

Дәрістер 13-14.

Аналитикалық химиядағы бөлу және концентрлеу әдістері.

- 1. Бөлу және концентрлеу әдістерінің жіктелуі, сандық параметрлері.**
- 2. Тұндыру және қоса тұну әдістері.**
- 3. Экстракция әдісі.**
- 4. Хроматографиялық әдістер.**

Бөлу және концентрлеу

Бөлу – анықталатын және кедергі жасайтын компоненттерді (*концентрациялары шамалас*) бір бірінен ажырату операциясы.

Концентрлеу – *концентрацияларының айырмашылығы өте үлкен болатын* компоненттерді бөлу.

Анықталатын компонент – **микрокомпонент**, ажыратылатын – **макрокомпонент**.

Концентрлеу – ол нәтижесінде *микрокомпонент пен макрокомпонент концентрациялары не мөлшерлері қатынасының* артуына әкелетін операция.

Абсолютті концентрлеу – *микрокомпонент* үлгінің үлкен массасынан оның кіші массасына ауысады, бұл жағдайда *микрокомпоненттің концентрациясы артады*.

Салыстырмалы концентрлеу – *микро- және макрокомпонент арасындағы ара қатынас артады*.

Негізгі мақсат – матрица құрамын өзгерту.

Маңызы

- Бөлу анықтаудың талғамдылығын арттырады;
- Концентрлеу анықтаудың сезімталдылығын арттырады (10^{-8} – 10^{-6} % дейін);
 - талдау әдісін таңдауды жеңілдетеді, кеңейтеді;
 - матрицаның денсаулыққа зиянды компоненттерін (*радиоактивті, уытты*) кетіреді;
 - талданатын үлгі алуды жеңілдетеді;
 - кей жағдайларда градуирлеу, стандартты үлгілерді қолдану мүмкін болады.

Кемшіліктері

- Бөлу және концентрлеу операциялары талдау уақытын ұзартады, күрделендіреді және жиі талдауды қымбаттатады;
 - Микрокомпоненттердің шығындары немесе олардың реактивтердегі, қоршаған ортадағы қоспалармен ластануы орын алуы мүмкін.

Бөлу неге негізделген?

Қоспадағы бөлінетін компоненттердің *екі* фазалар арасында әр түрлі таралуына:

қат. –сұйық; қат. –газ; сұйық –газ; сұйық –сұйық.

Екі фазалы жүйелердің нұсқалары:

- екінші фаза химиялық және физикалық әсер ету нәтижесінде (тұнба) **пайда болады;**
- екінші (**қосымша**) фаза алдын ала еңгізіледі (**сұйық –қат.**–сорбция; **сұйық –сұйық**–экстракция).

Бөлу және концентрлеу әдістерінің сандық сипаттамалары

Таралу коэффициенті (*толық бөліп шығару*):

$$D = C_{(A,1)}/C_{(A,2)}$$

Бөліп шығару дәрежесі

$$R = Q_{(A)}/Q_{(A,0)},$$

$Q_{(A)}$ – бөліп шығарылған А затының мөлшері, $Q_{(A,0)}$ – А затының алғашқы үлгідегі мөлшері.

R – *басқа фазаға бөліп шығарылған зат үлесі.*

$$R = Q_{(A)}/Q_{(A,0)} \cdot 100\% \quad (R \sim 1, 100\%)$$

Бөлу коэффициенті

$$K_{(A/B)} = D_{(A)}/D_{(B)}$$

Оптимальды бөліну шарты: $K_{(A/B)} \gg 1, \quad D_{(A)} \cdot D_{(B)} \approx 1$

Концентрлеу коэффициенті

$$S_{(A/B)} = Q_{(A)}/Q_{(B)} : Q_{(A,0)}/Q_{(B,0)} = Q_{(A)} \cdot Q_{(B,0)}/Q_{(B)} \cdot Q_{(A,0)}$$

$$S_{(A/B)} = R_{(A)}/R_{(B)}$$

Бөлу дәрежесінің $D_A \cdot D_B$ шамасына тәуелділігі

D_A	D_B	$K_{A/B}$	$R_A, \%$	$R_B, \%$
$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$	100	≈ 99
$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^4$	≈ 99	≈ 1
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^4$	1	0

Бөлу және концентрлеу әдістерінің жіктелуі

Үдерістер табиғаты бойынша:

- **Химиялық** (тұну және қоса тұну, экстракция, хроматография, электрхимиялық)
- **Физикалық** (сүзу, буландыру, центрифугирлеу, диализ, мұздатып қатыру, кристалдандыру, диффузия, электрфорез).

Фазалар табиғаты бойынша:

Қ–С – тұну және қоса тұну, сорбция, электролиз, хроматография, сүзу, мұздатып қатыру, флотация, кристалдандыру, центрифугирлеу.

Қ–Газ – сублимация, конденсация.

С–С – экстракция, таралып бөлгіш хроматография, сынап электродындағы электролиз.

С–Газ – буландыру.

Тұну және қоса тұну әдістерімен бөлу

Сандық сипаттамалары

Компоненттің тұнба мен ерітінді арасында таралу коэффициенті :

$$D(M) = C(\tau)/C(\text{ер.}) = (C(M,0) - [M]) / [M]$$

$$D(M) = (C(M,0)[A] - K_s) / K_s$$

(бәсекелес реакциялар болмағанда)

Бөлу коэффициенті

M1 және M2, бір тұндырғыш A-мен тұнба түзушілер.

$$K(M1)/M(2) = D(M1)/D(M2)$$

$$K(M1)/M(2) = D(M1)/D(M2) =$$

$$(C(M1,0) \cdot C(A) - K_s^y(M1A) K_s^y(M2A)) / (C(M2,0) \cdot C(A) - K_s^y(M2A) K_s^y(M1A))$$

Егер $C(M1,0) \approx C(M2,0)$, онда $C(M1,0) \cdot C(A) \gg K_s^y(M1A)$ болғандықтан:

$$K(M1/M2) = K_s^y(M2A) / K_s^y(M1A)$$

$K_t \gg 1$ -қажетті, бірақ жеткіліксіз шарт,

$D(M1) \cdot D(M2) \approx 1$ шарты да орындалуы қажет.

Тұндырып бөлу тәсілдері

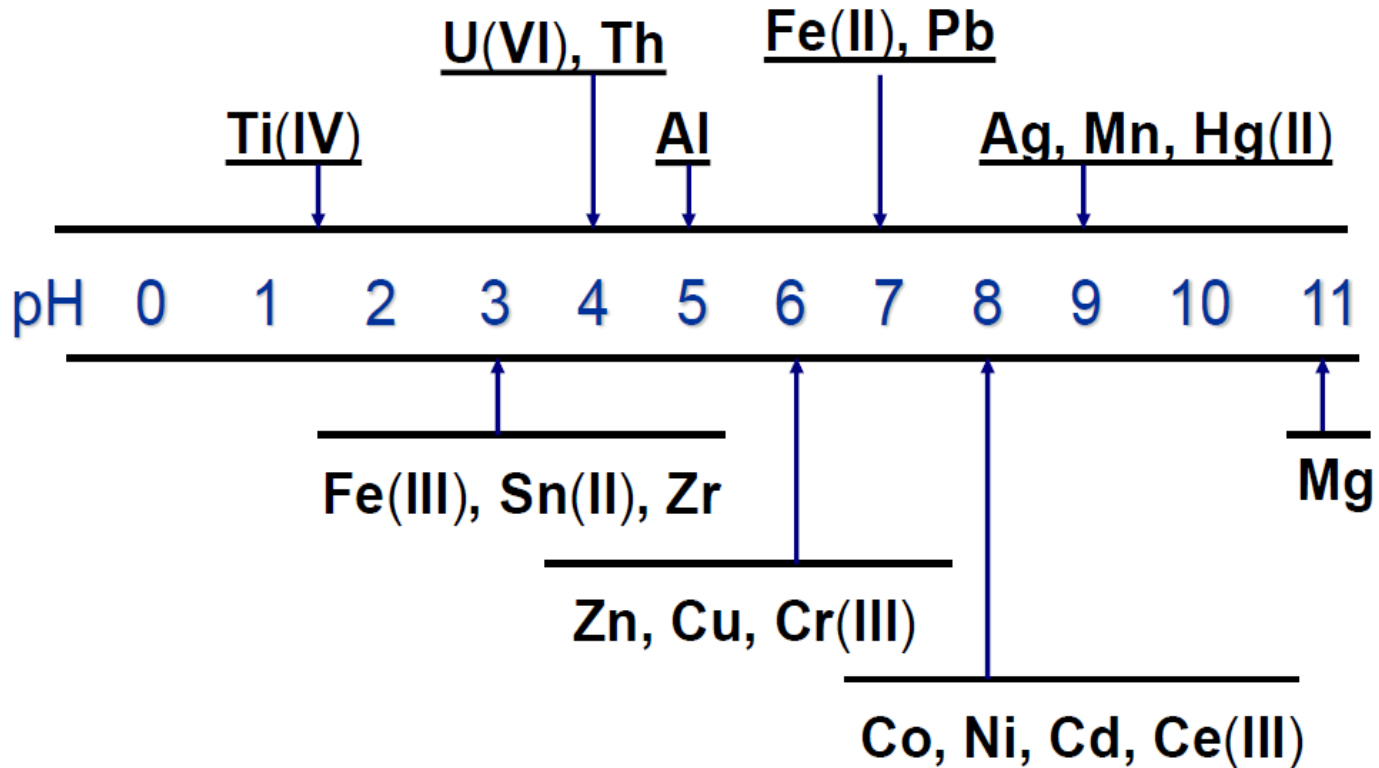
Бейорганикалық тұндырғыштарды қолдану:

*хлоридтер, карбонаттар, фосфаттар, сульфаттар, сульфидтер,
гидроксидтер, буферлі қоспалар*

ерітінді { Cu, Zn, Ni, Co, Fe(III), Cr(III), Al(III) } ++ { NH₃+
NH₄Cl } → **тұнба Fe(III), Cr(III), Al(III)**

CH₃COOH+CH₃COONa → **тұнба Fe(III), Al(III), Cr(III)** (2- зарядты
иондардан бөлу)

Гидроксидтерді бөлу



Органикалық тұндырғыштарды қолдану:

8-Гидроксихинолин – Al – СЖЭ

Купферон – Fe, Cu, Ti

Антранил қышқылы – Zn

Фениларсон қышқылы – Zr, Hf, Nb, Ta, Sn

Диметилглиоксим - Ni (аммиакта), Pd (қышқыл еріт.)

1-Нитрозо-2-нафтол – Co

Органикалық тұндырғыштардың басымдылықтары :

- бөліп шығару талғамдылығы жоғары;
- аз мөлшерлерді бөліп алу мүмкін;
- артық мөлшерлерді кетіру оңай;
- тұнбаны ерітіндіден бөліп алу жеңіл;
- кристалды тұнбалар біршама таза.

Тұндыру концентрлеу әдісі ретінде сирек қолданылады, өйткені

- *матрицаны талғамды түрде тұндыру қиын – микрокомпоненттер бірге ілеседі;*
- *микрокомпонентті талғамды тұндыру қиын – масса аз болғандықтан, жиі коллоидты жүйелер түзіледі.*

Қоса тұну – концентрлеу тәсілі ретінде:

- әдейі бөгде заттар еңгізіледі;
- матрица компонентінің бір бөлігінің тұнуы.

Мысал: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – те қоспалар → а) Fe(III) еңгізіледі – $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
б) CaC_2O_4 тұндырылады.

Микрокомпонентті ілестіретін фаза – коллектор

Коллекторға қойылатын талаптар:

- толық қоса тұну;
- микрокомпоненттердің қоса тұну талғамдылығының қажеттілігі;
- тұнбаны ерітіндіден бөліп алу жеңілдігі;
- әрмен қарай анықтау ыңғайлығы.

Бейорганикалық коллекторлар

$\text{MnO}(\text{OH})_2$ – Sn, Sb, Bi, Te(III)

S элемент. – Au, Hg, Pd, Pt

Топтық коллекторлар – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\{\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2\}$.

Органикалық коллекторлар

Басымдылықтары:

- жағу арқылы оңай кетіріледі;
- органикалық еріткіштерде жеңіл ериді;
- үрдістің жоғары талғамдылығы;
- бөліп шығарудың жоғары дәрежесі.

Мысалдар:

Дифениламин – асыл металдар;

Фенолфталеин – Hf, Zr оксихинолинаттары.

Экстракция

- заттың екі өзара араласпайтын еріткіштер арасында *таралу үдерісі*, және соған сәйкес осындай таралуға негізделген заттарды *бөліп шығару және бөлу әдісі*.

Әдетте — су –органикалық еріткіш. Тұздардың не металдардың балқымасы, араласпайтын 2 органикалық еріткіштер болуы да мүмкін.

Экстракция терминдері

Экстрагент – су фазасында еріген компонентті органикалық фазаға көшіруге мүмкіндік беретін органикалық фазадағы белсенді қосылыс.

Экстракт – құрамында су фазасынан бөліп алынған компонент (зат) бар органикалық фаза.

Сұйылтқыш – органикалық фазаға экстрагенттің экстракциялық не физикалық қасиеттерін (тұтқырлығы, тығыздығы және т.б.) жақсарту үшін еңгізілетін инертті органикалық еріткіш.

Реэкстракция – органикалық фазаға экстрагирленген затты қайтадан басқа су фазасына бөліп шығару үдерісі.

Экстракциялану шарттары

- *Компоненттің түзілетін қосылысының органикалық еріткіштегі ерігіштігінің сумен салыстырғанда жоғары болуы.*
- *Экстрагирленетін қосылыстың зарядының болмауы.*
- * *Экстрагирленетін қосылыстағы ион зарядының төмен болуы.*
- * *Экстрагирленетін қосылыста гидрофильді топтардың болмауы.*
- * *Экстрагирленетін қосылыстың орг.фазада жақсы сольваттануы.*
- *Экстрагирленетін қосылыс молекуласының сәйкес мөлшері.*
- *Экстрагирленетін қосылыстың (комплектің) жоғары тұрақтылығы.*

Экстракцияның негізгі заңдары және сандық сипаттамалары

Таралу заңы (Нернст заңы):

Тұрақты температура мен қысымда заттардың өзара араласпайтын 2 фазадағы тепе-теңдік концентрацияларының қатынасы тұрақты шама, ол заттың жалпы концентрациясына тәуелсіз.

(Заң сұйытылған ерітінділерде орындалады).

Таралу константасы (K_D).

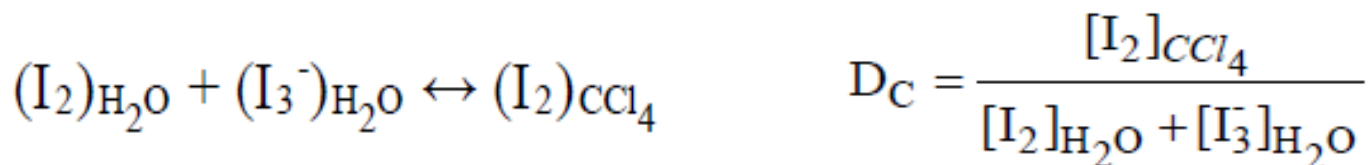
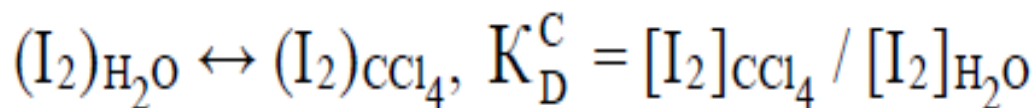
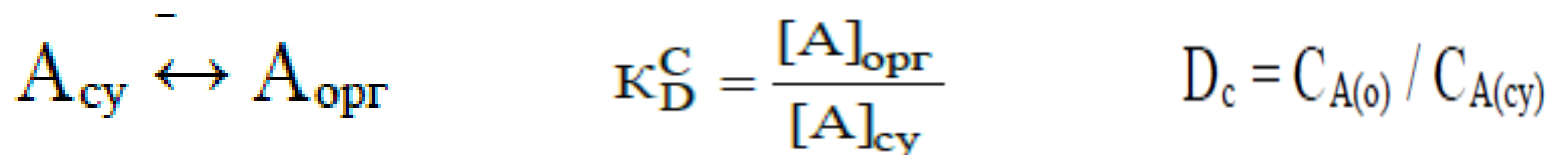
$$K_D = a(A, \text{орг}) / a(A, \text{с}) = [A](\text{орг}) / [A](\text{с}) = \text{const}$$

Хелаттарды экстракциялағанда K_D мына түрде болады:

$$K_D = [MAm]_{\text{орг}} / [MAm]_{\text{с}}$$

Таралу коэффициенті

$$D = C(A)_{\text{орг}} / C(A)_{\text{с}}$$



$$R = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(\text{cy})} + Q_{(o)}} \quad R, \% = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(\text{cy})} + Q_{(o)}} \cdot 100 \quad Q_{(o)} = C_{A(o)} \cdot V_{(o)}; \quad Q_{(\text{cy})} = C_{A(\text{cy})} \cdot V_{(\text{cy})}$$

$$R, \% = \frac{C_{A(o)} \cdot V_o}{C_{A(\text{cy})} \cdot V_{\text{cy}} + C_{A(o)} \cdot V_o} \cdot 100 \quad R, \% = \frac{D_C \cdot 100}{D_c + \frac{V_{\text{cy}}}{V_o}}$$

Егер $V_{\text{cy}} = V_o$ болса, онда $R, \% = \frac{D \cdot 100}{D + 1}$

Егер зат сулы және органикалық фазаларда бірдей формаларда жүрсе, онда $D = K_D$

Бөліп шығару дәрежесі:

$$R, \% = Q_{A(\text{орг})} / (Q_{A(\text{cy})} + Q_{A(\text{орг})}) \cdot 100$$

$$R, \% = C_{A(\text{орг})} \cdot V_{\text{орг}} / (C_{A(\text{cy})} \cdot V_{\text{cy}} + C_{A(\text{орг})} \cdot V_{\text{орг}}) \cdot 100$$

$$R, \% = 100 \cdot D / (D + V_{\text{cy}} / V_{\text{орг}}) .$$

Бөлу коэффициенті: $K_{A/B} = D_A / D_B$

Концентрлеу коэффициенті: $S_{A/B} = R_A / R_B$

Экстракция үрдісі

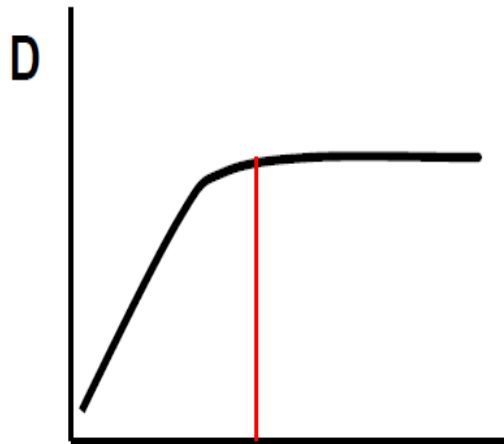


Экстракция константасы

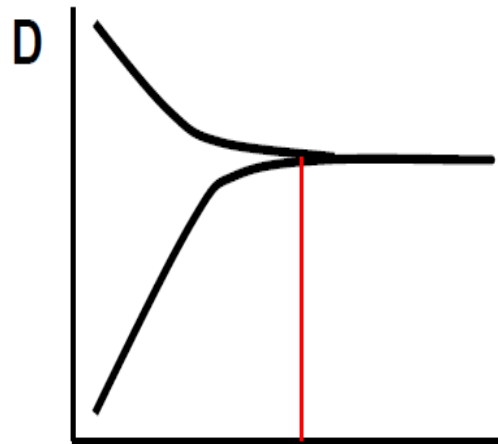
$$K_{ex} = [MX_mL_n]_{(O)} / [M^{m+}]_{(\text{cy})} [X^{-}]^m_{(\text{cy})} [L]^n_{(O)} .$$

Экстракция жылдамдығына әсер етеді:

- химиялық реакциялардың жылдамдығы;
- әр фазаның ішінде және фазалар бөліну шекарасы арқылы масса тасымалдау жылдамдығы.



Уақыт



Уақыт

Экстракциялық үдерістердің жіктелуі

* Экстрагирленгетін қосылыстардың табиғаты бойынша:

- * иондалмаған қосылыстар;
- * иондық ассоциаттар.

* Қолданылатын экстрагенттің түріне байланысты:

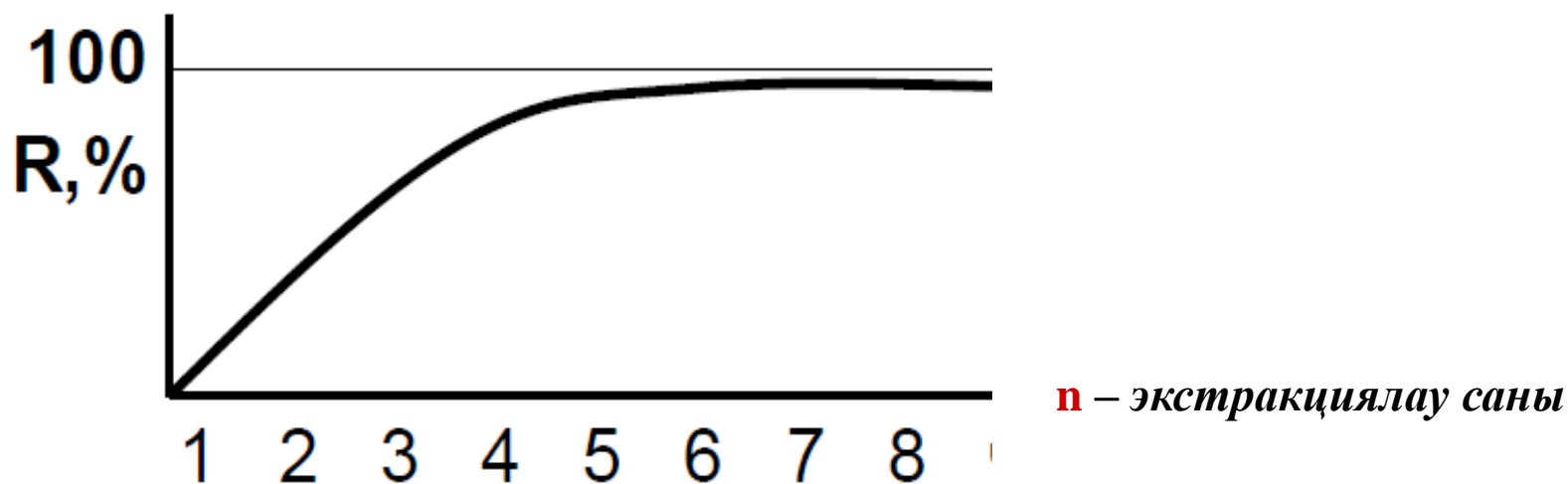
экстракция:

- * қышқылдық (катионалмастырғыш);
- * негіздік (анионалмастырғыш);
- * бейтарап («координациялық») экстрагенттермен

Экстракцияны жүзеге асыру тәсілдері

1. *Периодты (үздікті) экстракция*

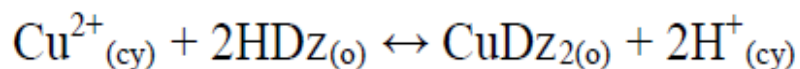
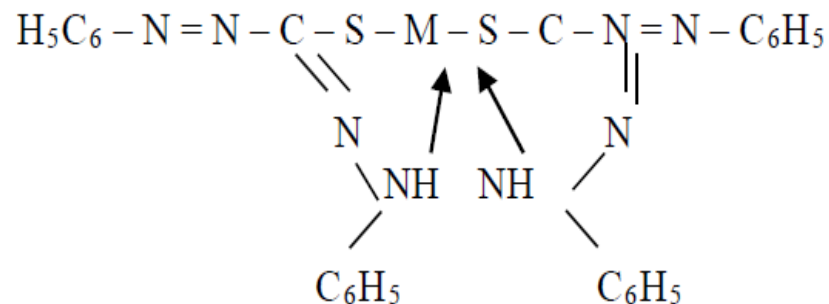
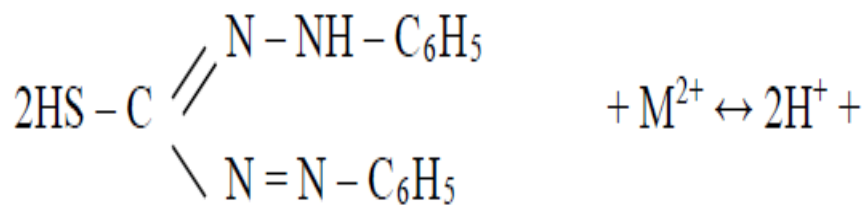
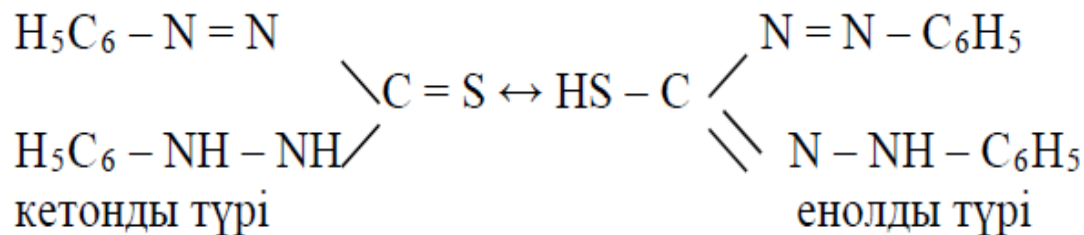
$$R, \% = 100 \cdot [1 - 1 / (D \cdot (V_0 / V_{cy}) + 1)^n]$$



2. *Үздіксіз экстракция*

3. *Қарсы ағынды экстракция* (көпсатылы фракциялау)

Металл катиондарын дитизонатты комплекстер түрінде экстракциялап бөлу



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuDZ}_{2(\text{o})}] \cdot [\text{H}^+_{\text{cy}}]^2}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}] \cdot [\text{HDZ}_{\text{o}}]^2} = 10^{10}$$

$$[\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}] = \frac{[\text{CuDZ}_{2(\text{o})}] \cdot [\text{H}^+_{\text{cy}}]^2}{K_{\text{ex}} \cdot [\text{HDZ}_{\text{o}}]^2}$$

$$R, \% = \frac{V_{\text{o}} \cdot [\text{CuDZ}_{2(\text{o})}] \cdot 100}{V_{\text{o}} \cdot [\text{CuDZ}_{2(\text{o})}] + V_{\text{cy}} \cdot [\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}]}$$

$$V_0/V_{cy} = 1/10$$

$$R, \% = \frac{(1/10) \cdot [CuZ_{2(o)}] \cdot 100}{(1/10) \cdot [CuDz_{2(o)}] + \frac{[CuDz_{2(o)}] \cdot [H_{cy}^+]^2}{K_{ex} \cdot [HDz_{(o)}]^2}} = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + [H_{cy}^+]^2 / K_{ex} \cdot [HDz_{(o)}]^2}$$

Мыс.: Егер $[HDz]_{орг.} = 10^{-3}$ моль/л,
ал $pH=1$ ($[H^+] = 10^{-1}$ моль/л) болса:

$$R, \% = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + \frac{(10^{-1})^2}{10^{10} \cdot (10^{-3})^2}} = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + 10^{-6}} = 100\% \quad (\text{теориялық})$$

Бұл жағдайда $R(ZnDz_2) = 0.1\%$ ($K_{ex} = 10^2$).

*Металл дитизонатты комплекстерінің максимальды
экстракциялануына сәйкес рН мәндері*

MeDz ₂	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
рН	0÷1	1÷2	3÷4	5÷6	7÷8	9÷10	12÷13

Металл дитизонаттарының экстракциялық қисықтары (R, % - рН)

