкен дәлдікпен анықтауға болады. Сол сияқты катиондардың анықталуына кедергі жасайтын фосфат-ионын ерітіндіні аниониттің бойынан өткізіп бөліп алуға болады.

Ионалмасу хроматография әдісі анализдейтін ерітіндідегі бірдей мөлшерде жүрген металл иондарын бөлуде нәтижелі қолданылады. Мысалы, таралу коэффициенттерінде үлкен айырмашылық бар K+ және Mg2+ жүрген ерітіндіні күшті қышқылды катионитпен толтырылған колонкаға құйып, колонканы тұз қышқылымен жуса, алдымен элюатқа калий иондары ауысады. Калий-ионы толық жуылып болғаннан кейін элюатқа магний-иондары ауыса бастайды.

Металл иондарын бір-бірінен бөлуге кең пайдаланылатын әдіс – оларды тұрақтылығында айырмашылық бар, осыған байланысты анионитпен әртүрлі дәрежеде жұтылатын, анионды хлор-комплекстерге айналдыру. Мысалы, Ni2+, Cd2+, Zn2+ иондарын алсақ, 4M тұз қышқылының ерітіндісінде кадмий мен мырыш хлоркомплекс (CdCl42-, ZnCl42-) түрінде жүреді, ал никель комплекс түзбейді. Осы ерітіндіні хлор-формалы анионитпен толтырылған колонканың бойынан өткізсе, хлоркомплекстер жұтылып, Ni2+ ерітіндіге өтеді. Колонканы 4M HCl ерітіндісімен жуып Ni2+ ионын толық бөліп алуға болады. Содан кейін колонкадан 0,25M HCl ерітіндісін өткізсе осы жағдайда CdCl42- комплексі бұзылып, элюатқа Cd2+ иондары ауысады. Тұрақтылықты басым ZnCl42- комплексіндегі мырышты элюирлеу үшін өте сұйытылған 0,02 M HCl ерітіндісі қолданылады.

Ионалмасу хроматография әдісі сұйытылған ерітінділерді концентрлеуге де тиімді қолданылады. Мысалы, көп көлемді табиғи сулардағы металл иондарын концентрлеу үшін суды катиониттің бойынан өткізеді. Содан кейін жұтылған иондарды қышқылдың аз көлемдегі мөлшерінен элюирлейді, нәтижесінде әлдеқайда концентрленген ерітінді алынады. Бұл әдіс өте таза су алуға, құрамында карбонат-иондары жоқ сілтінің ерітіндісін алуға және т.б. жағдайларда қолданылады.

**Бақылау сұрақтары мен жаттығулар**

1. Оптикалық тығыздық және жарық өткізгіштігі деген не?
2. Жарық жұтудың негізгі заңы қандай теңдікпен сипатталады?
3. Оптикалық тығыздықтың аддитивтілік қасиеті нені көрсетеді?
4. Қандай жағдайларда Бер заңынан ауытқулар байқалады?
5. Молярлы жарық жұту коэффициентінің физикалық мәні неде?
6. Жұту спектрі деген не?
7. Люминесценция құбылысының табиғаты қандай?
8. Люминесценттік сәулеленудің қанықтығы неге байланысты?
9. Люминесценттік анализдің артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?
10. Потенциометрия әдісі неге негізделген?
11. Индикаторлы және салыстырмалы электродтардың функциялары қандай?
12. Шыны электрод неден тұрады, оның артықшылықтары мен кемшіліктері неде?
13. Ионселективті электродтардың негізгі түрлері және олардың сипаттамасы қандай?
14. Полярографиялық әдістің мәні неде?
15. Жартылай толқын потенциалы мен қаныққан ток арасында қандай байланыс бар?
16. Илькович теңдеуіне қандай мәндер кіреді, оның практикада қолданылуы қандай?
17. Амперометриялық титрлеудің мәні неде?
18. Электролиз арқылы қандай аналитикалық мақсаттарға қол жеткізуге болады?
19. Ток күшін бақылай отырып жүргізілетін кулонометриялық анализдің артықшылығы неде?
20. Экстракциялық тепе-теңдік деген не?
21. Таралу константасы және таралу коэффициенті деген не, олар қандай факторларға байланысты?
22. Экстракциялану дәрежесі қандай факторларға байланысты?
23. Ішкі комплексті қосылыстардың экстракциясына сәйкес тепе-теңдік константасының, таралу коэффициентінің және экстракциялану дәрежесінің формулаларын жазындар.
24. Ионалмасу хроматография әдісінің негізі қандай?
25. Қандай заттарды иониттер ретінде пайдалануға болады?
26. Ионалмасу әдісін пайдаланып мөлшері белгілі алюминий хлориді ерітіндісіндегі бос тұз қышқылын анықтау жолын көрсетіңіз.