Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
Хімічний факультет
Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій

І. П. Антал, Я. Р. Базель, Ж. О. Кормош

Методи розділення та концентрування речовин в аналізі

Навчальний посібник

Луцьк – 2015

УДК 543.2 (075)
ББК 24.46я73
А 72

Рекомендовано вченою радою
Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(протокол № 9 від 26 березня 2015 р.)

Рецензенти:

Бакланов О. М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри охорони праці та інженерної педагогіки Української інженерно-педагогічної академії (м. Харків);

Семенишин Д. І. – доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної хімії Національного університету «Львівська політехніка»;

Сухарев С. М. – доктор хімічних наук, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет».

Антал І. П.

А 72 **Методи** розділення та концентрування речовин в аналізі : навч. посіб. / Ірина Петрівна Антал, Ярослав Рудольфович Базель, Жолт Олександрович Кормош. – Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2015. – 300 с.

ISBN 978-966-600-690-8

Відповідно до навчальної програми курсу «Методи розділення та концентрування речовин в аналізі» викладено теоретичні основи методів розділення та концентрування, основні закони, кількісні характеристики, різні класифікації, а також широкий спектр методів розділення та концентрування речовин. Описано фізико-хімічні основи осадження, електроосадження, дистиляції, сорбційних й інших методів та їх застосування в аналітичній практиці. Значну увагу приділено методу екстракції, зокрема сучасним методам вилучення речовин із матриці – твердофазної мікроекстракції, надкритичної флюїдної екстракції, екстракції в мікрохвильовому полі та ін. Наведено типові задачі та питання для самопідготовки студентів.

Для студентів спеціальності «Хімія» напряму підготовки 7.040101 та 8.040101, аспірантів і викладачів хімічних спеціальностей, працівників науково-дослідних і заводських хімічних лабораторій.

УДК 543.2 (075)
ББК 24.46я73

© Антал І. П., Базель Я. Р.,
Кормош Ж. О., 2015
© Гончарова В. О. (обкладинка), 2015
© Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки, 2015

ISBN 978-966-600-690-8

Зміст

Передмова 9

РОЗДІЛ 1. Теоретичні основи методів розділення і концентрування в аналізі 11
1.1. Загальна характеристика методів розділення і концентрування 11
1.2. Кількісні характеристики концентрування 14
1.3. Класифікація методів розділення і концентрування 15

РОЗДІЛ 2. Екстракційні методи аналізу 19
2.1. Основні закони й кількісні характеристики 21
2.1.1. Константа розподілу 21
2.1.2. Коефіцієнт розподілу 25
2.1.3. Коефіцієнт розділення 30
2.1.4. Фактор збагачення 30
2.1.5. Ступінь вилучення 31
2.1.6. Константа екстракції 32
2.2. Основні етапи екстракції 34
2.2.1. Механізм екстракції 35
2.2.2. Швидкість екстракції 38
2.2.3. Режими екстракції 40
2.3. Класифікація екстракційних систем 41
2.3.1. Класифікація екстракційних систем за типом екстрагента, який використовують 41
2.3.2. Класифікація екстракційних систем за типом сполуки, яку екстрагують 45
2.3.3. Координаційно-несольватовані нейтральні сполуки 46
2.3.4. Внутрішньокомплексні сполуки 47
2.3.5. Координаційно-сольватовані нейтральні комплекси 50
2.3.6. Координаційно-несольватовані іонні асоціати 50
2.3.7. Комплексні кислоти 52
2.4. Вплив різних факторів на екстракційну рівновагу 54
2.4.1. Вплив температури 54
2.4.2. Кінетика екстракції 54
2.4.3. Висолювання та всолювання при екстракції 55

2.4.4. Природа розчинника 55
2.4.4.1. Розчинна здатність 57
2.4.4.2. Діелектрична проникність, параметр розчинності Гільдербранда, міжфазовий поверхневий натяг, донорне число 59
2.4.4.3. Метод кореляційних рівнянь Гаммета 61
2.4.4.4. Вимоги до органічних розчинників 62
2.5. Гомогенна рідинна екстракція 62
2.6. Рідинна екстракція під тиском (прискорена рідинна екстракція) 63
2.7. Екстракція за допомогою мікрохвиль 63
2.8. Ультразвукова пришвидшена екстракція 64
2.9. Центробіжна екстракція 65
2.10. Електроімпульсний спосіб інтенсифікації екстракції 65
2.11. Екстракція як метод виділення біологічно-активних речовин із рослин 66
2.12. Екстракція за Сокслетом й автоматизована екстракція за Сокслетом 67
2.13. Надкритична рідинна (флюїдна) екстракція 68
2.14. Субкритична екстракція водою 71
2.15. Екстракція в точці помутніння 72
2.16. Міцелярна екстракція 72
2.17. Твердофазна екстракція 73
2.17.1. Характеристики «проскоку» та «сорбційної ємності» у ТФЕ 76
2.17.2. Основні принципи вибору патрона 78
2.17.3. Адсорбенти для твердофазної екстракції й адсорбційної чистки 82
2.17.4. Концентрування та очистка неполярних сполук 88
2.17.5. Концентрування та очистка полярних сполук 89
2.17.6. Концентрування й очищення іоногенних сполук 90
2.17.7. Концентрування неорганічних сполук 93
2.18. Метод рідинної мікстроекстракції 93
2.18.1. Крапельна мікроекстракція 95
2.18.1.1. Мікроекстракція методом однієї краплі 95
2.18.1.2. Парофазна крапельна мікроекстракція 96
2.18.1.3. Трифазна екстракція 97
2.18.1.4. Екстракція із краплі в краплю 97
2.18.1.5. Проточна екстракція 98
2.18.1.6. Дисперсійна рідинна мікроекстракція 99

2.18.2. Мембранна мікроекстракція 100
2.18.2.1. Дво- та трифазна мембранна екстракція 100
2.18.2.2. Парофазна мембранна екстракція 101
2.18.2.3. Екстракція в мембрану, яка обертається 102
2.18.2.4. Мембранна екстракція з краплі в краплю 103
2.19. Фактори, які впливають на мікроекстракційне концентрування 103
2.20. Твердофазна мікроекстракція 108
2.21. Фракціонування сполук методом ексклюзійної твердофазної екстракції 110
2.22. Порівняння твердофазної мікроекстракції та рідинної мікроекстракції 110
2.23. Газова екстракція 111
2.24. Спрей-екстракція 112

РОЗДІЛ 3. Розділення речовин методом осадження і співосадження 113
3.1. Осадження 113
3.2. Загальна характеристика 115
3.3. Вплив величини pH на розділення елементів 117
3.4. Осадження матриці 119
3.5. Осадження мікроелементів 120
3.6. Співосадження 120
3.7. Адсорбція 122
3.7.1. Види адсорбційних процесів 123
3.7.2. Типи колекторів та їх характеристика 125
3.8. Оклюзія 129
3.9. Ізоморфізм 130
3.10. Зменшення співосадження 134
3.11. Утворення хімічних зв’язків 134
3.12. Післяосадження 135
3.13. Приклади застосування методу співосадження під час аналізу природних вод 135
3.14. Умови утворення твердої фази в розчині 137
3.15. Центрифугування 141
3.16. Колоїдні системи 142
3.17. Коагуляція 144
3.18. Пептизація 144
3.19. Седиментація 146

РОЗДІЛ 4. Розділення речовин методом електроосадження 147
4.1. Електрогравіметрія 147
4.2. Кулонометрія 152
4.2.1. Електроліз при контролюючому потенціалі 153
4.2.2. Електроліз при контролюючій силі струму 154
4.3. Інверсійна вольтамперометрія 158
4.4. Внутрішній електроліз 162
4.4.1. Термодинаміка протікання процесу цементації 163
4.4.2. Механізм і кінетика цементації 165
4.4.3. Швидкість цементації 166
4.4.4. Способи та апаратура проведення цементації 168
4.4.5. Цементація на амальгамах 169

РОЗДІЛ 5. Сорбційні методи 171
5.1. Сорбція, абсорбція, адсорбція, капілярна конденсація, іонний обмін 172
5.2. Основні типи сорбентів 179
5.2.1. Активоване вугілля 180
5.2.2. Карбонові сорбенти 183
5.2.3. Пористі полімерні сорбенти 186
5.2.4. Колонкові сорбенти 187
5.2.5. Силікагель 188
5.2.6. Молекулярні сита 189
5.2.7. Оксид алюмінію 190
5.2.8. Целюлоза 190
5.2.9. Пінополіуретани 192
5.2.10. Волокнисті матеріали 194
5.2.11. Кремнеземи та ксерогелі 194
5.2.12. Органічні іоніти, їх класифікація і властивості 196
5.2.12.1. Природа матриці іонітів 199
5.2.12.2. Шляхи підвищення селективності розділення іонів за допомогою органічних іонітів 201
5.2.13. Неорганічні іонообмінники та їх основні типи 201
5.2.14. Комплексоутворюючі сорбенти 205
5.2.15. Переваги та недоліки органічних та неорганічних іонообмінників 207
5.2.16. Підготовка іонообмінників до роботи 208

5.3. Способи іммобілізації реагентів на твердій матриці 208
5.3.1. Фізична іммобілізація 209
5.3.2. Хімічна іммобілізація 212
5.4. Іонообмінні рівноваги 218
5.4.1. Термодинамічна константа рівноваги 220
5.4.2. Концентраційна константа рівноваги 221
5.4.3. Селективність 221
5.4.4. Фактор розділення 223
5.4.5. Концентраційний коефіцієнт розподілу 223
5.4.6. Ступінь вилучення 223
5.5. Визначення фізико-хімічних характеристик іонообмінників 224
5.5.1. Повна обмінна ємність 225
5.5.2. Статистична обмінна ємність 226
5.5.3. Динамічна обмінна ємність 228
5.5.4. Повна динамічна обмінна ємність 229

РОЗДІЛ 6. Концентрування методом випаровування і відгонки. Дистиляційні методи 232
6.1. Відгонка після хімічних перетворень 232
6.1.1. Відгонка з розчину 235
6.1.2. Відгонка із твердої фази 237
6.1.3. Високотемпературна відгонка 238
6.2. Мінералізація органічних об’єктів 239
6.2.2. Суха мінералізація 239
6.2.3. Мокре озолення 240
6.3. Дистиляційні методи 241
6.3.2. Проста відгонка (випаровування) 246
6.3.3. Ректифікація 248
6.3.4. Молекулярна дистиляція 252
6.4. Випаровування з твердого тіла (сублімація) 253

РОЗДІЛ 7. Мембранні методи та методи внутрішньофазового розділення 254
7.1. Мембранні методи розділення 254
7.1.1. Дифузійні методи розділення 257
7.1.1.1. Діаліз 260

7.1.1.2. Випаровування крізь мембрану 264
7.1.1.3. Газодифузійне розділення 264
7.1.2. Електродифузійні методи розділення 265
7.1.2.1. Електродіаліз 265
7.1.2.2. Доннанівський діаліз 267
7.1.2.3. Електроосмос 268
7.1.2.4. Електрофільтрація 271
7.2. Баромембранні методи 271
7.2.1. Методи внутрішньофазового розділення 278

Питання для самоконтролю, задачі 279

Список рекомендованої літератури 297

Передмова

Методи відділення, розділення, очистки та концентрування речовин широко використовують в хімічній та ядерній технології, гідрометалургії, нафтопереробці, інших галузях виробництва. Сучасну аналітичну хімію теж важко собі уявити без методів розділення та концентрування речовин. Незважаючи на те, що ці методи, власне, допоміжні в аналітичній хімії, розв'язати сучасні аналітичні завдання ідентифікації, виявлення чи визначення речовин без поєднання з їх попереднім розділенням чи концентруванням практично неможливо. Саме тому курс «Методи розділення та концентрування речовин в аналізі» вважають базовим для спеціальності «Аналітична хімія» і включений до навчальних програм більшості хімічних факультетів університетів України. Викладання цього курсу спрямоване на *засвоєння* теоретичних основ методів, які ґрунтуються на кількісному вилученні, концентруванні, розділенні й очистці речовин та *закріплення* у студентів відповідних навичок експериментальної роботи.

Методи розділення та концентрування поділяють на фізичні та хімічні, найбільш поширені − хроматографія, екстракція, сорбція. Застосовують також інші способи розділення та концентрування, зокрема методи осадження та співосадження, відгонки, дистиляції, сублімації, електроосадження тощо. На основі поєднання операцій розділення, концентрування й визначення речовин утворилися гібридні методи, які вже декілька десятиліть достатньо інтенсивно розвивають та використовують. Застосовуючи їх, удається знизити межу виявлення речовин, підвищити селективність методів, суттєво розширити межі їх застосування.

У навчальному посібнику «Методи розділення та концентрування речовин в аналізі» викладено теоретичні основи методів розділення та концентрування, основні закони, кількісні характеристики, класифікації систем. Також у конспекті лекцій описано особливості розділення і концентрування речовин методами осадження та співосадження, сорбійними й електрохімічними техніками, методами випаровування, відгонки та ін. Ураховуючи те, що хроматографічні методи займають окреме місце й зазвичай викладають у вищих навчальних закладах окремим курсом, у цьому конспекті лекцій їх не розглядаємо. Однак особливу увагу приділено сучасним екстракційним ме-

тодам – твердофазної мікроекстракції, надкритичної флюїдної екстракції, екстракції в мікрохвильовому полі та ін. Варто відзначити, що арсенал методів розділення та концентрування речовин практично невичерпний: з'являються нові варіанти чи техніки, розширюється та вдосконалюються відомі методи, передусім у контексті їх мініатюризації й автоматизації.

Ці підходи не включені до відомих посібників і вітчизняних (Т. Я. Врублевська, 2002), і зарубіжних (Ю. А. Золотов, 1982, Н. М. Кузьмин, 1988, Л. Н. Москвин, 1991) авторів. Тому вважаємо, що цей конспект лекцій допоможе студентам й аспірантам розширити уявлення про сучасні методи розділення та концентрування речовин. Він передусім орієнтований на студентів старших курсів й аспірантів. Однак може бути корисним і для науковців, а також хіміків, які працюють у науково-дослідних чи аналітичних лабораторіях різного профілю.

Розділ 1. Теоретичні основи методів розділення і концентрування в аналізі

1.1. Загальна характеристика методів розділення і концентрування

Сучасні методи хімічного аналізу об'єднують у собі декілька важливих етапів, які скеровані на виділення, ідентифікацію та кількісне визначення речовин. Підготовка проби для аналізу вкрай важлива, оскільки не завжди вибраний метод забезпечує достовірність результатів у присутності супутніх речовин (іонів). Усунення цього впливу здійснюється, зазвичай, розділенням або маскуванням.

Розділення (або концентрування) речовин застосовують у разі, коли: аналізована проба має компоненти, що заважають кількісному визначенню; концентрація визначуваної речовини нижча за межу виявлення; аналізована проба характеризується високою токсичністю або радіоактивна.

Маскування (або переведення заважаючих речовин у форму, яка не викликає побічного впливу), проводять безпосередньо в системі, яку аналізують, і залишають у ній іони, що заважають.

Для характеристики процесів розділення та концентрування користуються термінами: *розділення*, *концентрування* (абсолютне та відносне, індивідуальне та групове), *відокремлення*.

Розділення (β) – це будь-який процес або операція, у результаті яких із вихідної суміші речовин отримують кілька фракцій її компонентів в індивідуальному стані або у вигляді суміші з новим якісним і кількісним складом.

Розділення речовин (рис. 1) можна виразити рівнянням:

$$\beta = \frac{K_{D_A}}{K_{D_B}}, \qquad (1)$$

де K_D – константа розподілу. Якщо β = 1, то екстракційне розділення речовин А і В неможливе. Для кількісного розділення потрібно, щоб $\beta \geq 10^4$ ($P_A > 1$; $P_B < 1$). Проте таке співвідношення K_{D_A} та K_{D_B} трапляється рідко.

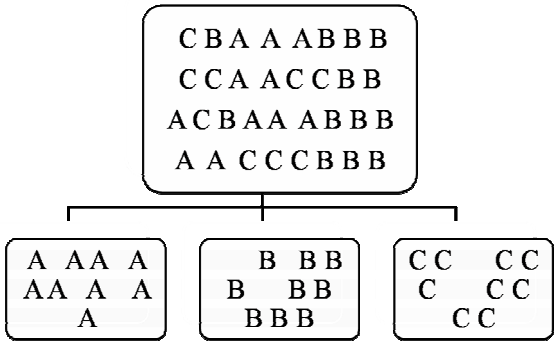


Рис. 1. **Розділення речовин**

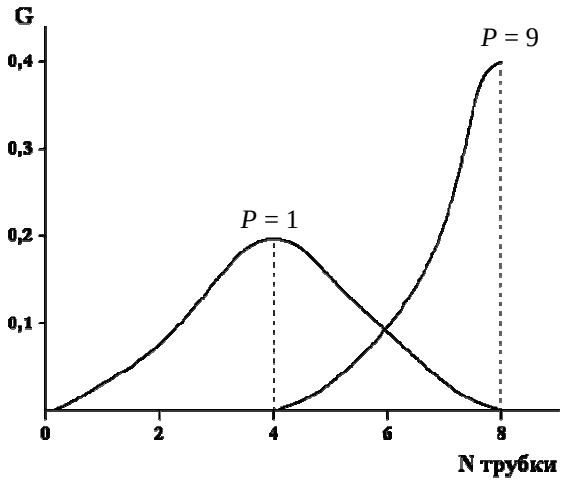


Рис. 2. **Розподіл речовин після 8 переносів при *P* = 1 та *P* = 9**

Для розділення речовин із подібними властивостями ($\beta \rightarrow 1$) можна застосувати протитечійну розподільну екстракцію. Якщо число необхідних маніпуляцій велике ($n = 5$), використовують екстрактор *Крейга*.

Він складається з багатьох з'єднаних між собою скляних трубок (інколи декілька сотень), закріплених на жорсткій рамі так, щоб уся серія одночасно могла переміщатись. На рис. 2 графічно проілюстровано розподіл речовин після восьми переносів при $P = 1$ та $P = 9$ (початкова кількість речовини прийнята за одиницю). Видно, що після декількох переносів у перших трубках залишається речовина з малою константою розподілу, а в останніх – з великою константою розподілу. Більш зручний спосіб, який передбачає зміну умов екстракції.

Найважливіші фактори, які впливають на розділення:

- добір екстракційного реагенту. Дуже цікаві в цьому аспекті краун-ефіри – речовини складної будови, що містять велику кількість різних атомів (серед яких донорно-активні N, S, O), розміщені у вигляді своєрідної корони. У середині утворюється пустота, куди може вклинитися лише іон певної будови, розміру, заряду;
- добір оптимального екстрагента;
- добір кислотності середовища;
- зміна валентного стану елементів;
- використання кінетичних факторів;
- відділення при екстракції;
- маскування (досягається зв'язуванням іонів у стійкі комплекси з маскуючими агентам, які не екстрагуються). Деякі маскувальні речовини наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Маскувальні реагенти

Елемент	Ag^{+}	Al^{3+}	Ba^{2+}	Bi^{3+}	Pb^{2+}	W
Маскувальні агенти	NH_3, I^-, $S_2O_3^{2-}$	F^-, $C_2O_4^{2-}$, ЕДТА	ЕДТА, $C_4H_4O_6^{2-}$	ЕДТА, I^-, Тіосечовина	ЕДТА, I^-, CH_3COO^-	SCN^-, H_2O_2

Концентрування – це операція підвищення вмісту досліджуваної речовини або групи речовин відносно матриці або матричних компонентів. У першому випадку компоненти суміші відрізняються або не відрізняються за концентрацією один від одного, а в другому йдеться про розділення компонентів, концентрації яких різко відрізняються. Розрізняють абсолютне та відносне концентрування (рис. 3).

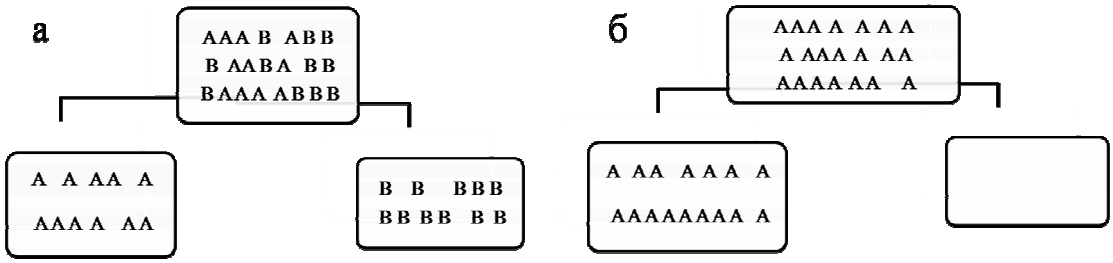


Рис. 3. **Відносне (а) й абсолютне (б) концентрування**

Абсолютне концентрування – це операція, у результаті якої мікрокомпоненти переходять із більшої кількості (маси чи об'єму) зразка в малу, при тім збільшується концентрація мікрокомпонентів. Прикладом може слугувати випаровування матриці під час аналізу вод, мінеральних кислот і органічних розчинників.

Відносне концентрування – процедура, у процесі якої збільшується співвідношення між мікрокомпонентом і головним макрокомпонентом, що заважає (крім розчинника). Головне завдання відносною концентрування – заміна матриці, яка з певних причин утруднює аналіз, на новий колектор або нову матрицю.

Індивідуальне концентрування – процес, під час якого зі зразка виділяється один мікроелемент або послідовно декілька мікроелементів. Воно зручне для одноелементних методів аналізу (фотометрія, флуориметрія, вольтамперометрія).

Групове концентрування дає змогу водночас виділяти декілька елементів. Його проводять перед багатоелементними методами визначення (іскровим мас-спектральним, емісійно-спектральним, рентгенофлуоресцентним).

Для екстракційного концентрування використовують періодичну екстракцію невеликими порціями екстрагента з декілька-кратним установленням рівноваги. Формулу, яка показує кількість потрібних екстракцій для виділення певної кількості речовини з певним значенням K_D і $r = \frac{V_в}{V_о}$, наведено в рівнянні

$$n = \frac{\lg(\frac{C_в}{[A_n]_в})}{\lg(1+\frac{K_D}{r})}. \qquad (2)$$

Більш зручний спосіб, що збільшує ефективність концентрування, − пошук нових екстракційних реагентів, висолювання та ін. Поширені реагентами для екстракційного концентрування: 8-оксихінолін, 8-меркаптохінолін, дитизон, дитіокарбамінати, піразолони, деякі основні барвники.

Для екстракційного концентрування в системах рідина−рідина використовують:

- періодичну екстракцію (речовина, що екстрагується, переходить із однієї фази в іншу в процесі простого струшування двох фаз);
- неперервну екстракцію (екстрагент неперервно протікає через аналізований розчин);
- протитечієву екстракцію;
- колонкову екстракційну хроматографію.

Відокремлення розуміють як процес, під час якого потрібні компоненти виділяють у самостійну фазу або частину фази.

1.2. Кількісні характеристики концентрування

Кожен метод концентрування має свої кількісні характеристики, проте деякі з них спільні, а саме: ступінь вилучення, коефіцієнт концентрування, коефіцієнт розділення.

Ступінь вилучення (R) – безрозмірна величина, що вказує, яка частка від абсолютної кількості (маси) мікроелемента перейшла в концентрат:

$$R = q_k / q_{np}, \quad \text{або у відсотках: } R, \% = q_k / q_{np} \cdot 100, \tag{3}$$

де q_k, q_{np} – абсолютні кількості мікрокомпонента в концентраті та пробі, відповідно. Цю величину знаходять експериментально під час аналізу стандартних або спеціально виготовлених зразків із відомим умістом мікрокомпонента. Такі експерименти проводять у строго контрольованих умовах, щоб уникнути втрат і забруднень; крім того, умови повинні повністю імітувати реальний процес концентрування.

Коефіцієнт концентрування (K) – величина, що показує, у скільки разів змінюється відношення абсолютних кількостей матриці та мікрокомпонента в концентраті порівняно із цим же відношенням у вихідній пробі:

$$\boxed{K = \frac{q_k / Q_k}{q_{np} / Q_{np}} = R \cdot Q_{np} / Q_k}, \tag{4}$$

де Q_k та Q_{np} – абсолютні кількості матриці в концентраті та пробі, відповідно. Оскільки $q_{np} << Q_{np}$ та $q_k << Q_k$ і якщо ступінь вилучення $R = 1$, рівняння (4) спрощується:

$$K = Q_{np} / Q_k \tag{5}$$

У разі високих ступенів абсолютного концентрування масу концентрату важко виміряти з потрібною точністю, і тоді концентрацію мікроелемента в пробі (C, %) обчислюють за рівнянням

$$\boxed{C, \% = \frac{q_k}{R \cdot Q_{np}} \cdot 100\ \%.} \tag{6}$$

Коефіцієнт розділення (S) – величина, обернена до коефіцієнта концентрування, яка виражається рівнянням

$$\boxed{S = \frac{1}{K} = \frac{Q_k / q_k}{Q_{np} / q_{np}}}. \tag{7}$$

1.3. Класифікація методів розділення і концентрування

Залежно від того, що покласти в основу класифікації, методи розділення та концентрування поділяють по-різному. Відомі такі класифікації:

Класифікація за *природою процесу розділення* виділяє дві групи методів:

- *хімічні та фізико-хімічні* (методи екстракції, сорбції, осадження та співосадження, часткове розділення матриці, флотація, відгонка після хімічних перетворень, пробірне топлення, електрохімічні методи, діаліз тощо);
- *фізичні методи* (випаровування, виморожування, кристалізація, фільтрація тощо).

Класифікація на основі *кількості та природи фаз,* які беруть участь у процесі. Таку класифікацію запропонував Е. Сендел, доповнив М. Семов, а згодом Ю. Золотов, узагальнивши їх, запропонував свою класифікацію (табл. 2).

Таблиця 2

Класифікація методів за фазовим станом системи в процесі концентрування і кінцевим станом концентрату

Фазовий стан системи в процесі концентрування	**Кінцевий фазовий стан концентрату**	**Метод концентрування**
рідина – рідина	тверде тіло	пробірне топлення, екстракція розплавом
	рідина	рідинна екстракція
рідина – тверде тіло	тверде тіло	осадження і співосадження, сорбція, часткове розчинення матриці, електроосадження, цементація, мокра мінералізація, відгонка з попереднім хімічним перетворенням, фільтрація, флотація, спрямована кристалізація
рідина – газ	рідина або газ	випаровування, мокра мінералізація
	рідина	сорбція
	рідина або тверде тіло, газ	відгонка з попереднім хімічним перетворенням
тверде тіло – газ	тверде тіло	суха мінералізація, фільтрація газів
	тверде тіло або газ	сублімація
	тверде тіло або рідина	сорбція
рідина	рідина	діаліз, електродіаліз, електродифузія, електроосмос, електрофорез
газ	газ	термодифузія
рідина – рідина – рідина	рідина	екстракція трифазна

Класифікацію методів розділення за розміром частинок і способи їх розділення наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Класифікація методів розділення за розміром частинок

Розмір частинок, *мкм*	**Сила**		
	механічний тиск	**осмотичний тиск**	**електричне поле**
10^{-4}–10^{-3}	Обернений осмос	Осмос, діаліз	Електродіаліз
10^{-3}–10^{-2}	Ультрафільтрування, обернений осмос		
10^{-2}–10^{-1}			
10^{-1}–1	Мікрофільтрування	–	–
1–10			
10–100	Фільтрування		
> 100			

Класифікація *Л. Москвіної та Л. Царициної,* згідно з якою методи розділення і концентрування за фазовою ознакою становлять чотири групи. У їх основу покладено такі фактори:

1. Утворення нової фази речовиною, яка виділяється (відокремлюється). Сюди належать: осадження, електроосадження, кристалізація, відгонка, дистиляція, сублімація, виморожування.

2. Різниця в розподілі речовин між фазами. Це екстракція, співосадження, зонне топлення, спрямована кристалізація, сорбція, деякі хроматографічні методи.

3. Різниця в масоперенесенні, що спостерігається при індукованому переході речовини з однієї фази в іншу через третю тверду фазу, яка їх розділяє (мембранні методи). Сюди належать: діаліз, випаровування через мембрану, газодифузійне розділення, електродіаліз, ультрафільтрування, осмос.

4. Механізм внутрішньофазового розділення. Цю групу методів об’єднує можливість розділення речовин завдяки різниці у властивостях їх іонів, атомів або молекул, що відбувається в межах однієї гомогенної системи при дії електричного, магнітного, гравітаційного, теплового полів або відцентрових сил. Цей випадок охоплює електрофоретичне, електроміграційие розділення іонів у розчинах завдяки різних швидкостей їх руху в електричному полі.

Отже, єдиної строгої класифікації методів розділення та концентрування не існує, хоч і згадані вище класифікації, по суті, чітко охоплюють усі відомі методи. Головна мета наведених класифікацій

методів розділення – дати можливість легко орієнтуватись у складному та різноманітному наборі методів розділення і концентрування речовин.

Поєднання методів розділення (концентрування) і визначення поділяють на дві групи: комбіновані та гібридні методи.

Комбіновані методи – довільне поєднання методів розділення (концентрування) з наступним визначенням. У цьому разі продукт розділення (концентрат) може бути проаналізований будь-яким методом, який підходить у вибраній ситуації. Тут немає строгого поєднання методів розділення з методами визначення.

*Гібридні методи – м*етоди, які ґрунтуються на тісному, гармонійному поєднанні методів розділення (у тому числі концентрування) з наступним визначенням, що перебувають у тісній, нерозривній комбінації. Сюди належать: екстракційно-фотометричне визначення елементів, екстракційно-кінетичні методи, газова хроматографія, ВЕРХ, хромато-мас-спектрометрія та ін.

Вибираючи метод концентрування, потрібно враховувати умови забезпечення чіткого розділення макро- та мікрокомпонентів. Важливе значення для правильного вибору методу концентрування має також наукове передбачення форми існування мікроелемента в досліджуваному зразку. Є ще один фактор, який слід брати до уваги під час вибору методу – взаємний вплив матриці та мікрокомпонентів у процесі переробки проби. Наприклад, екстракцію нерідко супроводжує співекстракція, осадження – співосадження, випаровування ускладнюється утворенням азеотропних сумішей.

Розділ 2. Екстракційні методи аналізу

Екстракція – метод виділення, розділення і концентрування речовин, що ґрунтується на розподілі розчиненої речовини між двома фазами, які не змішуються. Одна із цих фаз, зазвичай, водна, друга – органічна.

Екстракцію прийнято вважати відносно молодим методом, котрий як метод розділення і концентрування речовин почав розвиватися наприкінці XIX ст. Найбільший поштовх у розвитку методу екстракції був пов'язаний із розвитком у галузі ядерної технології, який відбувся в середині минулого століття. Роботи, пов'язані з екстракцією мікроелементів, проводили, звичайно, і раніше. Так, наприклад, бром був екстрагований ще 1985 р. У 60-ті рр. XIX ст. було запропоновано екстракцію роданідів металів. Цей метод застосовують і дотепер. У 20-х рр. XX ст. Фішер дослідив екстракцію комплексів металів із дитизоном і виявив залежність розподілу елементів від концентрації реагенту, металу та водневих іонів.

Велике значення для розвитку методу мали роботи Кольтгофа та Сендела, які 1941 р. вивели рівняння, що описує екстракцію хелатів, а Ірвінг і Уільямс пізніше розвивали цю теорію, що дало змогу вияснити механізми більшості екстракційних процесів. Неабиякий вклад у розвиток методу екстракції мали роботи О. Баудіма, А. Розе, Ф. Файгля, Х. Фішера, Н. Кольтгофа, Е. Сендела, І. Алімаріна, серед українських учених А. Бабка, А. Пилипенка, М. Комаря, І. П'ятницького, Ф. Горбенка, П. Кіша. На сьогодні екстракцією в аналітичній хімії в Україні займаються групи дослідників під керівництвом професорів В. Сухана, Б. Набиванця, М. Тананайко (Київ), В. Антоновича (Одеса), І. Шевчука (Донецьк), Й. Балога та Я. Базеля (Ужгород) та ін.

Екстракція – складний фізико-хімічний процес. Теорія екстракції перебуває на стику різних розділів хімії: хімічної термодинаміки, теорії розчинів, хімічної кінетики, органічної та координаційної хімії. Для опису екстракційних процесів потрібно також використовувати теорію масопереносу.

Сфери застосування екстракції швидко розширяються. На сьогодні екстракцію використовують не лише в аналітичній хімії, а й в органічній хімії, радіохімії, ядерній технології, технології кольорових, рідкісних металів, хімічній промисловості. Крім того, треба відзначити велике значення екстракції для препаративних, аналітичних і

наукових цілей, наприклад під час вивчення процесів комплексоутворення та стану речовин у розчинах.

Екстрагент – органічний розчинник, який містить або не містить інші компоненти і який екстрагує речовини з водної фази.

Екстракційний реагент – реагент, який утворює з екстраговановим компонентом комплекс або сіль, які здатні екстрагуватись.

Розбавлювач – інертний органічний розчинник, який використовують для покращення фізичних або екстракційних (селективність) властивостей екстрагента.

Екстракт – відділена органічна фаза, яка містить екстраговану з водної фази речовину.

Реекстракція – процес оберненого екстрагування речовини з екстракта у водну фазу.

Реекстрагент – розчин, який використовують для виділення речовини з екстракту.

Реекстракт – відділена фаза, яка містить речовину, екстраговану з екстракту в результаті реекстракції.

Промивка – процес виведення домішок із окремої фази, яка містить основну речовину (з екстракта або реекстракта).

Промивний розчин – водний або органічний розчин, який застосовують для промивки.

Умови екстракції речовин:

1. Для того, щоб іон металу або інші заряджені частинки перейшли в органічну фазу, потрібно нейтралізувати заряд. Іон металу можна зв'язати в незаряджений комплекс; комплекси, що мають заряд, можна екстрагувати у вигляді іонних асоціатів.

2. Екстракція можлива, якщо розчинність сполуки, яка екстрагується, вища в органічній фазі, ніж у водній; чим більша енергія сольватації та менша енергія гідратації, тим вищий ступінь вилучення.

3. Для того, щоб сполука була добре розчинна в органічному розчиннику, потрібно забезпечити її гідрофобність, тобто потрібно, щоб були, зазвичай, відсутні гідрофільні групи ($–SO_3H$, –COOH, –OH та ін.) і зовнішня органічна частина хелату повинна бути достатньо великою та могла блокувати гідрофільну частину молекули.

4. Зі збільшенням розміру молекули сполуки, що екстрагується, ступінь вилучення, зазвичай, збільшується, оскільки молекули великого розміру порушують структуру води.

5. Процесу екстракції сприяє «сольватація» молекулами екстрагента.

6. При екстракції іонних асоціатів важливі заряд і розмір іонів; екстракція погіршується зі збільшенням заряду та зменшенням розміру іонів. За інших рівних умов зазвичай краще екстрагуються однозарядні іони, гірше – двох- і особливо тризарядні.

7. За інших рівних умов більш стійкі комплекси екстрагуються краще.

Переваги методу екстракції:

- універсальність (можна розділяти й концентрувати більшість елементів та сполук при різних концентраціях);
- розділення, зазвичай, набагато ефективніше, ніж іншими методами;
- не потрібне дороге та складне обладнання;
- процес може бути автоматизований, із управлінням на віддалі;
- у комбінації з наступним методом визначення реалізуються дуже ефективні гібридні методи (екстракційно-фотометричні, екстракційно-атомноабсорційні та ін.).

2.1. Основні закони й кількісні характеристики

2.1.1. Константа розподілу

Розподіл речовини А в умовах рівноваги в системі, що складається з двох обмежено змішуваних рідких фаз, можна представити у вигляді:

$$A_{(в)} \Leftrightarrow A_{(о)}. \qquad (8)$$

Як гетерогенний процес екстракція підлягає класичному правилу фаз Гіббса:

$$P + V = C + 2, \qquad (9)$$

де P – кількість фаз; V – число ступенів свободи; C – число компонентів.

У разі екстракції розчинником мають справу, зазвичай, з двома розчинниками, які практично не змішуються, й однією розчиненою речовиною, яка розподіляється між ними, тобто $P = 2$ і $C = 3$. За постійних температур і тиску з цього правила витікає моноваріантність системи. Це означає: якщо задається концентрація речовини, яка є розчиненою у водній фазі, то її концентрація в іншій (органічній) фазі буде фіксованою. Отже, існує певне співвідношення між

концентрацією розчиненої речовини в одній фазі та її концентрацією в іншій.

Зміна енергії Гіббса для гетерогенної рівноваги описується рівнянням типу:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(в)}}. \qquad (10)$$

Оскільки в умовах рівноваги $\Delta G = 0$, тоді отримаємо:

$$\frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(в)}} = e^{-\Delta G^0 / RT} = K_D^0 \qquad (11)$$

Звідси випливає, що за постійних температур і тиску співвідношення активностей однієї й тієї ж форми розчиненої речовини в цих фазах – величина постійна (закон розподілу Нернста). Величина K_D^0 – *константа розподілу*. В реальних умовах, коли коефіцієнти активності, особливо в органічній фазі, відомі рідко, то використовують реальну константу розподілу:

$$\boxed{K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(в)}}}. \qquad (12)$$

Граничне значення K_D, знайдене при $I \to 0$, близьке до істинної константи розподілу. Якщо обидві фази – розчини, насичені відносно твердої фази, і сполука, яка екстрагується, існують у єдиній формі, то за рівноваги константа розділення дорівнює:

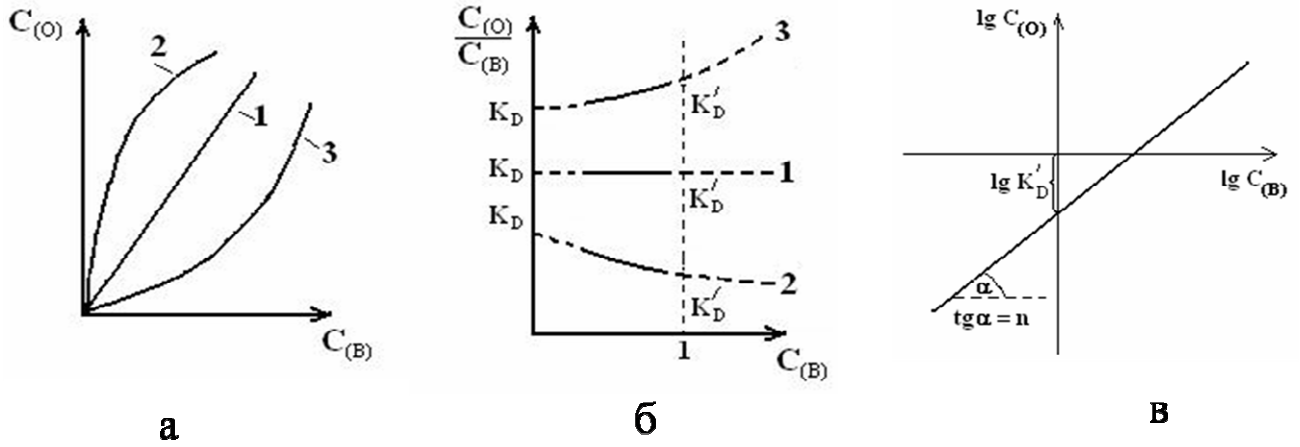
$$K_D = \frac{s_{(o)}}{s_{(в)}}, \qquad (13)$$

де $s_{(o)}$ та $s_{(в)}$ – розчинності речовини в органічній і водній фазах.

Значення константи розподілу залежить від природи речовини, що розподіляється, природи розчинника та температури й не залежить від рівноважних концентрацій речовини, що екстрагується, й об'єму фаз.

Для знаходження K_D проводять серію дослідів, щоб вилучити речовини за різних початкових, а це означає, і рівноважних концентрацій речовини, що екстрагують. При цьому досліджують якомога ширший діапазон рівноважних концентрацій. За отриманими експериментальними даними будують графік залежності C_o від $C_в$ (рис. 4, а). Якщо величини C_o та $C_в$ сильно відрізняються (інколи на

декілька порядків) або коли речовина в одній із фаз перебувають в асоційованому стані, будують логарифмічні залежності цих величин ($\lg C_o$ від $\lg C_в$). Можливі три варіанти отриманих C_o від $C_в$ залежностей. Для визначення K_D використовують графіки залежностей $\frac{C_o}{C_в}$ від $C_в$ (а) та $\lg C_o$ від $\lg C_в$ (б), представлених на рис. 4.



а б в

Рис. 4. **а) ізотерми екстракції; б) залежності $\frac{C_o}{C_в}$ від $C_в$; в) $\lg C_o$ від $\lg C_в$**

У першому випадку (рис. 4, а, пряма 1) речовина, яка екстрагується в межах досліджуваних концентрацій, не утворює асоціатів ні у водній, ні в органічній фазах. У цьому разі залежність C_o та $C_в$ − пряма лінія, що проходить через початок координат, тангенс кута нахилу якої рівний константі розподілу. *Рівняння ізотерми екстракції*:

$$\boxed{\frac{C_o}{C_в} = K_D = tg\alpha}, \quad \text{або} \quad \boxed{C_o = K_D \cdot C_{(в)}}. \qquad (14)$$

Співвідношення $\frac{C_o}{C_в} = const = K_D$ залишається постійним і рівним K_D (рис. 4, б, пряма 1).

Речовина, що екстрагується, утворює асоціат (димер) в органічному розчиннику (рис. 4, а, крива 2). У цьому разі ні окремі значення C_o та $C_в$, ні крива загалом не дають можливості визначити величину K_D. Співвідношення $\frac{C_o}{C_в} \neq const$. Це можна пояснити утворенням асоціатів в органічній фазі $nA_{(в)} \leftrightarrow A_{n(O)}$. У таких випадках розподіл описують рівнянням Н. А. Шилова:

$$\boxed{K'_D = \frac{[A_n]_{(o)}}{[A]^n_{(в)}} = \frac{C_{(o)}}{C^n_{(в)}}}, \qquad (15)$$

де K'_D – константа, що відповідає величині $[A_n]_{(o)}$, коли $[A]_{(в)}$ = 1 М; n – коефіцієнт, що характеризує ступінь асоціації.

Слід мати на увазі, що константа $K'_D \neq K_D$. Така рівність можлива лише при n = 1, а при асоціації в органічній фазі $n > 1$. Значення n може бути й дробовим числом (коли асоціює тільки частина молекул розчиненої речовини або якщо утворюється декілька асоціатів різного складу).

За малих концентрацій асоціати не утворюються, тому K_D знаходять екстраполяцією залежності $\frac{C_o}{C_в}$ від $C_в$ до нульового значення $C_в$ (рис. 4, б, крива 2). Для знаходження n рівняння Шилова логарифмують:

$$\lg C_{(o)} = \lg K'_D + n \lg C_{(в)}. \qquad (16)$$

При цьому отримують рівняння прямої, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює n (Рис. 4, в). Відповідно, K'_D та n – константи в рівнянні ізотерми екстракції. Зв'язок між K'_D та K_D показаний на рис. 4, б. Якщо асоціація протікає в органічній фазі, то $K'_D \succ K_D$.

Речовина, що екстрагується, утворює асоціат у водній фазі $A_{(в)} \leftrightarrow nA_{n(o)}$, і відповідно,

$$\boxed{K'_D = \frac{[A]^n_{(o)}}{[A_n]_{(в)}} = \frac{C^n_{(o)}}{C_{(в)}}}. \qquad (17)$$

Ця залежність має вигляд – рис. 4, а, крива 3. Константу розподілу (K_D) знаходять аналогічно, як і в попередньому випадку – екстраполяцією залежності $\frac{C_o}{C_в}$ від $C_в$ до нульового значення $C_в$ (рис. 4, б, крива 3). Якщо асоціація протікає у водній фазі, тоді $K'_D \prec K_D$. Для знаходження n попереднє рівняння логарифмують:

$$\lg K'_D = n \lg C_{(o)} - \lg C_{(в)} \qquad (18)$$

або

$$\lg C_{(o)} = \frac{(\lg K'_D)}{n} + \frac{(\lg C_{(в)})}{n}. \qquad (19)$$

За експериментальними даним будують графік залежності ($\lg C_o$ від $\lg C_в$), який дає змогу розрахувати K'_D та n (рис. 4, в).

2.1.2. Коефіцієнт розподілу

Речовина, що екстрагується, може міститися в розчині в різних формах. Співвідношення сумарних концентрацій всіх форм у двох фазах виражають через *коефіцієнт розподілу* (*D*):

$$\boxed{D = \frac{c_{(o)}}{c_{(в)}}}. \qquad (20)$$

Значення коефіцієнта розподілу залежить від: умов екстракції (наприклад від pH), концентрації екстрагенту (тоді як константа розподілу K_D є величина постійна при $I = const$) і не залежить від об'ємів фаз.

Кількість речовини в кожній фазі буде дорівнювати:

$$Q_{(в)} = C_{(в)} \cdot V_{(в)} \quad \text{та} \quad Q_{(o)} = C_{(o)} \cdot V_{(o)}, \qquad (21)$$

де $c_{(в)}$ та $c_{(o)}$ – концентрація речовини у фазах; $V_{(в)}$ та $V_{(o)}$ – об'єми фаз.

Правильним і точнішим є знаходження речовини у двох фазах, але інколи обчислюють концентрацію речовини в одній фазі, знаючи її початкову концентрацію в іншій. Тоді концентрацію речовини в одній із невідомих фаз знаходять так:

$$C \cdot V_{(в)} = C_{(o)} \cdot V_{(o)} + C_{(в)} \cdot V_{(в)}, \qquad (22)$$

звідси

$$\boxed{C_{(o)} = (C - C_{(в)}) \cdot \frac{V_{(в)}}{V_{(o)}}}, \qquad (23)$$

де C – початкова концентрація у водній фазі.

В ідеальних умовах, коли речовини не беруть участь у жодних реакціях і у водній, і органічній фазах, коефіцієнт розподілу *D* переходить у константу розподілу K_D. Складніший випадок, коли розчинена речовина, яка розподіляється між двома фазами, може брати участь у реакціях у кожній із фаз. Приклад: розподіл OsO_4 між чотирихлористим карбоном і водою. Рівновага може бути описана такими рівняннями.

Водна фаза: $OsO_4 + H_2O \leftrightarrow H_2OsO_5$, $H_2OsO_5 \leftrightarrow H^+ + HOsO_5^-$, $HOsO_5^- \leftrightarrow H^+ + OsO_5^{2-}$.

Розподіл: $(OsO_4)_в \leftrightarrow (OsO_4)_o$.

Полімеризація в органічній фазі: $4OsO_4 \leftrightarrow (OsO_4)_4$.

Коефіцієнт розподілу:

$$D = \frac{[OsO_4]_o + 4[(OsO_4)_4]_o}{[OsO_4]_в + [H_2OsO_5]_в + [HOsO_5^-]_в + [OsO_5^{2-}]_в}.$$

Коефіцієнт розподілу *D* пов'язаний зі ступенем вилучення *R* (це рівняння для однократної екстракції):

$$R, \% = \frac{C_{(o)}V_{(o)}}{C_{(в)}V_{(в)} + C_{(o)}V_{(o)}} \cdot 100 = \frac{D}{D + \dfrac{V_{(в)}}{V_{(o)}}} \cdot 100. \qquad (24)$$

Коефіцієнт розподілу *D* пов'язаний із константою іонізації (K_a) співвідношенням

$$D = \frac{K_D}{1 + \dfrac{K_a}{[H^+]}}. \qquad (25)$$

Коефіцієнт розподілу *D* виражає співвідношення загальних концентрацій речовини у двох фазах. Він залежить від умов розподілу й не залежить від об'ємів фаз.

На відміну від коефіцієнта розподілу *D*, ступінь вилучення *R*, що виражає частку речовини, яка виекстрагувалася, залежить від співвідношення об'ємів фаз і при одному й тому ж коефіцієнті розподілу речовина при постійному об'ємі водної фази $V_{(в)}$ вилучається тим повніше, чим більший об'єм органічної фази $V_{(o)}$. Проілюструємо це на прикладі розподілу 8-оксихіноліну в системі вода−хлороформ. Представимо відповідні рівноваги та їх кількісні характеристики:

$$H_2L^+_{(вод)} \Leftrightarrow H^+_{(вод)} + HL_{(вод)}, \qquad K_{a,1} = \frac{[H^+][HL]}{[H_2L^+]}; \qquad (26)$$

$$HL_{(вод)} \Leftrightarrow H^+_{(вод)} + L^-_{(вод)}, \qquad K_{a,2} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}; \qquad (27)$$

$$HL_{(вод)} \Leftrightarrow HL_{(орг)}, \qquad K_D = \frac{HL_{(орг)}}{HL_{(вод)}}; \qquad (28)$$

Відповідно до цього коефіцієнт розподілу можна представити таким рівнянням

$$D = \frac{[HL]_{(орг)}}{\{[L^-_{(вод)}] + [HL]_{(вод)} + [H_2L^+]_{(вод)}\}}. \qquad (29)$$

Відповідно до цього коефіцієнт розподілу можна представити рівнянням:

$$D = \frac{K_D^{HL} \cdot K_{a,1} \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a,1} \cdot [H^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}. \qquad (30)$$

Графічний вираз рівняння (30) представлений на рис. 5 у логарифмічних координатах.

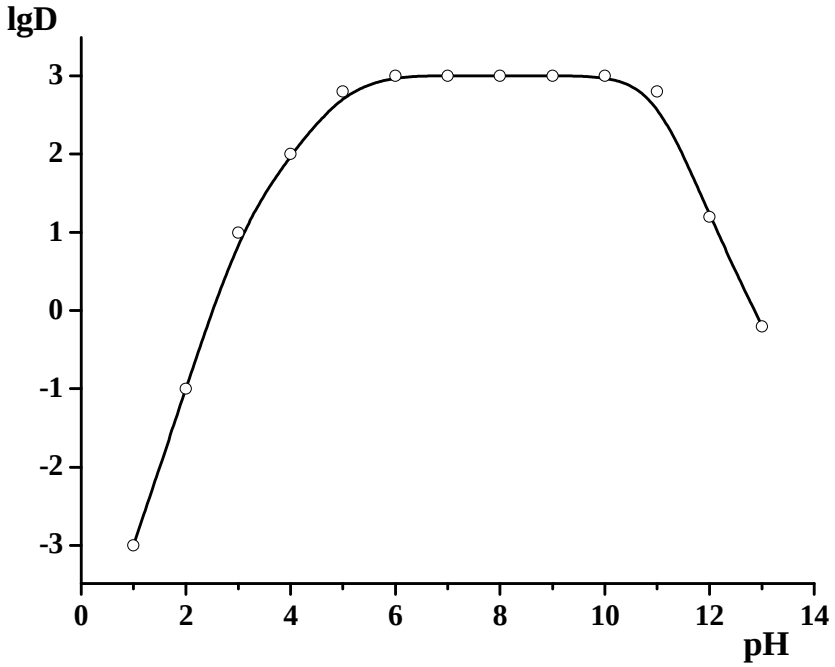


Рис. 5. **Залежність коефіцієнта розподілу 8-оксихіноліну від pH у системі вода−хлороформ: K_D = 460, $pK_{a,1}$ = 5,19, $pK_{a,2}$ = 9,82**

Графік має три практично прямолінійних ділянки:

а) перша лінія до pH < 6 описується співвідношенням

$$\lg D = \lg K_D K_{a,1} - \lg([H^+] + K_{a,1}), \qquad (31)$$

оскільки в цій області $[H^+] > K_{a,1}$ і форма *HOx* не дисоційована;

б) у другій області (6 < pH < 9) сполука 8-оксихінолін (*HOx*) в обох фазах існує тільки в молекулярній формі *HOx*, отже, можна припускати, що є рівність $D = K_D$;

в) у третій області (pH > 9) існує нерівність $[H^+] << K_{a,1}$. При цьому буде дисоціація молекулярної форми Hox, і для цього випадку може мати місце:

$$\lg D = \lg K_D - \lg(1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]}). \qquad (32)$$

Як тільки сполука асоціює або агрегує в одній із фаз за рівновагою:

$$HL_{(вод)} \Leftrightarrow HL_{(орг)} \qquad K_D = \frac{[HL]_{(орг)}}{[HL]_{(вод)}}, \qquad (33)$$

$$nHL_{(вод)} \Leftrightarrow (HL_n)_{(орг)} \qquad K_{acc} = \frac{[HL_n]_{(орг)}}{[HL]^n_{(орг)}}, \tag{34}$$

Комбінуючи вирази 28 та 34: $$D = \frac{\{[HL]_{(огр)} + n[HL_n]_{(огр)}\}}{[HL]_{(вод)}}. \tag{35}$$

Після підстановок і спрощень отримаємо вираз:

$$D = K_D + n \cdot K_{acc} \cdot K_D^n \cdot [HL]^{n-1}_{(вод)}. \tag{36}$$

Видно, що коефіцієнт розподілу залежить від концентрації HL у водній фазі. Якщо представити залежність концентрації в органічній фазі від такої концентрації у водній фазі, яка називається ізотермою розподілу, то пряма лінія на графіку (рис. 4, а) описує систему при *D = const*, а крива лінія відповідає асоціації речовини в органічній фазі.

Якщо у водній фазі екстрагується незаряджений комплекс ML_m, то крім утворення такого комплексу, можливе отримання комплексів із числом лігандів більше або менше *m*, тобто:

$$D = \frac{[ML_m]_{(орг)}}{[M^{m+}]_{(вод)} + [ML^{(m-1)+}]_{(вод)} + ... + [ML_m]_{(вод)} + ... + [ML^{i-}_{(m+i)}]_{(вод)}}. \tag{37}$$

Константою розподілу буде відношення рівноважних концентрацій комплексу $[ML_m]$ в цих фазах:

$$K_D^{(ML_m)} = \frac{[ML_m]_{(орг)}}{[ML_m]_{(вод)}}. \tag{38}$$

Після введення загальних констант стійкості комплексів у водній фазі $\beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]}, ..., \beta_{(m+i)} = \frac{[ML_{(m+i)}]}{[M]\cdot[L]^{(m+i)}}$ і констант $K_D^{(ML_m)}$, K_a та K_D^{HL} ліганда в рівняння (37) через відповідні перетворення отримаємо:

$$D = \frac{K_D \cdot \beta_m \cdot C^m_{HL} \cdot \alpha^m}{[1 + \sum \beta_n (\alpha \cdot C_{HL})^n}, \tag{39}$$

де $$\alpha = \frac{[L]_{(вод)}}{C_{HL}} = \frac{K_a}{K_D^{HL} \cdot [H^+] + K_a + [H^+]}. \tag{40}$$

Видно, що рівняння (39) представляє взаємозалежність коефіцієнта розподілу *D* від постійних величин $K_D^{(ML_m)}$, K_D^{ML}, β_n та K_a, які визначають властивості розчинника та компонентів, які екстрагуються, і змінних величин $[H^+]$ та C_{HL}.

При постійному pH залежність lg*D* від lg[*HL*] виражається прямою лінією з кутом нахилу, рівним *m* (рис. 6, а); при постійній концентрації реагенту *HL* аналогічну залежність маємо від pH (рис. 6, б). Описаний прийом, відомий у літературі як метод зсуву рівноваги, або білогарифмічний метод, широко використовують для визначення складу сполук, що екстрагуються в різних екстракційних системах.

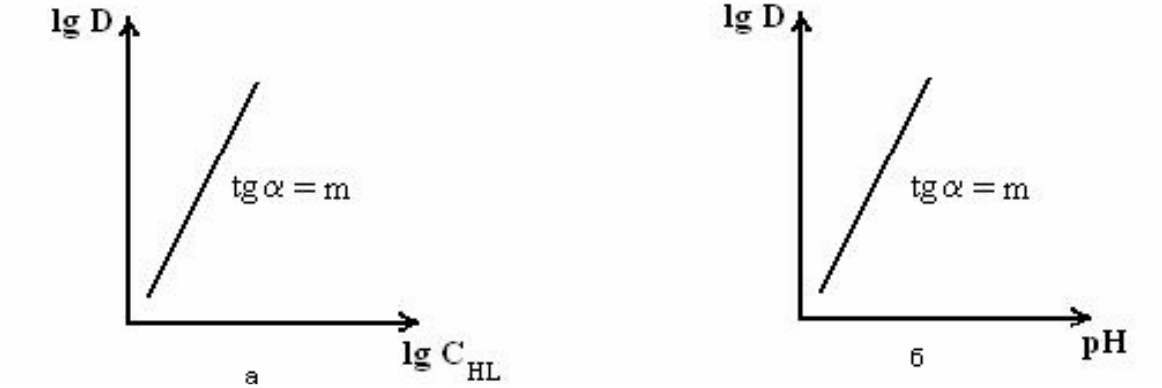


Рис. 6. **Залежність коефіцієнта розподілу іону металу, що екстрагується у вигляді комплексної сполуки, від концентрації хелатоутворюючого реагенту (а), від рівноважного значення pH водної фази (б)**

Експериментально вивчають залежність *D* елемента від pH або концентрації реагенту за постійних концентрацій усіх інших компонентів. Досліджуючи графічні залежності в білогарифмічних координатах, знаходять тангенси кутів нахилу відповідних прямих, рівні стехіометричним коефіцієнтам у рівняннях екстракції. Рівноважну концентрацію реагенту зазвичай прирівнюють до початкової, оскільки для кількісного вилучення металу, зазвичай, використовують великий надлишок реагенту.

Повнота екстракції слабких електролітів, наприклад слабких кислот, значною мірою залежить від pH водного розчину. Екстракція слабких кислот (HA) описується рівнянням

$$HA_{(o)} \leftrightarrow HA_{(в)} \leftrightarrow H^{+}A^{-}.$$

Зі збільшенням pH рівновага зміщується вправо, концентрація неіонізованих молекул кислоти у водному розчині зменшується, значить, зменшується і концентрація кислоти в органічній фазі. За достатньо високого значення pH практично вся кислота перебуває в іонізованому стані, тому в цьому разі перехід кислоти (точніше утвореної солі) в шар органічного розчинника практично неможливий. Навпаки, зі зменшенням pH зростає вміст неіонізованих молекул кислоти у водному розчині, отже, підвищується і кількість кислоти, що екстрагувала.

2.1.3. Коефіцієнт розділення

Коефіцієнт розділення ($\alpha_{A/B}$) – це відношення коефіцієнтів розділення двох речовин А і В, які розділяють. Коефіцієнт розділення дає можливість припустити про можливість розділення двох речовин А і В та визначається за формулою

$$\boxed{\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}}. \qquad (41)$$

Для того, що розділити речовини А і В, потрібно, щоб 99 % речовини А перейшло в органічну фазу, а 99 % речовини В залишилося у водній фазі, тобто щоб $\alpha_{A/B} \geq 10^2$, а $D_A \cdot D_B \approx 1$. Такого співвідношення на практиці важко досягти однократною екстракцією, тому часто змінюють умови екстракції (наприклад pH середовища: у кислому середовищі краще екстрагуються органічні кислоти, феноли, неелектроліти, у той час як основи не екстрагуються).

2.1.4. Фактор збагачення

Фактор збагачення ($S_{B/A}$) показує, у скільки разів відношення кількостей речовин, які розділяються у фазі екстрагенту, перевищує це відношення у вихідному розчині до розділення. Використовуючи співвідношення $\frac{n(B)}{n(A)} = \frac{S_{B/A} \cdot n(B)_{(o)}}{n(A)_{(o)}}$, можна визначити фактор збагачення:

$$\boxed{S_{B/A} = \frac{n(B) \cdot n(A)_{(o)}}{n(D)_{(o)} \cdot n(A)} = \frac{R_B}{R_A}} \text{ чи } S_{B/A} = \frac{[(D_B \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n - 1] \cdot (D_A \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n}{[(D_A \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n - 1] \cdot (D_B \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n}$$

Отже, фактор збагачення дорівнює:

$$\boxed{S_{B/A} = \frac{n(B) \cdot n(A)_{(o)}}{n(D)_{(o)} \cdot n(A)} = \frac{R_B}{R_A}}, \text{ або } S_{B/A} = \frac{[(D_B \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n - 1] \cdot (D_A \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n}{[(D_A \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n - 1] \cdot (D_B \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)^n}. \qquad (42)$$

При $n = 1$ та $\frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} = 1$: $\boxed{S_{B/A} = \frac{D_B(D_A + 1)}{D_A(D_B + 1)}}$. (43)

Коефіцієнт ($S_{B/A}$) точніше, ніж ($\alpha_{A/B}$) характеризує розділення елементів. Наприклад, якщо $D_A = 10^4$ і $D_B = 0{,}1$, то $\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{10^4}{0{,}1} = 10^5$. Це досить велике число, однак воно не забезпечує задовільного розділення, оскільки елемент *A* вилучається на 99,99 %, проте й елемент B переходить в органічну фазу приблизно на 10 %. Фактор збагачення при цьому дорівнює: $S_{B/A} = \frac{0{,}1 \cdot (10^4 + 1)}{10^4 \cdot (0{,}1 + 1)} \cong 0{,}1$. Якщо ж при цьому ж значенні коефіцієнта розділення $\alpha_{A/B} = 10^5$, коефіцієнти $D_A = 10^2$ і $D_B = 10^{-3}$, то $S_{B/A} = 10^{-3}$. Тобто значення $S_{B/A} = 10^{-3}$ на три порядки менше, ніж у першому випадку $S_{B/A} = 0{,}1$. Тобто елемент *A* переходить в органічний розчинник на 99 %, а елемент *B* – тільки на 0,1 %.

2.1.5. Ступінь вилучення

Ступінь вилучення (*R*) – це частка речовини, що екстрагується.

$$R = \frac{m_{орг}}{m_{вих}} \cdot 100\ \%, \qquad (44)$$

де $m_{орг}$ – маса досліджуваної речовини, що екстрагується в органічну фазу; $m_{вих}$ – маса досліджуваної речовини у вихідному розчині.

Ступінь вилучення для однократної екстракції аналогічно рівнянню (24) дорівнює:

$$R, \% = \frac{c_{(о)} V_{(о)}}{c_{(в)} V_{(в)} + c_{(о)} V_{(о)}} \cdot 100 = \frac{D}{D + \frac{V_{(в)}}{V_{(о)}}} \cdot 100$$

Для багаторазової екстракції існує рівняння:

$$R_n = \frac{C_A^o \cdot V_{(в)} - [A_n] \cdot V_{(в)}}{C_A^o \cdot V_{(в)}} = 1 - \frac{C_A^o \cdot V_{(в)}}{(D \cdot \frac{V_{(о)}}{V_{(в)}} + 1)^n \cdot C_A^o \cdot V_{(в)}} = 1 - \frac{1}{(D \cdot \frac{V_{(о)}}{V_{(в)}} + 1)^n}, \qquad (45)$$

де C_A^o – концентрація речовини А у вихідному водному розчині.

Якщо $n = 1$ та $V_{(о)}/V_{(в)} = 1$, то рівняння набуває вигляду (46), а число екстракцій (n) можна обчислити за формулою (47)

$$R_1 = \frac{D}{D+1}. \qquad (46)$$

та

$$n = \frac{\lg \dfrac{C_A^o}{[A_n]_{(в)}}}{\lg(D \cdot \dfrac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1)}. \qquad (47)$$

2.1.6. Константа екстракції

Процес екстракції внутрішньо комплексної сполуки M^{n+} можна зобразити такою схемою:

$$M^{n+} + nHL_{(o)} \leftrightarrow ML_{n(o)} + nH^+.$$

Константа цього процесу – це константа екстракції (при постійній іонній силі розчину).

$$K_{ex}^0 = \frac{\alpha_{ML_{n(o)}} \cdot \alpha_{H^+}^n}{\alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{HL_{(o)}}^n} = \frac{[ML_n]_{(o)} \cdot [H^+]^n \cdot \gamma_{ML_{n(o)}} \cdot \gamma_{H^+}^n}{[M^{n+}] \cdot [HL]_{(o)}^n \cdot \gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{HL_{(o)}}^n} = K_{ex} = \frac{\gamma_{ML_{n(o)}} \cdot \gamma_{H^+}^n}{\gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{HL_{(o)}}^n}, \quad (48)$$

або:
$$\boxed{K_{ex} = \frac{[ML_n]_{(o)} \cdot [H^+]_{(в)}^n}{[M^{n+}]_{(в)} \cdot [HL]_{(o)}^n}}. \qquad (49)$$

Якщо рівновага екстракції значною мірою не є ускладнена кислотно-основною взаємодією, ступеневим комплексоутворенням, асоціацією та іншими процесами, то коефіцієнт розподілу дорівнюватиме:

$$D_M = \frac{[ML_n]_{(o)}}{[ML_n]_{(в)} + [M]_{(в)}}, \qquad \frac{1}{D_M} = \frac{1}{K_D} + \frac{[M]_{(в)}}{[ML_n]_{(o)}}. \qquad (50)$$

Тоді співвідношення $\dfrac{[M]_{(в)}}{[ML_n]_{(o)}}$ з рівняння (50), підставивши в рівняння (49), отримають:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{K_D} + \frac{[H^+]_{(в)}^n}{K_{ex} \cdot [HL]_{(o)}^n}. \qquad (51)$$

При $K_D \triangleright D_M$ величиною $\dfrac{1}{K_D}$ можна знехтувати, і тоді попереднє рівняння матиме вигляд:

$$D_M = K_{ex} \cdot \frac{[HL]_{(o)}^n}{[H^+]^n}. \qquad (52)$$

Прологарифмувавши цей вираз, отримаємо рівняння, яке показує *зв'язок константи екстракції з pH розчину:*

$$\boxed{\lg D_M = \lg K_{ex} + n \lg [HL]_{(o)} + n \cdot pH}. \quad (53)$$

Якщо $[HL]_{(o)} = const$, то має місце лінійна залежність логарифма коефіцієнта розподілу від pH із нахилом, рівним *m*, а при $pH = const$ таку ж залежність отримаємо для рівноважної концентрації реагенту (рис. 6). Прирівнявши рівноважну концентрацію реагенту до його початкової концентрації (оскільки для кількісного вилучення іонів металу використовують великий надлишок реагенту), можна отримати вираз:

$$K_{ex} = K_D(ML_m) \cdot \beta_m \cdot (\frac{K_a^{HL}}{K_D^{HL}})^m. \quad (54)$$

Об'єднавши рівняння (53) та (54), після відповідного логарифмування отримаємо:

$$\lg D = \lg K_D(ML_m) + \lg \beta_m - m \lg K_D^{HL} + m \lg K_a^{HL} + m \lg C_{HL} + mpH \,. \quad (55)$$

З цього рівняння випливає важливий висновок: екстракція внутрішньо комплексної сполуки протікає тим краще, чим більш стійкий комплекс, чим більша константа розподілу й чим більш сильною кислотою є реагент і чим менше він переходить в органічну фазу, тобто чим менша різниця $(m \lg K_a^{HL} - m \lg K_D)$.

Рівняння, яке показує *зв'язок константи екстракції з константою стійкості* утвореної комплексної сполуки, константою дисоціації та іншими константами, таке:

$$\boxed{K_{ex} = \frac{\beta_{ML_n} \cdot K_{D(ML_n)} \cdot K_{HL}^n}{K_{D(HL)}^n}}, \quad (56)$$

де β_{ML_n} – константа стійкості комплексу; K_{HL}^n – константа дисоціації реагенту; $K_{D(HL)}^n$ – константа розподілу.

Добуток $\beta_{ML_n} \cdot K_{D(ML_n)}$ часто називають двофазною константою стійкості. Чим більша стійкість комплексу (β_{ML_n}), більша константа іонізації реагенту *HL* (K_{HL}^n) і чим менша константа розподілу $K_{D(HL)}^n$ – тим вище значення константи екстракції і, відповідно, тим ефективніша сама екстракція.

2.2. Основні етапи екстракції

Екстракцію можна трактувати як процес, який проходить через три важливі стадії:

- утворення нейтральної сполуки, що екстрагується;
- розподіл сполуки, яка екстрагується між двома фазами, що не змішуються;
- реакції в органічній фазі.

Утворення нейтральної сполуки включає реакції в одній із фаз (частіше – водній) або на поверхні розділу фаз. Якщо превалює процес комплексоутворення, то реакція може бути записана:

$$M^{n+} + nA^{-} \Leftrightarrow MA_n .$$

У разі асоціації метал попередньо координується та входить до складу іонного асоціату у вигляді комплексного катіону чи аніону:

$$M^{n+} + kR \Leftrightarrow [MR_k]^{n+},$$

$$[MR_k]^{n+} + nA^{-} \Leftrightarrow [MR_k] \cdot A_n ,$$

$$M^{n+} + (n+a)A \Leftrightarrow [MA_{n+a}]^{-a},$$

$$[MA_{n+a}]^{-a} + aR^{+} \Leftrightarrow [MA_{n+a}] \cdot aR^{+} .$$

Деякі закономірності екстракції таких сполук розглядаємо нижче, а поки що відзначимо, що на екстракцію впливають і стійкість утворених сполук, і їх розчинність в органічному розчиннику. Здебільшого екстракційна здатність органічних розчинників зменшується в ряду: спирти > складні ефіри > прості ефіри > кетони > галогензаміщені вуглеводні > ароматичні вуглеводні > аліфатичні вуглеводні. В органічній фазі речовина, що екстрагується, може піддаватися таким перетворенням, як:

- сольватація молекулами екстрагента;
- дисоціація (особливо при екстракції іонних асоціатів полярними розчинниками);
- асоціація (при екстракції іонних асоціатів малополярними розчинниками).

При використанні рідинної екстракції потрібно враховувати леткість аналіту. Адже якщо аналіт леткий – використовувати рідинну екстракцію недоцільно. Її використовують для напівлегких і нелетких сполук. Леткість речовини з рідини можна оцінити константою Генрі (Н). Маскай та Шіу запропонували такий поділ органічних речовин відносно води:

- надто леткі: швидко випаровуються (H > 10^{-3} атм·м^3/моль);
- леткі: суттєво випаровуються (H в інтервалі 10^{-3}–10^{-5} атм·м^3/моль);
- напівлеткі: повільно випаровуються (H в інтервалі 10^{-5}–$3\cdot10^{-7}$ атм·м^3/моль);
- нелеткі (H < $3\cdot10^{-7}$ атм·м^3/моль).

Не слід ототожнювати константу Генрі, що використовують для визначеності леткості, з тиском пари. Тиск пари стосується випаровування самої чистої речовини в атмосферу, тоді як H стосується випаровування з рідини у повітря.

2.2.1. Механізм екстракції

Екстракція – це розподіл, тобто одночасне та взаємозв'язане розчинення речовини у двох рідких фазах.

Майже завжди розчинення й екстракція зумовлені одними й тими ж причинами. Д. І. Менделєєв понад 100 років тому довів, що при розчиненні утворюються малостійкі сполуки розчиненої речовини з розчинником. Розчинення й екстракція – процеси, у яких найпомітніше виявляється дія міжмолекулярних сил. Отже, сили, які діють між молекулами речовини, що екстрагують й екстрагентом, за впливом на константи розподілу можна розмістити в такий ряд: хімічна взаємодія > водневі зв'язки > зв'язки в π-комплексах > сили Ван-дер-Ваальса.

Причини, що приводять до розчинення або переходу речовини з однієї фази в іншу: взаємодія за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил, сольватація молекули речовини, хімічна взаємодія розчиненої речовини з екстрагентом або зі спеціально введеними реагентами. Характеристика кожної з причин:

1. *Взаємодія за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил,* яка спостерігаються між незарядженими молекулами (фізичний механізм екстракції). Розрізняють три типи цієї взаємодії:

а) *орієнтаційна (диполь-дипольна) взаємодія* виникає внаслідок наявності в несиметричних молекул постійного диполя, у результаті чого молекули притягуються та певним чином орієнтуються одні відносно інших;

б) *індукційна взаємодія* проявляється тоді, коли постійний диполь молекули створює в сусідньої неролярної молекули індукційний диполь, після чого молекули взаємопритягуються;

в) *дисперсна взаємодія* – відбувається між неполярними молекулами. Створюється миттєвими диполями, які утворюються між ядром й електронами атомів, що входять у цю молекулу.

Сили Ван-дер-Ваальса характеризуються як слабкі (0,5−1 кДж/моль). Вони універсальні, проявляються у всіх реальних системах і не мають спрямованості. Процеси, зумовлені такими силами, не приводять до утворення сольватів певного складу (має місце так звана *неспецифічна сольватація*).

Екстракція тільки за рахунок сил Ван-дер-Ваальса спостерігається при екстракції аліфатичних сполук аліфатичними вуглеводнями. Ці сили не можуть конкурувати з водневими зв'язками.

2. Другий вид взаємодії − *сольватація молекули речовини*, що екстрагується однією або декількома молекулами екстрагента з утворенням сольвату певного складу (*специфічна сольватація*). Сольватація відбувається внаслідок донорно-акцепторної взаємодії (утворення π-комплексів) або під впливом міжмолекулярних водневих зв'язків. Ці взаємодії вирізняються вираженою спрямованістю.

Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає за наявності двох функціональних груп. Одна група містить атоми – донори протонів (-COOH, -OH, $-NH_2$, $-CONH_2$), інша має атоми – акцептори протонів (нітроген амінів, оксиген ефірної, спиртової, карбонільної груп, а також атоми флуору та хлору).

Водневі зв'язки з'єднують атоми водню тільки з атомами сильно електронегативних елементів (N, O, F, Cl) з утворенням сольватів. Водневі зв'язки менш міцні, ніж звичайні хімічні, але значно міцніші за Ван-дер-Ваальсові сили. Енергія водневого зв'язку порядку 20−40 кДж/моль. Константа розподілу при утворенні водневих зв'язків сили між молекулами екстрагованої речовини й екстрагенту – великі.

Як впливають водневі зв'язки на екстракцію? Якщо речовина А, яка екстрагується, утворює водневі зв'язки з речовиною В, добре розчинною у воді, то введення В зменшує D_A. І навпаки, якщо речовина А, яка екстрагується, утворює водневі зв'язки з речовиною В, погано розчинною у воді, то введення речовини В збільшує D_A (уведення C_2H_5OH зменшує екстракцію органічних речовин, а децилового спирту – збільшує).

π-комплекси утворюються в результаті зміщення електронів π-орбіталі в молекулі донора до молекули акцептора. Як донор

можуть виступати ароматичні сполуки, як акцептор – кислоти, аміни. Такі зв'язки слабші за водневі, але сильніші за ван-дер-ваальсові. У табл. 4 показано залежність константи розподілу від характеру взаємодії.

Таблиця 4

Залежність K_D від характеру взаємодії

Екстрагована речовина	K_D		
	сили Ван-дер-Ваальса*	π-зв'язки**	водневі зв'язки***
HCOOH	$5 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,200
Етиламін	0,015	0,050	1,000
Діетиламін	0,350	0,800	6,000
CH_3OH	0,003	0,015	0,400

*– аліфатичні вуглеводні; **– бензол; ***– спирти.

Отже, сили, що діють між молекулами екстрагованої речовини й екстрагенту, зменшуються в ряду: водневі > зв'язки в π-комплексах > сили Ван-дер-Ваальса.

Одночасно з утворенням сольватів між молекулами речовини й екстрагента завжди діють сили Ван-дер-Ваальса, однак їх вплив тут майже не відчувається. Комплекси з водневим зв'язком під час підвищення температури руйнуються.

3. Третьою причиною екстракції може бути *хімічна взаємодія* розчиненої речовини з екстрагентом або зі спеціально введеними реагентами, що приводить до утворення екстрагуючих речовин. Сюди належить екстракція речовин у вигляді солей, іонних асоціатів, внутрішньокомплексних сполук.

Екстракція – результат сил, що діють між молекулами екстрагованої речовини та розчинника. У цьому процесі розривається зв'язок між молекулами розчинника й утворюються сполуки розчиненої речовини й екстрагенту:

$$A_в + pH_2O \overset{K_в}{\Leftrightarrow} A(H_2O)_p \qquad \textbf{вода фаза}$$

$$\text{P} \; -\uparrow\downarrow \; ,$$

$$A_o + qB \overset{K_o}{\Leftrightarrow} AB_q \qquad \textbf{органічна фаза}$$

де A – молекула речовини, що екстрагується; $A(H_2O)_p$ – молекула гідрату; B – молекула розчинника; AB_q – молекула сольвату; $K_в$ і K_o – константи утворення гідрату та сольвату.

Це найбільш простий запис. Насправді процеси проходять складніше. Найчастіше має місце *гідратно-сольватний механізм* (Золотов): екстракція речовини *A* з водної в органічну фазу супроводжується й переходом води в органічну фазу:

$$A(H_2O)_p + mB \Leftrightarrow A(H_2O)_{p-m}B_m + mH_2O.$$

Крім того, перехід речовини в органічну фазу часто супроводжується зміною в стані речовини А (електроліт у водній фазі дисоціює, а в органічній – ні), а також утворенням в органічній фазі асоційованих молекул (димерів).

2.2.2. Швидкість екстракції

Як відомо, екстракцією можна назвати процес масопереносу, що супроводжується хімічними реакціями. При цьому швидкість масопереносу може визначатися швидкістю найповільнішого процесу – або швидкістю утворення сполук (тобто швидкістю хімічної реакції), що екстрагуються, або швидкістю перенесення сполуки з однієї фази в іншу (швидкістю масопереносу), або швидкістю екстракції, що здійснюється в змішаному режимі (коли швидкості реакції та масопереносу співрозмірні). Зазвичай, швидкість перенесення порівняно висока й складає декілька секунд. Швидкість досягнення екстракційної рівноваги переважно залежить від швидкостей хімічних реакцій:

а) утворення реагенту екстракції;

б) заміщення лігандів (наприклад молекул води в аквакомплексі на ліганд);

в) руйнування продуктів гідролізу та полімеризації;

г) утворення комплексу, що екстрагується;

ґ) дисоціації або асоціації сполуки в органічній фазі.

Якщо розділяють кінетично інертні комплекси, наприклад кобальту (III), то утворення сполуки, що екстрагуються, протікає поволі й це супроводжується малою швидкістю екстракції.

Отже, *швидкість екстракції визначається:*

1. Швидкістю самого повільного процесу або утворенням сполуки, яка екстрагується (залежить головно від швидкості хімічної реакції). Швидкість екстракції, що лімітується швидкістю хімічної реакції, описують таким рівнянням:

$$\boxed{\frac{dC_в}{dt} = k \cdot [A^-] \cdot (C_в - C_в^*)}, \qquad (57)$$

де k – константа швидкості; $[A^-]$ – рівноважна концентрація реагенту; $C_в$ – початкова; $C_в^*$ – рівноважна концентрація елемента у водній фазі.

2. Швидкістю переносу різних сполук із однієї фази в іншу (масоперенос триває до декількох секунд). Рівняння швидкості масопередачі матиме вигляд:

$$\frac{dC_в}{dt} \cdot \frac{V_в}{S} = \frac{dC_o}{dt} \cdot \frac{V_o}{S} = K_1 \cdot (C_в - C_в^*) = K_2 \cdot (C_o - C_o^*), \qquad (58)$$

де $V_в$ – об'єм водної фази; S – поверхня розділу фаз; V_o – об'єм органічної фази; C_o – концентрація речовини у органічній фазі; K_1, K_2 – константи швидкості реакції у водній і органічній фазах, відповідно.

3. Екстракція здійснюється в змішаному режимі (швидкості обох процесів одинакові).

Швидкість досягнення рівноваги при екстракції внутрішньо комплексних сполук визначають емпіричним законом, який запропонував Ірвінг:

$$\upsilon = k \cdot [M] \cdot [L]^n = k \cdot [M] \cdot \left[\frac{K_a^{HL} [HL]_{(o)}}{[H^+] K_D^{HL}} \right]^n, \qquad (59)$$

де k – величина постійна та залежить від природи металу та ліганду.

Це рівняння дає змогу оцінити вплив різних факторів на швидкість екстракції:

1. Швидкість екстракції залежить від концентрації реагенту: чим вища концентрація реагенту, тим швидше встановлюється рівновага.

2. На швидкість екстракції впливають константи дисоціації K_a^{HL} та розподілу K_D^{HL} реагенту. Для близьких за властивостями можна очікувати, що швидкість екстракції буде чим вища, чим нижча pK_a^{HL}. Водночас, чим вище значення K_D^{HL}, тим більше часу потрібно для встановлення рівноваги.

3. На швидкість реакції впливають pH і маскувальні реагенти. Величина pH визначає рівноважні концентрації реакційно здатних форм реагенту з іоном металу. Якщо маскувальний реагент утворює стійкі комплекси з іоном металу, який екстрагується, то для досягнення рівноваги необхідний тривалий час. Наприклад, ЕДТА утворює стійкі комплекси з три-, чотири- зарядними іонами. У цьому разі екстракційна рівновага може встановитися за декілька днів.

Дослідження кінетики екстракції дає підстави зробити висновок про механізм екстракції, тобто в якій із двох фаз утворюється комплекс, що екстрагується: якщо при заміні розчинника K_D реагенту збільшується і процес сповільнюється, то можна зробити висновок про те, що комплекс, який екстрагується, утворюється у водній фазі.

Використовуючи відмінності у швидкості екстракції, вдається розділити іони металів. Так, наприклад, у кислому середовищі дитизонати іонів Hg(II) і Au(III) екстрагуються впродовж декількох хвилин, а екстракція дитизонату Cu(II) відбувається з набагато меншою швидкістю за тривалий час. Реекстракцією можливе відділення іонів кобальту (III) і хрому (III), які утворюють практично інертні внутрішньокомплексні сполуки, від інших іонів металів, вилучених на стадії екстракції разом із іонами кобальту та хрому, які достатньо швидко та легко реекстрагуються.

2.2.3. Режими екстракції

При проведенні екстракції виділяють такі *режими*:

кінетичний – визначальна хімічна реакція (повільна); швидкість екстракції визначається, головно, концентрацією речовини й не залежить від величини поверхні контакту фаз й інтенсивності перемішування;

дифузійний – швидкість масоперенесення мала; визначальні спосіб та інтенсивність перемішування розчину, величина поверхні розділу фаз, температура розчину;

кінетичний режим реакції, що відбувається на поверхні розділу фаз (поверхнева реакція) – швидкість хімічної реакції мала;

змішаний – швидкість хімічної реакції співмірна зі швидкістю масопереносу; в цьому разі впливові всі фактори, а також можливість перебігу конкурентних реакцій.

Вивчення кінетики екстракції може пояснити механізм екстракції, зокрема питання про те, у якій із двох фаз відбувається утворення комплексу, який екстрагується. Наприклад, якщо при заміні розчинника K_D реагенту збільшується й при цьому процес уповільнюється, то можна зробити висновок, що комплекс, який екстрагується, утворився у водній фазі. Якщо спостерігається зворотна залежність, то утворення комплексу, який екстрагується, проходить на границі розділу рідина – рідина. На практиці для встановлення часу досягнення рівноваги при екстракції та реекстракції отриму-

ють кінетичні криві, наприклад залежність коефіцієнта розподілу від часу контакту фаз (рис. 7).

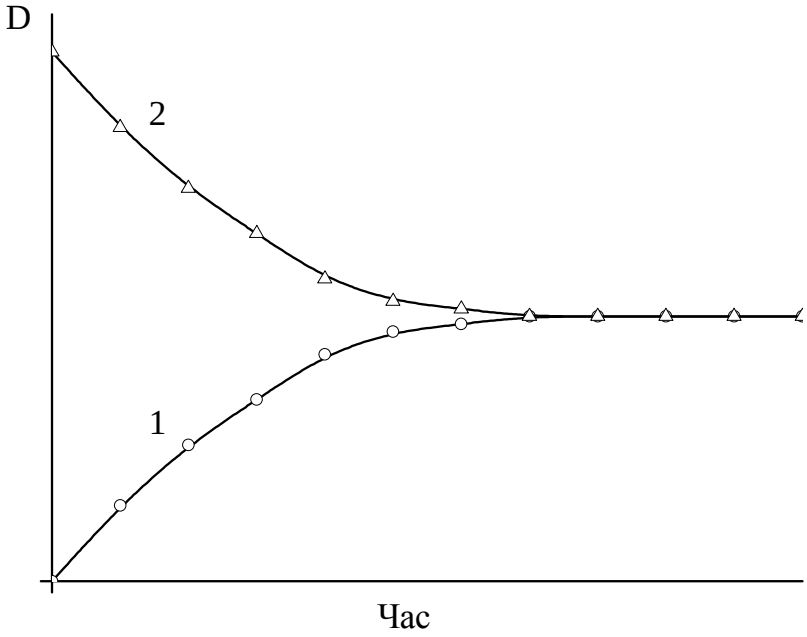


Рис. 7. **Залежність коефіцієнта розподілу від часу контакту фаз при екстракції (1) та реекстракції (2)**

Використовуючи відмінність у швидкості екстракції, можна розділяти метали. Так, у кислому середовищі дитизонати Hg(II) і Au(III) екстрагуються впродовж 1 хв, а екстракція дитизонату Cu(II) протікає з набагато меншою швидкістю.

На стадії реекстракції можливе розділення Co(III) та Cr(III), що утворюють кінетично інертні ВКС, від інших металів, вилучених на стадії екстракції разом із кобальтом і хромом, проте які легко й швидко реекстрагуються.

2.3. Класифікація екстракційних систем

2.3.1. Класифікація екстракційних систем за типом екстрагенту, який використовують

Хімічні процеси, які протікають під час екстракції, дуже різноманітні та складні. Тому однозначного підходу щодо класифікації екстракційних систем не вироблено. Різні дослідники (Дж. Морісон і Г. Фрезер, і Д. Так, В. Кузнецов, А. Бабко, В. Фомін та ін.) брали за основу класифікації різні критерії, а саме:

- природу речовини, яка екстрагується;
- тип екстрагенту чи екстракційного реагенту;

- тип екстракційної реакції;
- кінетику екстракції.

За типом екстрагенту, який використовується, екстракційної процеси поділяють на:

- *кислотні* (катіонообмінні) екстрагенти. Серед кислотних екстрагентів часто використовують хелатоутворюючі реагенти та фосфорорганічні кислоти. Реакція цих екстрагентів із іонами металів спрощено може бути представлена у вигляді рівняння

$$M^{n+}_{(в)} + nHL_{(о)} \Leftrightarrow ML_{n(о)} + nH^{+}_{(в)};$$

- *основні* (аніонообмінні) екстрагенти. Екстракція з основними екстрагентами може протікати за механізмом іонного обміну:

$$R_4N^+X^-_{(о)} + A^-_{(в)} \Leftrightarrow R_4N^+A^-_{(о)} + X^-_{(в)};$$

- *нейтральні* екстрагенти. Нейтральні екстрагенти, що володіють високою донорною здатністю, зазвичай, використовують для екстракції незаряджених комплексів іонів металів із лігандами типу Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-. Наприклад, екстракцію цирконію (IV) трибутилфосфатом із хлоридних розчинів описують рівнянням

$$Zr^{IV}_{(в)} + 4Cl^-_{(в)} + 2ТБФ_{(о)} \Leftrightarrow ZrCl_4(ТБФ)_{2(о)}.$$

Таблиця 5

Класифікація екстракційних систем за типом екстрагенту

Тип екстрагенту	Групи сполук
Кислотні (катіонообмінні)	Хелатоутворючі: β-дикетони, купферони, гідроксамові кислоти, 8-оксихінолін, диметилгліоксим, дифенілтіокарбазон, діетилдитіокарба-мінати. Карбонові та нафтенові кислоти. Фосфорорганічні кислоти: ди(2-етилгексил)фосфорна. Сульфокислоти: динонілнафталінсульфокислота.
Основні (аніонообмінні)	Солі третинних амінів. Солі четвертинних амонієвих основ – $R^4N^+X^-$. Солі тетрафенілфосфонію та тетрафеніларсонію – $(C_6H_5)_4P^+X^-$ і $(C_6H_5)_4As^+X^-$.
Нейтральні (координаційні)	Ефіри: діетиловий, 2,2-дихлордіетиловий (хлорекс). Кетони: метилізобутилкетон (гексон), циклогексанон. Фосфати – $(RO)_3PO$; фосфонати – $(RO)_2RPO$; фосфінати – $(RO)R_2PO$; фосфін оксиди – R_3PO; фосфіни – $(C_6H_5)_3P$. Диантипірилметан і його аналоги. Сульфіди – $RR'S$; сульфооксиди – $RR'SO$. Похідні тіосечовини – $(RNH)(R'NH)CS$.

Зазвичай усі екстрагенти (за винятком ізоамілового спирту, діетилового ефіру, хлороксу, гексану) використовують у вигляді їх розчинів в органічному розчиннику. Органічний розчинник-розбавлювач покращує екстракційні та фізичні властивості органічної фази.

До розбавлювачів ставлять такі вимоги:

а) Відносна густина розчинника (відносно води) значно більша або менша одиниці, у цьому разі фази добре розшаровуються.

б) Мала розчинність у воді; нетоксичність. Широко використовують такі розчинники, як чотирихлористий карбон (ρ = 1,59), хлороформ (ρ = 1,49), рідше бензен (токсичний, ρ = 0,88), гексан (ρ = 0,66), толуен (ρ = 0,87).

в) Повнота вилучення речовини з водного розчину. Проте інколи не потрібно досягати дуже високих значень константи розподілу, оскільки в цьому разі збільшується й екстракція сторонніх речовин.

г) Звідси виходить друга важлива вимога до органічних розчинників – селективність. Важливо, щоб розчинник екстрагував зі складних систем одну або кілька речовин. Отже, найбільш ефективний розчинник рідко селективний. У принципі це залежить від завдання, що стоїть перед дослідником: розділення, концентрування чи виявлення речовин, а також від методу визначення, який буде використано.

Екстракційна здатність розчинника зазвичай пов’язана:

1) з наявністю певної функціональної групи. В екстрагентів-гомологів збільшення неактивної частини молекули зменшує відносний вміст і вплив функціональної групи й понижує екстракційну здатність;

2) молекулярною масою. Зі збільшенням молекулярної маси екстрагенту вміст його молей у 1000 см^3 закономірно зменшується. Це показано в табл. 6 для гомологічного ряду нормальних вищих спиртів;

Таблиця 6

Число молей у 1000 см^3 спирту за 20 °С

Спирт	**Число атомів карбону в молекулі**	**Мол. маса**	**Густина при 20 °С, *г/см^3***	**Уміст групи ОН у молекулі, %**	**Число молей у 1000 см^3 спирту при 20 °С**
Бутиловий	4	74,1	0,810	22,9	10,9
Аліловий	5	88,1	0,814	19,3	9,2
Гексилів	6	102,1	0,818	16,6	8,0
Гептиловий	7	116,2	0,823	14,6	7,1
Октиловий	8	130,2	0,824	13,0	6,3
Ноніловий	9	144,3	0,827	11,8	5,7
Децилoвий	10	158,3	0,829	10,7	5,2

3) кількістю атомів карбону. Зі збільшенням числа атомів С у молекулах сполук гомологічного ряду екстрагентів константа розподілу цієї сполуки зменшується. Цей факт ілюструє табл. 7.

Таблиця 7

Константи розподілу деяких речовин між вищими нормальними спиртами й водою за 20 °С

Сполука, яка екстрагується	P_o при екстрагенті спиртів					
	аліловий	гексилів	гептиловий	октиловий	ноніловий	децилловий
Акрилова к-та	3,3	3,0	2,5	2,4	1,9	1,6
2-Амінобензойна к-та	23,6	18,2	15,3	14,2	11,5	10,0
4-Бромфенол	360	300	290	270	235	220
Гваякол	29	27	24,5	22,5	20	17,8
Дифенілолпропан	3500	2600	2300	2100	1700	1300
Діетиламін	6	4,6	4,5	3,7	3,4	3,0
5-метилфурфурол	7,4	6,5	5,5	4,7	4,3	3,6
1-Нафтиламін	228	212	194	186	168	157
Фенол	36,8	35,4	33,0	31,3	29,0	27,0
Фурфурол	2,9	2,6	2,4	2,2	1,8	1,6

Уведення тих чи тих замісників у молекулу органічного розчинника приводить до зміни констант розподілу. Наприклад, уведення групи ОН у молекули органічних сполук зменшує їх K_D. Якщо ці оксисполуки екстрагувати розчинниками-гомологами, наприклад спиртами, то зі збільшенням числа атомів карбону в молекулі розчинника його екстракційна здатність зазвичай спадає.

Для екстракції однієї речовини з водного розчину нерідко користуються розчинниками, що є ізомерними сполуками. Особливо часто застосовують ізомерні бутилові й амілові спирти. Здебільшого заміна одного ізомеру іншим не приводить до суттєвих змін констант розподілу; деякі коливання, що спостерігаються при цьому, можна швидше пояснити експериментальними помилками, ніж впливом ізомерії.

Інколи розгалужені ізомери дещо менш ефективні, ніж лінійні (табл. 8). Можливо, таке явище пов’язане з підвищенням взаємної розчинності ізомерів і води, унаслідок чого розчинність у водній фазі збільшується, а в органічній – зменшується.

Про вплив ізомерії ароматичних екстрагентів наявні дані лише відносно екстракції ізомерними ксилолами. Екстракція *о*-, *м*- чи *п*-ксилолами характеризується однаковими константами розподілу речовини.

Таблиця 8

Константи розподілу деяких речовин при екстракції лінійних і розгалужених органічними сполуками

Речовина, яку екстрагують	Екстрагент	K_D
2,4′-Диамінодифенілметан	*н*-гексиловий спирт	60
	втор-гексиловий спирт	45
	трет-гексиловий спирт	35
Пірокатехін	*н*-бутилацетат	10,6
	ізобутилацетат	8,7
	трет-бутилацетат	1,5

Було сказано вище, що зростання молекулярної маси екстрагенту при збільшенні числа атомів карбону в його молекулах приводить здебільшого до зниження їх екстракційної здатності. Аналогічне явище спостерігається тоді, коли молекулярна маса збільшується внаслідок уведення галогену в молекулу екстрагенту (табл. 9). Чим більша молекулярна маса галогену, тим суттєвіше він знижує екстракційну здатність розчинника. Це підтверджується константами розподілу багатьох сполук.

Таблиця 9

Константи розподілу деяких речовин між хлороформом чи бромоформом і водою

Речовина, яка екстрагується	K_D при екстрагенті		Речовина, яка екстрагується	K_D при екстрагенті	
	хлороформ	бромоформ		хлороформ	бромоформ
Акрилова кислота	0,07	0,02	Тимол	630	500
Анілін	18,1	16,2	Фурфурол	20−26	10,8−15,0
Саліциловий альдегід	175	150			

Накопичення атомів галогену в молекулі розчинника зазвичай викликає зменшення констант розподілу цієї речовини. Уведення кожного атому хлору зменшує константу розподілу в середньому в 1,2–1,3 раза. Відносно малі значення констант розподілу при екстракції чотирихлористим карбоном пояснюється не тільки накопиченням атомів хлору, а й відсутністю атомів водню перетворює цю речовину в інертний розчинник.

2.3.2. Класифікація екстракційних систем за типом сполуки, яку екстрагують

Класифікація сполук, які екстрагуються, дає найбільш повне уявлення про механізм екстракційних процесів. Можна виділити два

типи сполук, що екстрагуються: неіонізовані (однорідно- та змішано-лігандні комплекси) й іонні асоціати (табл. 10).

Таблиця 10

Класифікація екстракційних систем за типом сполуки, яку екстрагують

Основні типи сполук	Групи сполук
Неіонізовані	*Координаційно-несольватовані сполуки із ковалентним зв'язком:* I_2; хлориди ($HgCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$); броміди ($HgBr_2$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, $GeBr_4$, $SeBr_4$); іодиди (HgI_2, AsI_3, SbI_3, SnI_4); оксиди (RuO_4, OsO_4). *Внутрішньокомплексні сполуки:* 8-оксихінолін, діетилдитіокарбамінати, дитизонати, β-дикетони та ін. *Координаційно-сольватовані нейтральні комплекси:* – хлориди MCl_nL_x (M = *Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Au(III)* та ін; – нітрати: $Me(NO_3)_nL_y$ ($M = UO_2^{2+}$, *Zr(IV)* та ін.); – L – нейтральні екстрагенти.
Іоні асоціати	*Координаційно-несольватовані іонні асоціати:* $[B^+]\cdot[A^-]$, де B^+ – основні екстрагенти, A^- – ClO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-, IO_4^- та ін. *Комплексні кислоти:* $H_{p-q}MX_p$ ($HFeCl_4$, H_2CdI_4, $HSbCl_6$) та ін. Екстрагенти – основні та нейтральні.

Своєю чергою кожен тип об'єднує сполуки, які відрізняються природою зв'язку та характером взаємодії з екстрагентом.

2.3.3. Координаційно-несольватовані нейтральні сполуки

До цієї групи належать сполуки з ковалентним зв'язком, тому вони не гідратуються і не сольватуються. Розподіл подібного типу сполук добре описує закон розподілу. Ці сполуки екстрагуються розчинниками різної природи. Стосовно інертних розчинників (бензен, чотирихлористий карбон), то тут є певна вибірковість. Вигляд кривої розподілу координаційно-несольватованих нейтральних сполук залежно від концентрації кислоти, наприклад соляної, визначається природою сполуки та здатністю до утворення катіонних й аніонних комплексів з аніоном цієї кислоти.

Так, утворення комплексів $AsCl_3$ і $GeCl_4$ проходить ступінчасто через ряд проміжних катіонних комплексів. У сильно кислому середовищі утворюються координаційно-ненасичені комплекси $AsCl_3$ та $GeCl_4$, і після цього подальший ріст концентрації хлоридної кислоти не приводить до збільшення екстракції.

Для іонів меркурію (II) з ростом концентрації соляної кислоти характерне утворення і катіонних $HgCl^+$, нейтральних $HgCl_2$ і аніонних комплексів $HgCl_3^-$ та $HgCl_4^{2-}$, тому крива розподілу для таких комплексів характеризується максимумом. На практиці використовують екстракцію галогенідів миш'яку, германію, меркурію.

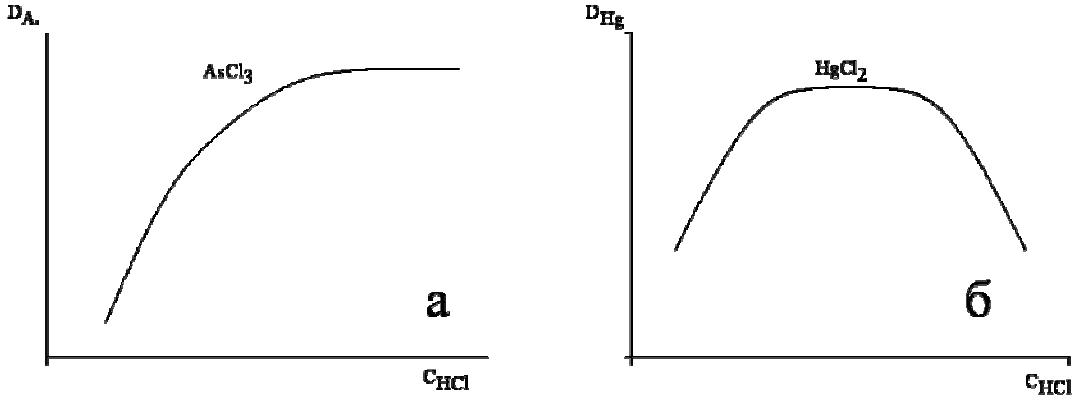


Рис. 8. **Залежність коефіцієнта розподілу As(III) (а) та Hg (II) (б) від концентрації соляної кислоти при вилученні інертними органічними розчинниками**

2.3.4. Внутрішньокомплексні сполуки

Внутрішньокомплексні сполуки (ВКС) належать до циклічних комплексних сполук, тобто до хелатів. Однак утворення ВКС завжди пов'язане з витісненням принаймні одного іону водню.

При утворенні незаряджених ВКС вичерпуються можливості комплексоутворювача стосовно ковалентних зв'язків, проте координаційні зв'язки можуть бути використані не повністю. Розрізняють координаційно-насичену ВКС, у якій внутрішня координаційна сфера іону металу повністю заповнена молекулами органічного ліганду, та змішанолігандні ВКС (координаційно-ненасичені стосовно екстракційного реагенту), до складу яких поряд із органічними входять інші, зазвичай монодентантні ліганди. Якщо координаційно-ненасичені ВКС утворюються у водних розчинах, то вільні координаційні місця займають молекули води. Для забезпечення таких гідратованих ВКС потрібно витіснити воду або блокувати її молекулами якоїсь активної в координаційному відношенні (або у відношенні утворення водневих зв'язків) органічної сполуки, наприклад оксигенвмісними розчинниками або ТБФ. У цьому разі екстракція повинна суттєво залежати від природи розчинника. Для екстракції координаційно-насичених комплексів природа розчинника не настільки важлива.

Як приклад координаційно-насеченого комплексу можна навести 8-оксихінолят алюмінію складу $Al(Ox)_3$, який повністю екстрагується в хлороформ у інтервалі pH 4,5–11. Для алюмінію КЧ = 6 і три бідентантних ліганди 8-оксихіноліну повністю насичують внутрішню координаційну сферу іону алюмінію. Комплекси кальцію, кадмію та інших двозарядних іонів із 8-оксихіноліном зазвичай мають склад $M(Ox)_2$, і в молекулах залишаються вільні координаційні місця, які можуть заповнятися молекулами води та реагенту. Так, комплекси $CaL_2(HL)_2$, $CdL_2(HL)_2$ і $CoL_2(HL)_2$ добре екстрагуються хлороформом. Очевидно, екстракцію гідратованих халатів типу $CoL_2(H_2O)_2$ можна забезпечити активними в координаційному відношенні розчинниками, здатними витісняти воду з внутрішньої координаційної сфери. Можна використовувати метилізобутилкетон або ТБФ, який буде екстрагувати комплекс $CoL_2(ТБФ)_2$.

Крім незаряджених ВКС, існують позитивно й негативно заряджені комплекси. Катіонні ВКС можна екстрагувати при введені крупних гідрофобних аніонів, аніонні – при введені крупних гідрофобних катіонів. Наприклад, індій (III) із 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом утворюють комплекси складу InL^{+}_{2} та InL^{2+}, уведення гідрофобних аніонів, наприклад аніонів кислотних барвників, нафталінсульфонату, тетрафенілборату, забезпечує екстракцію цих комплексів. Екстрагувати комплекси іонів металів із такими реагентами, як арсеназо I й арсеназо III, що мають у своєму складі сульфогрупи, можна при додаванні як протиіонів тетрафеніларсоній, тетрафенілфосфоній й інші гідрофобні катіони.

Характеристики розчинності хелатів. Більшість хелатоутворюючих агентів, що використовують як екстракційні, належать до типу, який містить одну незаряджену або аніонну основну функціональну групу, так що в хелаті, який утворюється, досягається насичення валентності й максимальна координація іону металу. Хелати металів, що утворюються, будучи ковалентними сполуками, набагато більше розчинні у воді, ніж в органічних розчинниках, із якими вони ближчі за своїми структурами.

Міжмолекулярні сили, що визначають розчинність більшості хелатів металів в органічних розчинниках, можуть бути охарактеризовані як відносно слабкі й швидше фізичної, ніж хімічної природи. Для таких розчинів, у яких специфічні хімічні сили відсутні, класичне правило «подібне розчиняється в подібному» і його сучасний вираз у

вигляді теорії регулярних розчинів Гільдербранда можуть дати велику допомогу в передбаченні розчинності.

У теорії регулярних розчинів Гільдербранда вводиться величина δ, яка називається параметром розчинності, і порівнюються параметри розчинності розчинника та розчиненої речовини. Величина δ визначається як корінь квадрантий із теплоти випаровування 1 $см^3$ рідини і є мірою енергії зчеплення чи «внутрішнього тиску». Розчинність зростає з наближенням величин параметрів розчинності один до одного, оскільки теплота змішування розчинника та розчиненої речовини залежить від різниці величини δ. Для розчинності твердої речовини ті ж міркування приводять до вибору кращого розчинника, оскільки теплота плавлення твердої речовини буде виявляти одинаковий вплив на розчинність у всіх розчинниках. Параметри розчинності для багатьох розчинників містяться в таблицях відповідних довідників.

На основі принципу «подібне розчиняється в подібному» стає зрозумілим відоме правило Файгля, що розчинність у хлороформі − характеристика хелатів металів, які не мають вільних кислотних і основних груп. Так, деякі хелати слаборозчинні у хлороформі, інші краще.

У зв'язку із цим можна очікувати збільшення розчинності хелату в органічному розчиннику в результаті заміщення карбоноводневої групи в структурі хелату, оскільки цей заміщений хелат буде більш схожий на органічний розчинник. Хелати двовалентних металів, що мають координаційне число 6, можуть бути виділені для окремого розгляду, оскільки вода часто займає два координаційні місця, у результаті чого розчинність хелату в органічній фазі стає досить малою. Цією ж причиною можна пояснити важкість екстракції ацетилацетонатів ніколу та кобальту органічними розчинниками. Цей ефект особливо помітний для хелатів більш електропозитивних лужноземельних металів. Наприклад, 8-оксихінолінати лужноземельних металів не екстрагуються розчином, що містить 1 г 8-оксихіноліну в 100 $см^3$ хлороформу, ні при яких значеннях pH. У запропонованих варіантах звичайного методу екстракції магнію та кальцію використовували вищу концентрацію (3 %) 8-оксихіноліну і добавляли певну кількість монобутилового ефіру етиленгліколю. Одночасно проведене дослідження показало, що стронцій може бути екстрагований більш екстрагованими розчинами 8-оксихіноліну в хлороформі у вигляді

сполуки $Sr(C_9H_6NO)_2 \cdot 2C_9H_6NOH$. Екстракція в цьому разі проходить, очевидно, завдяки заміщенню молекул води молекулами 8-оксихіноліну в координаційній сфері іону металу з утворенням сполуки, що нагадує собою більш розчинник, ніж гідратовану молекулу хелату.

2.3.5. Координаційно-сольватовані нейтральні комплекси

У внутрішню координаційну сферу іону металу координаційно-сольватованого нейтрального комплексу зазвичай уходить неорганічний ліганд (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-) й екстрагент, наприклад, $ScCl_3(ТБФ)_3$, $Zr(NO_3)_4(ТБФ)_2$, $UO_2(NO_3)_2(ТБФ)_2$, $UO_2Br_2(ТБФО)_2$, де ТБФО – трибутилфосфіноксид. Відповідно, при утворенні й екстракції схожих комплексів необхідним є присутність екстрагентів, що мають електроно-донорні атоми, наприклад атоми нітрогену, оксигену, чи сульфуру. До таких екстрагентів належать нейтральні екстрагенти. При доборі неорганічного ліганду й екстрагенту зручно користуватися принципом жорстких і м'яких кислот.

Для вдалої відповідності неорганічного ліганду й екстрагенту важлива й різниця в ступені жорсткості та м'якості. Наприклад, при екстракції жорстких металів дуже важлива основність, оскільки іон флуору практично не сумісний із жорсткими оксигенвмісними екстрагентами. Майже завжди ці метали екстрагуються у вигляді іонних асоціатів $[BH^+][MF_n^-]$. Якщо різниця в ступені жорсткості між лігандами невисока (Cl^- чи Br^- і ТБФ), то залежно від концентрації компонентів можуть екстрагуватися і змішанолігандні комплекси, і іонні асоціати.

2.3.6. Координаційно-несольватовані іонні асоціати

Більшість сполук, які екстрагуються, за винятком хелатів, існують в органічному розчиннику у вигляді іонних асоціатів. Незважаючи на те, що при утворенні іонних пар сили притягання швидше «фізичні», на відміну від «хімічних», що беруть участь в утворенні координаційних комплексів, два типи сполук підкоряються закону діючих мас. Відповідно для двох іонів A^+ і B^-, які сполучаються з утворенням (A^+, B^-) згідно з рівнянням $A^+ + B^- \Leftrightarrow (A^+, B^-)$, рівновага описується таким виразом: $K = \dfrac{[(A^+, B^-)]}{[A^+][B^-]}$.

Існування та властивості таких комплексів передбачив Н. Б'єрум. Ця теорія підтверджена роботою Фуосса та Крауса.

Група сполук, що розглядається, найповніше відповідає терміну *іонний асоціат*. Іонні асоціати, або іонні пари, – це сполуки, склад яких можна описати загальними формулами: $[MR_n]R'_m$, $(AH)_m[MR_n]$ або $[MA_m]MR_n$, де *M* – іон металу; *A* – органічна основа; *R* – електронейтральний ліганд. Іонні асоціати – це солі, які частково дисоційовані в розчинах, їх не можна віднести ні до простих солей, ні до комплексних сполук. Теорія Б'єрума пов'язує величину константи утворення іонного асоціату $K_{утв}$ з діалектичною константою розчинника ε, температурою та розміром іонів:

$$K_{утв} = \frac{4\pi N}{1000}\frac{e^2}{\varepsilon kT}Q(b), \qquad \text{де } b = \frac{e^2}{a\varepsilon kT}. \tag{60}$$

У рівнянні (60) *N* – число Авогадро; *e* – заряд електрона; *k* − константа Больцмана; *T* – абсолютна температура; $Q(b)$ – функція, яка може бути обчисленою; *a* – емпіричний параметр, що розглядається як між центрами зарядів іонів, що перебувають у парі.

Диполі, тобто іонні пари, у різній степені (що залежить від дипольного моменту іонної пари та розміру іонів) взаємодіють один з одним із утворенням квадродуполей. Асоціація з утворенням квадродуполей різко виражена в тому разі, коли і дипольний момент, і розмір іонів достатньо великі, коли ж розміри іонів великі, дипольний момент низький, то асоціація до квадродуполей незначна. Якщо дипольний момент великий і один із іонів має невеликі розміри, асоціація проходить досить інтенсивно й не обмежується утворенням квадродуполей. Краус прийшов до висновку, що всі солі, які мають один великий або один малий іон, сильно асоційовані. Особливо великі агрегати утворюються в розчинах із міцелярних і колоїдальних електролітів.

Іони з довгими карбоновими ланцюгами, наприклад мила, у водних розчинах утворюють агрегати, які називаються міцелярними іонами. В умовах, сприятливих асоціації, ці міцелярні іони об'єднуються з протилежно зарядженими іонами, що називаються протиіонами, в іонні пари з утворенням сполук, розчинних в органічних розчинниках. Якщо органічний розчин таких агрегатів контактує з водною фазою, проходить екстракція здебільшого аналогічна іонному обміну, в якому протиіон може обмінюватися з іншими іонами, присутніми у водній фазі.

Характеристики розчинності іонних асоціатів. Іонні асоціати можна розглядати як полярні молекули, що мають дипольні моменти, розчинність яких в органічних розчинниках переважно залежить від того, наскільки їх структура подібна до структури цих розчинників. Отже, якщо іон, що входить до складу ІА, включає в себе велику органічну групу, то можна з певністю очікувати розчинність останнього в органічних розчинниках. Наприклад, іонна пара [Cu(I)(2,9-диметилфенантролін)$_2^+$, ClO_4^-] розчинна в хлороформі, оскільки і іонна пара [$(C_6H_5)_4As^+$, MnO_4^-].

Оксонієві сполуки займають особливе місце серед іонних асоціатів, коли молекули розчинника беруть участь в утворенні комплексів, що екстрагуються. Оксигенвмісні органічні рідини − ефективні розчинники для ряду солей металів, унаслідок основного характеру атома оксигену. Завдяки цьому з'являється можливість включити молекулу розчинника в координаційну сферу іону металу й утворити іонний асоціат, що володіє структурною подібністю до розчинника. Отже, $Co(ClO_4)_2$, буде екстрагуватися октанолом імовірно у вигляді іонного асоціату [$Co(ROH)_6^{2+}$, $2(ClO_4^-)$]. Навіть солі електровід'ємних металів, наприклад $Ca(ClO_4)$, певною мірою екстрагуються.

Здатність оксонієвих розчинників витісняти молекули води з координаційної сфери іону металу, що володіє кислотними властивостями, залежить від основності оксигену в молекулі. Основність, своєю чергою, буде визначатися просторовим розташуванням електронів в атома оксигену, або електронною густиною. Іони металу, звичайно, значно більші за розміром, ніж протони, тому стеричні фактори при розгляді координації в цьому разі особливо важливі. Водночас конкурентна здатність води може бути знижена при використанні високих концентрацій солей чи кислот. Висока концентрація електролітів сприяє екстракції з трьох причин: відповідно до закону діючих мас – за наявності в електроліті однойменних аніонів спрощується заміщення води аніоном; завдяки сильному зменшення активності води; через зменшення діелектричної константи, що сприяє утворенню ІА.

2.3.7. Комплексні кислоти

Комплексні кислоти загальної формули H_nMX_{m+n}, де m – заряд іону металу, а n зазвичай рівне 1 або 2, наприклад $HFeCl_4$, H_2CdI_4,

$HNbF_6$, $HSbCl_6$, екстрагуються лише екстрагентами здатними до протонування в кислому середовищі, а також солями четвертинних амонієвих основ. Комплексні кислоти добре вилучаються і в макро-, і в мікрокількостях, що дає змогу переводити в органічну фазу мікроелементи та матрицю. Екстракція описується рівнянням

$$nH^+_{(в)} + M^{m+}_{(в)} + (m+n)X^-_{(в)} \Leftrightarrow H_nMX_{m+n(о)},$$

звідки $K_{ex} = \dfrac{[H_nMX_{m+n}]_{(о)}}{[H^+]^n_{(в)}[M^{m+}]_{(в)}[X]^{m+n}_{(в)}}$ (61)

і $D = K_{ex}[H^+]^n_{(в)}[X^-]^{m+n}_{(в)}$. (62)

Екстракція комплексних кислот оксигенвмісними екстрагентами протікає по гідратно-сольватному механізмі. Гідратований протон у процесі екстракції сольватується, утворюючи крупний органічний катіон, який, взаємодіючи з аніоном кислоти, утворює асоціат $[H_3O(H_2O)_pS_b]_n[MX_{m+n}]$.

Екстракція комплесних кислот здійснюється високоосновними оксигенвмісними екстрагентами (діетиловий ефір, метилізобутилкетон, трибутилфосфат та ін) й амінами (RNH_2, R_2NH, R_3N).

Екстракція комплексних кислот залежить від таких факторів:

1. Чим менший заряд іону, тим менша гідратація й тим краще вилучаються комплексні кислоти оксигенвмісними розчинниками, найгірше екстрагуються тризарядні аніони.

2. Збільшення розміру комплексного аніону сприяє екстракції.

3. Зі збільшенням стійкості комплексного аніону розширюється інтервал концентрації неорганічного ліганду й іонів водню, у якому здійснюється повна екстракція.

4. Збільшення електронейтральності периферійних атомів комплексу сприяє утворенню водневих зв'язків із молекулами води, тобто збільшує гідратацію комплексу й приводить до зниження екстракції, розгалужений радикал екстрагенту порівняно з лінійним зазвичай сприяє погіршенню екстракції.

5. Зниження сольватуючої здатності екстрагента стосовно гідрату протону приводить до зниження екстракції, розгалужений радикал екстрагенту стосовно лінійного зазвичай сприяє погіршенню екстракції.

2.4. Вплив різних факторів на екстракційну рівновагу

2.4.1. Вплив температури

Вплив температури на екстракційну рівновагу зумовлений такими причинами, як зміна розчинності речовини в кожній із фаз, зміна взаємної розчинності фаз, зміна здатності речовин до асоціації та дисоціації. Дослідження впливу температури на екстракцію важливе не лише з практичного погляду, а й для обчислення термодинамічних характеристик системи. Реально можливі три види кривих залежності константи (коефіцієнту) розподілу речовин від температури:

1. Зміна температури не викликає зміни величини K_D. Теплота екстракції (зміна ентальпії) $\Delta H \sim 0$.

2. Екстракція – процес екзотермічний ($\Delta H < 0$). З ростом температури величина K_D зменшується.

3. Екстракція – процес ендотермічний ($\Delta H > 0$). З ростом температури величина K_D збільшується.

У загальному випадку залежність величини екстракції від температури виражається рівнянням:

$$\ln K_D = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \qquad (63)$$

2.4.2. Кінетика екстракції

Екстракцію в аналітичній хімії проводять струшуванням екстракційної посуди вручну або за допомогою мішалок. При цьому органічна фаза розбивається на каплі, збільшується поверхня розділу. Розглянемо дві стадії, які визначають швидкість екстракції, а саме масоперенос і хімічну стадію.

Масоперенос (сумарний процес переходу речовини) – механічна стадія (швидкість струшування). Зазвичай, зі збільшенням інтенсивності струшування швидкість екстракції росте та встановлюється, здебільшого, за 0,5−5,0 хв. Проте дуже інтенсивне струшування недоцільне, оскільки утворюються стійкі емульсії.

Хімічна стадія. У багатьох випадках визначаюча стадія встановлення екстракційної рівноваги − хімічна стадія. Тоді коли процес екстракції визначається повільними хімічними рівняннями у водній або органічній фазі (гідроліз, полімеризація, окисно-відновні перетворення).

2.4.3. Висолювання та всолювання при екстракції

Висолювання – процес зменшення розчинності речовин у воді під впливом уведення великих кількостей добре розчинних солей. Кількісно висолювання описують відомим рівнянням Сеченова:

$$\lg \frac{s_в}{s_c} = kc, \qquad (64)$$

де $s_в$, s_c – розчинність речовини у воді та в присутності солі.

Якщо розглядати не розчинність, а пов'язану з нею величину екстракції, то рівняння перетворюється в

$$\lg \frac{D}{K_D} = kc. \qquad (65)$$

Висолювальну силу солей пояснюємо такими причинами: солі понижують діелектричну проникність водного розчину та впливають на структуру води; унаслідок гідратації солі зменшується кількість незв'язаної води та гідратація речовини. Ці фактори сумарно й приводять до зменшення розчинності речовини В у воді:

$$B(H_2O)_m + pK^+ + qA^- \Leftrightarrow B(H_2O)_{m-p-q} + K^+(H_2O)_p + A^-(H_2O)_q.$$

Висолювальна дія солей збільшується зі зменшенням радіуса та збільшенням заряду. Іони малого радіуса та великого заряду мають велику густину заряду, краще гідратуються й більшою мірою руйнують структуру води.

2.4.4. Природа розчинника

Для екстракції речовин із водних розчинів користуються найрізноманітнішими органічними розчинниками. Природа розчинника значною мірою впливає на екстракцію. Проте для кожної системи цей вплив може відбуватись по-різному.

Для розділення фаз потрібно, щоб густини розчинників суттєво відрізнялися і не змішувалися між собою. У табл. 11 наведено дані зі змішуваності розчинників.

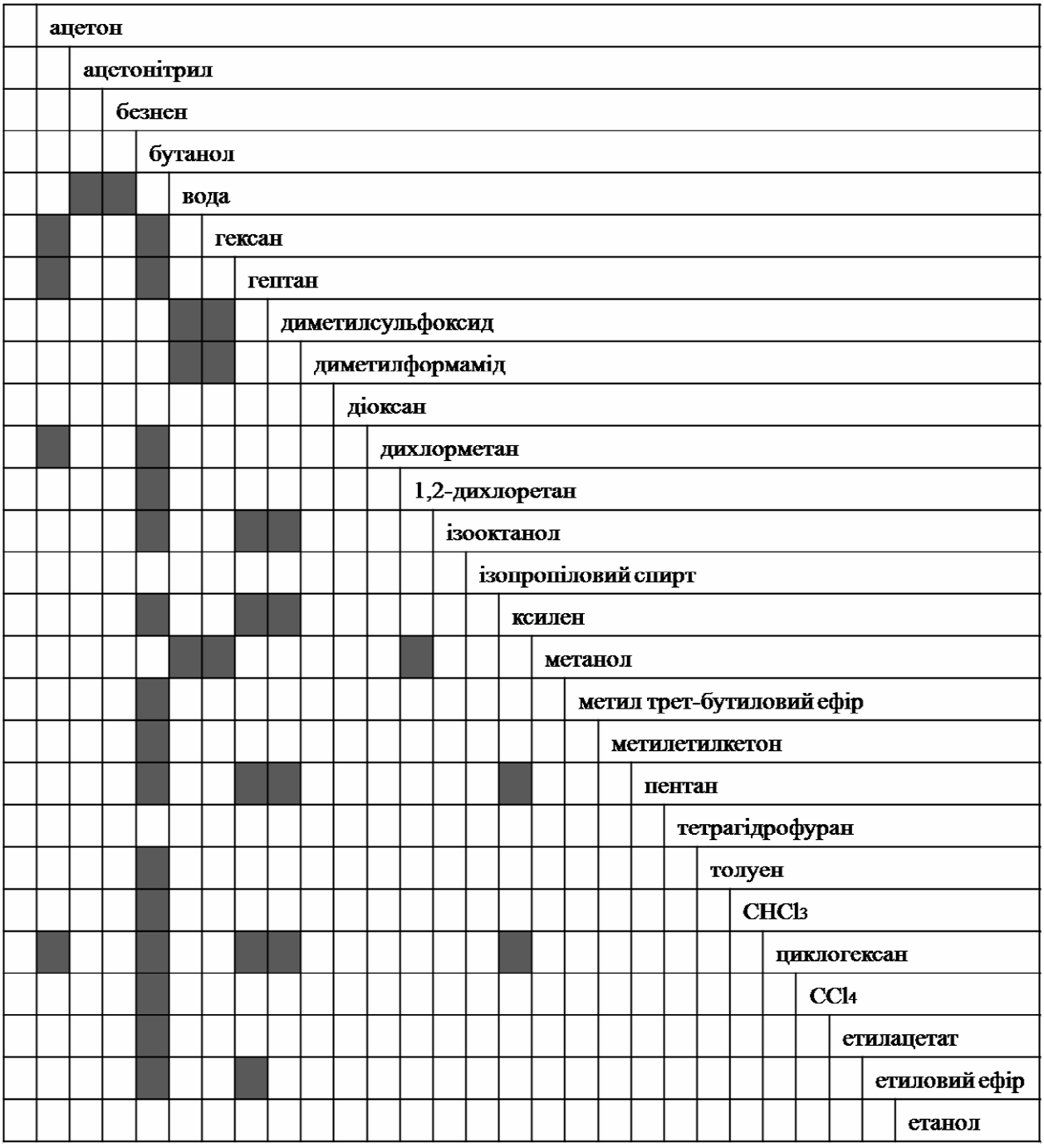
Сьогодні не розроблені надійні критерії для добору екстрагентів при екстракції різних систем. Часто обнадійливі результати можна отримати при екстракції сумішами органічних розчинників – «активного» та «інертного» або (рідше) двох «активних». У цьому разі, крім адитивної залежності, може спостерігатися синергетичний або анта-

гоністичний ефект. Синергетичний ефект проявляється в разі, коли екстракція сумішами ефективніша, ніж індивідуальними екстрагентами. Кількісну оцінку синергетизму вираховують із рівняння

$$k_{син} = \lg \frac{K_{D\,експ.}}{K_{D\,адд.}}. \qquad (66)$$

Таблиця 11

Змішуваність розчинників



Примітка: заштриховані поля – розчинники, які не змішуються; не заштриховані поля – розчинники, які змішуються.

Причинами проявлення такого ефекту може бути утворення змішаних сольватів, зміна ступеня асоціації, зміна розчинності, утворення молекулярних комплексів.

Антагоністичний ефект проявляється в разі, коли екстракція сумішами менш ефективна, ніж індивідуальними екстрагентами.

2.4.4.1. Розчинна здатність

Перш ніж обговорювати питання, пов'язані з розчинністю, потрібно вказати, що некритичне прирівнювання відношення розчинностей речовини, яку вилучають у кожному з двох розчинників, до коефіцієнта розподілу речовини між цими двома розчинниками може привести до помилок. Незважаючи на те, що основний механізм в обох випадках досить близький, зазвичай можна очікувати кількісного збігу відношення розчинності та коефіцієнта розподілу. Це пояснюють такими двома факторами.

Перший із них пов'язаний зі зміною коефіцієнтів активності речовини, яка розподіляється в кожній із фази при зміні загальної концентрації речовини. Коефіцієнт розподілу та відношення розчинностей можуть бути ототожнені в тому разі, коли концентрація речовини в кожному розчиннику наближується до насичення.

Значно більш суттєвою, але рідко причиною, яку визнають між невідповідністю значень коефіцієнта розподілу та відношенням розчинностей, є вплив присутності другого розчинника на розчинність сполуки в першому розчиннику. Якщо два розчинники практично не змішуються, можна припустити, що низька взаємна розчинність незначною мірою змінює активність кожного з розчинників. Проте речовина, яка розчиняється, може реагувати із другим розчинником, утворюючи інші сполуки (наприклад сольвати), які можуть змінювати характеристики розчинності, котрі суттєво відмінні від характеристик попередньої сполуки. У цьому разі розподіл мало пов'язаний чи взагалі не пов'язаний із відношенням розчинностей, що визначають для чистих розчинників. Наприклад, хоч розчинність перхлорату аргентуму у воді при 25 °С дорівнює приблизно 85 мас.%, а в толуені 50 мас.%, знайдено, що сіль при розподілі перебуває повністю у водній фазі. Це можна пояснити, очевидно, тим, що відбувається утворення гідратованого перхлорату аргентуму, який має незначну розчинність у толуені. Якщо брати до уваги сольватацію, то зіставлення розчинності й екстракції стає досить перспективним. У будь-

якому разі ці фактори, що визначають кількісну відмінність між розподілом і відносною розчинністю, не повинні перешкоджати виясненню близької якісної відповідності між цими двома явищами.

Загалом же *розчинність (S)* речовини в органічному розчиннику залежить від природи і самої речовини, і розчинника. Тому вважають, що константа розподілу близька до відношення розчинності речовини, що екстрагують, у різних фазах (рівняння 13, ст. 22). Наприклад, розчинність дитизону в хлороформі 17,8 г/мл, у воді – $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Звідси отримуємо $K_D \approx \frac{17{,}8}{5 \cdot 10^{-5}} = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ (експериментально знайдене значення $K_D = 7 \cdot 10^5$). Проте така закономірність проявляється не завжди. Особливо відчутна ця різниця, коли стан (форма) речовини в різних розчинниках не однаковий.

Фактори, які впливають на розчинність

Процес розчинності включає в себе складні міжмолекулярні взаємодії, оскільки при утворенні розчину, речовина, яка розчиняється, повинна бути вклинена між молекулами розчинника. Природа цих взаємодій може бути класифікована так:

Електростатичні зв'язки. Ці зв'язки утворюються завдяки електростатичним силам взаємодії між двома іонами, двома диполями чи іоном і диполем.

Розчинність електролітів у високополярному середовищі, наприклад у воді, викликається електростатичними силами. Порівняння розчинностей електролітів, що мають однакові або близькі вільні енергії утворення, указують на первинну роль електростатичних сил. При таких порівняннях енергія решітки розглядається як фактор, що визначає розчинність. У рядах галогенідів лужних металів, де відношення радіуса катіону до радіуса аніону зменшується до величини меншої від одиниці, а сума радіусів залишається постійною, енергія решітки спочатку майже не змінюється, а потім дуже різко зменшується. Так, сума величини енергій сольватації газоподібних іонів неперервно збільшується, сіль стає більш розчинною, коли співвідношення радіусів відповідних іонів < 1. Це видно з рівняння Борна:

$$\Delta F = -\frac{Z^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad (67)$$

де ε – діалектична константа; r – іонний радіус; Z – заряд іона; ΔF − вільна енергія системи).

1) *Водневі зв'язки.* Хоча ці зв'язки носять переважно електростатичний характер, вони всі настільки своєрідні, що особливий окремий їх розгляд достатньою мірою оправданий. Розчинну здатність води здебільшого пояснюють її здатністю утворювати водневі зв'язки. Розчинність сполук у воді або у спирті зумовлена швидше здатністю речовини до утворення водневих зв'язків, ніж його «полярністю», що характеризується дипольним моментом.

2) *Хімічні зв'язки.* Хімічні зв'язки, звичайно, залежать від специфічності системи й температури. Особливий інтерес виявляють кислотно-основні. Розчинність багатьох солей у воді, також як і в спиртах, ефірах, відображає, за Люісом, основний характер цих солей. Аналогічно розчинність іоду та інших кислот, за Люісом, в ароматичних розчинниках змінюється відповідно до електронної густини чи основності ароматичного ядра. Так, метилен як розчинник іоду кращий від ксилену, який, своєю чергою, кращий бензену; цей порядок паралельний до зміни електронної густини ядер указаних ароматичних сполук.

Розчинність солей металів у воді визначається дією згадуваних вище сил. У воді – рідині високо полярній (висока діалектична константа) – можлива дисоціація на катіони й аніони без додаткової затрати енергії. Більше того, основний характер води приводить до сольватації катіону за допомогою координації, наприклад $Ca(H_2O)_6^{2-}$ і $Cu(H_2O)_4^{2-}$, яка не тільки енергетично сприяє розчиненню, а й змінює іони, створюючи навколо них оболонку з молекул розчинника, так що іони відчувають менше електростатичне притягання та стають подібними розчиннику.

Більшість солей металів, які є сильними електролітами, не суттєво розчиняються в органічних розчинниках. Первинною функцією комплексоутворюючих реагентів, які використовують для екстракції металів, є утворення з металом такої сполуки, яке більше розчинне в органічних розчинниках, ніж у воді. Відповідно до класифікації екстракційних систем, фактори, які впливають на розчинність екстракційних систем, були обговорені окремо для хелатів та іонних асоціатів.

2.4.4.2. Діелектрична проникність, параметр розчинності Гільдербранда, міжфазовий поверхневий натяг, донорне число

Діелектрична проникність (ε) характеризує міру ослаблення зв'язку між аніоном і катіоном. У розчинниках із низьким значенням ε

речовина практично не дисоціює (і навпаки). Особливо важливою є величина ε при екстракції іонних асоціатів. Раніше вважали, що зі збільшенням ε росте й екстракція. Нині показано, що така тенденція спостерігається лише при використанні органічних розчинників з $\varepsilon < 5$. На екстракцію неелектролітів і слабих електролітів величина ε впливає менше.

Параметр розчинності Гільдебрана – величина, яка характеризує розчинну здатність екстрагента. Визначається з рівняння

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}, \qquad (68)$$

де ΔE – енергія випаровування розчинника, *Дж/моль*; V – об'єм розчинника, $дм^3$.

Гільдебранд запропонував рівняння, що зв'язує K_D з δ:

$$RT \ln K_D = V(\delta_в - \delta_о) \cdot [0{,}5(\delta_в - \delta_о) - \delta_i], \qquad (69)$$

яке дає непогані результати при екстракції малополярних речовин малополярними розчинниками. Для інших систем рівняння не спрацьовує. І. Коренман уточнює, що екстракція максимальна, якщо δ розчинника й речовини, яка екстрагується, близькі.

Міжфазовий поверхневий натяг (σ) – натяг на поверхні розділу водної й органічної фаз – впливає на екстракцію згідно з рівнянням Г. Уліга:

$$\lg \frac{1}{K_D} = \frac{\sigma \cdot r^2}{2{,}303 \cdot RT} \cdot \frac{\pi \cdot N_A}{1} - \frac{\Delta E}{2{,}303 \cdot RT}, \qquad (70)$$

де r – радіус молекули речовини; N_A – число Авогадро; ΔE – енергія взаємодії речовини, що екстрагується, з розчинником. Насправді ж часто спостерігаються винятки із цієї закономірності.

Донорне число (DN_{SbCl_5}) – величина, що чисельно дорівнює ентальпії ΔH, узятій із протилежним знаком, хімічної реакції взаємодії в дихлоретані О- та N-міщующих розчинників із $SbCl_5$ як стандартним акцептором. Може бути характеристикою екстракційної здатності диполярних апротонних розчинників.

Отже, незважаючи на те, що всі з приведених фізико-хімічних параметрів розчинників впливають на екстракцію, жоден із них не визначальний, не може однозначно запрограмувати екстракцію. Отож, екстракція – процес значно складніший, ніж видається на перший погляд. У табл. 12 наведено деякі фізико-хімічні параметри поширених екстрагентів.

Таблиця 12

Деякі фізико-хімічні параметри екстрагентів

Екстрагент	Формула	ε	δ	σ	DN
н-гексен	C_6H_{14}	1,89	472	49,7	–
Діетиловий ефір	$(C_2H_5)_2O$	4,30	485	9,7	19,2
Циклогексен	C_6H_{12}	2,02	530	50,0	–
Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	6,40	556	6,8	17,1
п-Ксилен	$C_6H_4(CH_3)_2$	2,27	563	29,9	–
Чотирихлористий карбон	CCl_4	2,24	563	43,7	
Хлороформ	$CHCl_3$	5,00	588	31,6	–
Бензен	C_6H_6	2,28	582	34,1	–
Нітробензен	$C_6H_5NO_2$	35,70	718	25,2	4,4
Хлорбензен	C_6H_5Cl	5,90	614	37,9	–
Трибутилфосфат	$(C_4H_9O)_3PO$	8,00	–	–	23,7

2.4.4.3. Метод кореляційних рівнянь Гаммета

Перспективним убачають шлях дослідження кореляцій між будовою (складом) речовин і їх константою розподілу. В основу такого підходу покладено рівняння Гаммета, яке ґрунтується на лінійній залежності між $\lg K_{ex}$ за участю вихідної (стандартної) речовини й її похідної (з різними замісниками):

$$\lg K_x = a \lg K_o + \pi \quad \text{або} \quad \lg K_{Dx} = a \lg K_{Do} + \pi, \qquad (71)$$

де π – відрізок, який відсікається на осі ординат; $a = \operatorname{tg}\alpha$.

Особливо добре узгоджуються отримані таким чином дані з експериментально одержаними при екстракції гомологів (гомологами). У цьому разі $\pi = \lg K_D(CH_2)$ (гомологічна різниця). Це практично стала величина при екстракції гомологів одним і тим же розчинником.

У деяких випадках можна врахувати не лише вплив гомологічної різниці, а й усіх замісників, уважаючи, що константа розподілу K_D речовини складається із часткових значень K_D, які вносяться кожним замісником. Так, для молекули н-бутиламіну CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2:

$$\lg K_D = \lg K_D(CH_3) + 3\lg K_D(CH_2) + \lg K_D(NH_2).$$

При цьому гідрофобні групи (CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$) підсилюють значення $\lg K_D$, а гідрофільні (OH, COOH, COH) – послаблюють його. Наприклад, експериментальне значення $\lg P$ екстракції янтарної кислоти діетиловим ефіром становить -0,81, а обчислене:

$$\lg K_{D_o} = 2\lg K_D(CH_2) + 2\lg K_D(COOH) = 2 \cdot 0{,}52 + 2 \cdot (-0{,}93) = -0{,}82.$$

2.4.4.4. Вимоги до органічних розчинників

Головна вимога – *повнота вилучення* речовини з водного розчину. Проте інколи не потрібно досягати дуже високих значень константи розподілу, оскільки в цьому разі збільшується й екстракція сторонніх речовин. Звідси виходить друга важлива вимога до органічних розчинників – *селективність*. Важливо, щоб розчинник екстрагував зі складних систем одну або кілька речовин. Отже, найбільш ефективний розчинник рідко є селективним. У принципі все залежить від завдання, що стоїть перед дослідником: розділення, концентрування чи виявлення речовин, а також від послідуючого кількісного методу визначення.

Крім того, органічні розчинники повинні відповідати певним технологічним вимогам, серед яких важливі: мінімальна розчинність у воді, малий тиск насичених парів при кімнатній температурі й температура кипіння вище 50 °С, густина повинна відрізнятись від густини води (інакше є імовірність утворення емульсії), негорючість, нетоксичність, дешевизна, чистота (установлюють порівнянням його фізико-хімічних властивостей із відомими величинами для чистих речовин).

2.5. Гомогенна рідинна екстракція

Гомогенна рідинна екстракція (*homogenous liquid-liquid extraction, HLLE*) ґрунтується на явищі розділення фаз із гомогенного розчину, а досліджувані розчини екстрагуються в розділену фазу. У гомогенній рідинній екстракції початковий стан (перед розділенням фаз) – гомогенний розчин, тобто немає взаємодії між водною фазою та фазою водорозчинного органічного розчинника. Інакше кажучи, площа поверхні межі розділу фаз нескінченно велика на початковому етапі. Відповідно, жодного енергійного механічного перемішування не потрібно. Процедура проста, потребує тільки додавання реагенту.

Проте метод гомогенної рідинної екстракції має недоліки. Іноді він не сумісний із деякими інструментальними аналізами, або вимагається додавання таких реагентів як кислота, основа, сіль та інші, у результаті чого деякі з досліджуваних сполук можуть руйнуватися; крім того, додавання реагенту викликає виділення тепла під час реакції.

2.6. Рідинна екстракція під тиском (прискорена рідинна екстракція)

Рідинна екстракція під тиском, або як її частіше називають прискорена рідинна екстракція (*accelerated solvent extraction, ASE*) протікає за підвищеної температури (100−180 °С) і тиску 1500−2000 psi. При цьому ступінь вилучення аналіту еквівалентний такому ж, якщо проводити екстракцію в сокслеті. Суху подрібнену тверду пробу масою 10−30 г (висушують на повітрі чи перемішуванням з безводним Na_2SO_4), що складається з маленьких часточок (150−175 мм), загружають у герметичну комірку (11−33 $см^3$). Комірку нагрівають за потрібної температури, герметизують із необхідною системою розчинника та насосу. Екстрагують упродовж 5 хв, потім екстракт відбирають. Передбачається, що екстракційна ефективність рідинної екстракції за високої температури та тиску краща порівняно з екстракцією за кімнатної температури й атмосферному тиску, оскільки збільшується розчинність аналіту, а також це пов’язано з переносом мас і порушенням рівноваги поверхні. За високої температури розчинність і дифузійна швидкість аналіту збільшується, а в’язкість розчинника зменшується. Високий тиск зберігає розчинник рідким вище його температури кипіння і дає змогу розчиннику швидко проникати в матрицю. Підвищена температура й тиск руйнують зв’язки між аналітом і матрицею, тобто Ван-дер-вальсові, водневі зв’язки, дипольні взаємодії розчинених молекул й активних центрів матриці. Крім багатьох переваг, цей метод має свої обмеження. По-перше, під час нагрівання проба може модифікуватися. Друга проблема – це осадження твердих частинок, коли проба переноситься з нагрітої екстракційної комірки. Під час такого трансформування, частину аналіту можна втратити внаслідок осадження речовини. Основне застосування прискореної рідинної екстракції – вилучення аналіту, адсорбованого на матриці проби, який важко вилучається доти, поки не докласти додаткової енергії.

2.7. Екстракція за допомогою мікрохвиль

Порівняно з класичною екстракцією більш вигідним для виділення і/чи преконцентрування є відносно новий метод екстракції за допомогою мікрохвиль (*microwave-assisted extraction, MAE*).

Мікрохвильова екстракція дає змогу:

- пришвидшити процес екстракції в багато разів (завдяки росту температури точки кипіння розчинника, що дає змогу підвищити температуру реакції, а також завдяки постійному перемішуванню в об'ємі);
- точно контролювати параметри реакції (температура, час), забезпечує відтворюваність процесу;
- можуть використовуватися різні типи розчинників, що дає змогу легко адаптувати традиційні методи для їх використання в системах мікрохвильової екстракції; можливість використання також і неполярних розчинників (наприклад гексану);
- значне зменшення розходу розчинників;
- вищий, стосовно традиційних методів, ступінь вилучення;
- стації фільтрування та випарювання проводять без переносу зразка.

2.8. Ультразвукова пришвидшена екстракція

Ультразвукова пришвидшена екстракція (*ultrasound-assisted liquid extraction, USE*) ґрунтується на використанні ультразвукових коливань. Ультразвукові хвилі створюють знакоперемінний тиск, кавітацію (процес порушення безперервного плину в рідині) та «звуковий вітер», унаслідок чого прискорюється просочуваність та розчинення матеріалу, збільшується швидкість обтікання частинок сировини, у суміжному дифузійному шарі екстрагента виникають турбулентні та вихрові потоки. Молекулярна дифузія в клітинах матеріалу та у дифузійному шарі змінюється на конвективну, що призводить до інтенсифікації масообміну. Виникнення кавітації викликає руйнування клітин. При цьому екстрагування прискорюється на декілька хвилин за рахунок вимивання екстрагованих речовин із зруйнованих клітин.

На вихід речовин впливають інтенсивність і тривалість ультразвукового опромінення, температура екстрагента, співвідношення сировини й екстрагента.

Під час отримання екстрактів із сировини рослинного походження ультразвуковим екстрагуванням потрібно враховувати:

- на ефективність і тривалість процесу екстрагування впливає дисперсність сировини, тому перед екстракцією сировину подрібнюють;

- висушену рослинну сировину замочують перед екстрагуванням (процес замочування залежить від швидкості витіснення повітря з клітини, що утримується доти, поки не станеться його розчинення в екстрагенті);
- при проведенні екстрагування потрібно забезпечити доступ екстрагента до кожної частинки; це досягається перемішуванням під час обробки, а також зменшенням співвідношення сировина/екстрагент;
- підігрівання екстрагента в допустимих межах інтенсифікує екстрагування, проте не слід перегрівати екстрагент, оскільки зі збільшенням температури починається інтенсивне утворення газових бульбашок й інтенсивність передачі ультразвукової енергії падає.

Особливістю ультразвукової екстракції є те, що обладнання має можливість неперервної роботи й підходить для масового екстракції лікарських препаратів із рослин; зменшується час екстрагування; процес проходить за пониженої температури, що дуже важливо для екстракції термочутливих фармацевтичних інгредієнтів. Однак при екстракції ультразвуком можна змінити не тільки структуру озвучуваної молекули, її просторову орієнтацію і властивості, а й деформувати, рвати молекулярний ланцюг на окремі фрагменти.

2.9. Центробіжна екстракція

Центробіжну екстракцію проводять, використовуючи фільтрувальну центрифугу. За рахунок центробіжних сил первинний сік видаляється з кліткового матеріалу, на його місце подається свіжий екстрагент, який знову видаляється з матеріалу. Екстрагент циркулює до насичення, а потім замінюється новим. Метод забезпечує значне пришвидшення екстракції.

2.10. Електроімпульсний спосіб інтенсифікації екстракції

При електроімпульсному способі інтенсифікації екстракції коливальні рухи рідини відбуваються при створенні в ній високовольтного розряду та виділення сильного електромагнітного випромінення

в дуже короткий проміжок часу. Високі значення миттєвої сили, яка виділяється в імпульсному електричному пробої рідини при розряді конденсатора, створює електрогідравлічний ефект у десятки тисяч атмосфер і переміщення рідини зі швидкістю сотень метрів за секунду, створюється мікровибух.

У магнітоімпульсному екстракторі під дією і з частотою зміни електромагнітного поля коливаються рухома електропровідна мембрана, яка передає імпульсні рухи екстрагенту. У результаті її коливального руху утворюється плоский імпульс знакоперемінного тиску, який і сприяє екстракції.

2.11. Екстракція як метод виділення біологічно-активних речовин із рослин

Виділення біологічно-активних речовин із рослин − одна з важливих стадій в отриманні лікарських препаратів. Основні проблеми при вилученні біологічно-активних речовин із рослин полягає в такому: виділення біологічно-активних речовин може супроводжуватися їх розкладом під дією розчинників, температури, умов виділення, а також дією ферментів, що містяться в рослинній сировині. Досить часто в рослинах міститься декілька біогенетично пов’язаних сполук, схожих за своєю хімічною структурою та властивостями, що ще більше ускладнює завдання.

Екстракційні методи, які найбільш широко використовують для виділення БАР із рослин, включають у себе такі методи.

Мацерація – настоювання (використовують для отримання настойок, екстрактів). Мацерація проста, не потребує дорогого обладнання. Однак при мацерації:

- діючі речовини вилучаються не повністю (менше 90 %);
- процес тривалий, оскільки швидкість дифузійного процесу невелика;
- у вилученнях завищений уміст баластних речовин (високомолекулярні сполуки, пектини, слизи, білки та ін.);
- трудоємність (подвійне пресування, промивання шрота);
- значні втрати при дифузії та випаровування екстрагента;
- важкість перемішування, оскільки набухла рослинна маса на дні настійника злежується.

Ремацерація – неодноразове настоювання. Широко використовують при виготовлення густих і сухих екстрактів. Дробна мацерація, або ремацерація, передбачає періодичне оновлення екстрагента. При цьому він розділяється на порції і час настоювання. Повторна мацерація декількома меншими порціями свіжого розчинника дає кращі результати вилучення, ніж мацерація в один етап усією кількістю розчинника.

Перколяція – неперервна фільтрація, проціджування екстрагента скрізь шар сировини. Реперколяція – це повторна багаторазова перколяція, яка дає змогу отримувати концентровані екстракти при повному вилучення сировини.

2.12. Екстракція за Сокслетом й автоматизована екстракція за Сокслетом

Для вилучення індивідуальної речовини або певної суміші із сухих продуктів у лабораторіях використовують безперервну екстракцію за Сокслетом. Її запропонував Сокслет (*Franz von Soxhlet*) 1897 р. для вилучення жиру з твердої проби. Зліва на рис. 9 екстрактор Сокслета, й автоматизовану систему (справа) для екстракції за Сокслетом (*Soxtec*).

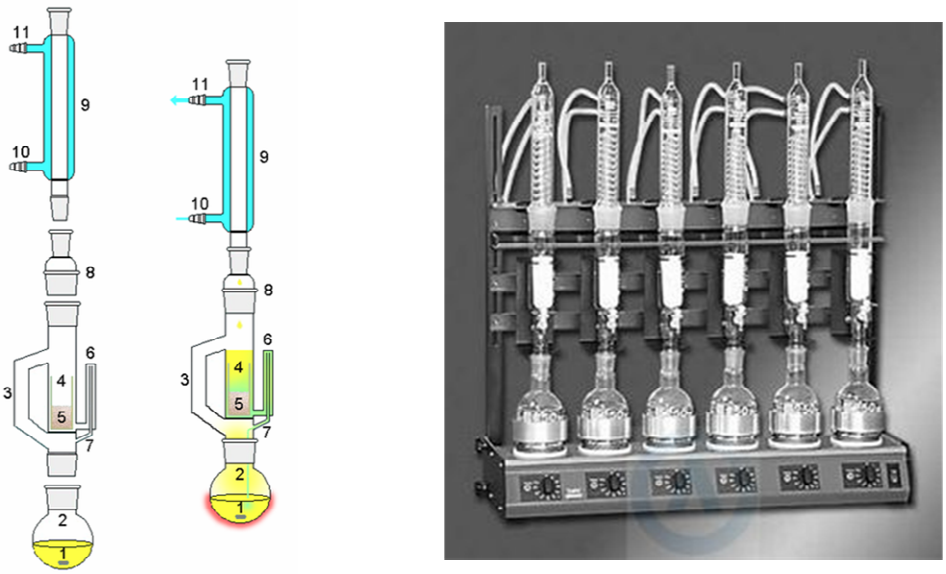


Рис. 9. Зліва **– Екстрактор Сокслета: 1 – якір магнітної мішалки; 2 – колба для кипятіння екстрагента; 3 – трубка для парів розчинника; 4 – патрон із пористого матеріалу; 5 – суха суміш; 6 – сифон; 7 – злив сифона; 8 – перехідник; 9 – зворотній холодильник; 10, 11 – патрубки для холодної води.** ***Справа*** **– автоматизований екстрактор Сокслета**

Спочатку тверду пробу поміщають у напівпроникний целюлозний «наперсток», який уставляють в апарат Сокслета. Розчинник у круглодонній колбі підігрівають до кипіння. Пари піднімаються через зовнішню камеру й конденсатор, потім конденсується і просочується через зразок. Екстракційна камера зі зразком повільно заповнюється теплим розчинником доти, поки не стане майже повною, випорожнюється через трубку. Промивний розчинник повертається з екстрагованими сполуками в колбу. При кожному наступному повторі процесу розчинник у колбі стає більш концентрованим, оскільки більше речовин вилучається з твердої маси. Екстракцію вважають завершеною, якщо розчинник має вихідний колір (за умови, що сполуки забарвлені). Це означає, що більше нічого не вилучається зі зразка розчинником. Основними недоліками методу довга його тривалість (6−48 год) та великий об'єм розчинника.

Автоматизований метод (*Soxtec*) проводиться в три стадії: кипіння, промивання, вилучення розчинника (справа рис. 9). На першій стадії наперсток, який мітить зразок, занурюють у киплячий розчинник на 60 хв. Екстракція проходить швидше внаслідок тісного контакту між киплячим розчинником і зразком. На другій стадії наперсток із пробою піднімається над киплячим розчинником. Конденсований розчинник крапає на зразок, вилучає органічні речовини й повертається назад у резервуар розчинника. Це триває близько 60 хв. Третій етап – це концентрування, 10−20 хв розчинник випарюють в концентраторі Кудерна−Даніш до 1−2 $см^3$.

У лабораторній практиці хімічного синтезу екстракцію можна застосовувати для виділення чистої речовини з реакційної суміші або для безперервного видалення одного з продуктів реакції з реакційної суміші під час синтезу.

2.13. Надкритична рідинна (флюїдна) екстракція

Надкритична рідинна екстракція, НКРЕ (*Supercritical Fluid extraction, SFE*) − відносно новий метод, який використовують для вилучення речовин за допомогою спеціальних екстрагентів – «надкритичних» рідин. Такими екстрагентами можуть бути рідкі CO_2 ($T_{кр}$ = 31,1 °С, $P_{кр}$ = 72,9 атм), N_2O ($T_{кр}$ = 36,5 °С, $P_{кр}$ = 71,7 атм),

CH_3OH ($T_{кр}$ = 240 °С, $P_{кр}$ = 78,5 атм) та інші, які використовують у стані надкритичної температури чи тиску, де співіснують і газ, і рідина, що й відрізняє цей метод екстракції від інших видів, у яких розчинником використовують органічне середовище. Перераховані гази переходять у рідкий стан за високих тисків, тому НКРЕ проводять в автоклавах. Після закінчення екстракції тиск в автоклавах понижують до атмосферного, газ-екстрагент відлітає, а в автоклаві залишаються лише екстраговані речовини. Їх розчиняють у відповідних розчинниках, які аналізують. Розрізняють пряму та непряму НФЕ.

Стан надкритичної рідини визначають станом речовини, що знаходиться вище її критичної температури та тиску, за яких речовина може існувати як пара й рідина в стані рівноваги. Таке утворення стану надкритичної рідини ілюструє діаграма чистого CO_2 (рис. 10). Як видно, CO_2 у своєму твердому, рідкому й газових станах може співіснувати за потрійної точки. У критичній точці (T = 31,1 °С, P = 74,9 атм) густина двохфаз (рідкої та газової) приближується і стає ідентичною, відстань між газом та рідиною зникає, крива кипіння доходить до кінця. CO_2 у такому стані надкритичної рідини характеризується фізичними та термічними властивостями, що є між чистою рідиною й газовою формою CO_2. Стан надкритичної рідини має високі коефіцієнти масообміну, що подібні до газу й властивості розчинника, подібно до рідин. Крім того, стан надкритичної рідини характеризується низькою в'язкістю та майже нульовим поверхневим натягом.

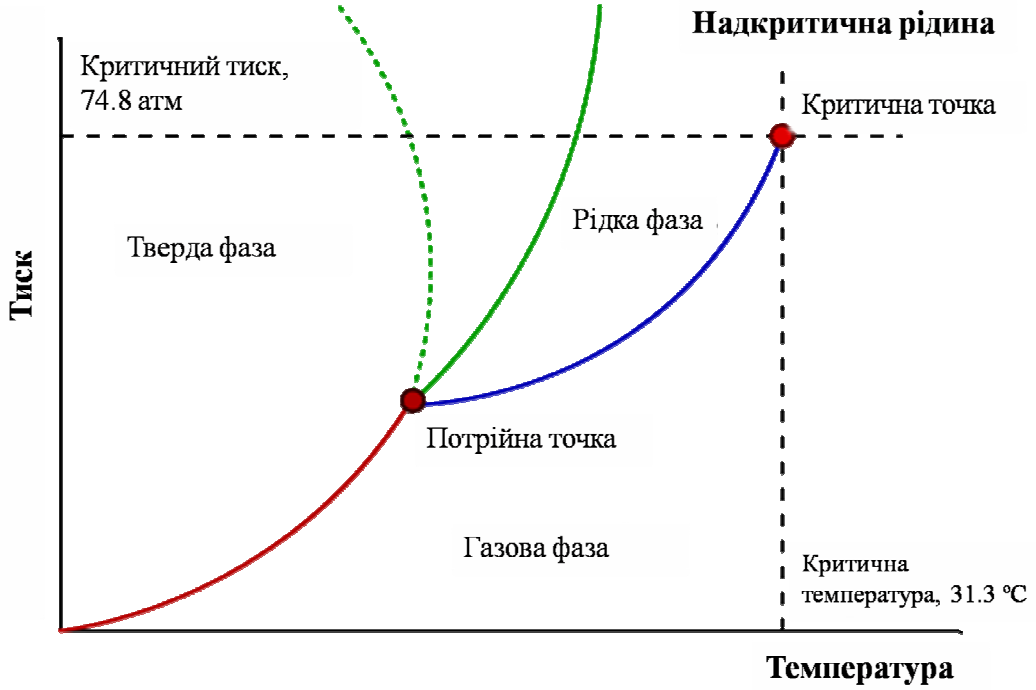


Рис. 10. **Діаграма стану CO_2**

Густина, в'язкість, коефіцієнт дифузії надкритичної рідини перебувають посередині між рідиною та газом. Висока дифузність стану надкритичної рідини робить його можливим для легкого проникнення в пористі й волокнисті тверді речовини. Тому стан надкритичної рідини проявляє добру екстракційну ефективність.

Схематично схема надкритичного екстрактора подана на рис. 11, який складається із циліндра надкритичної рідини, насоса для стиснення CO_2, печі для підігріву, яка містить екстракційну комірку, обмежувач для підтримування високого тиску в екстракційному потоці та місткість для збирання проби.

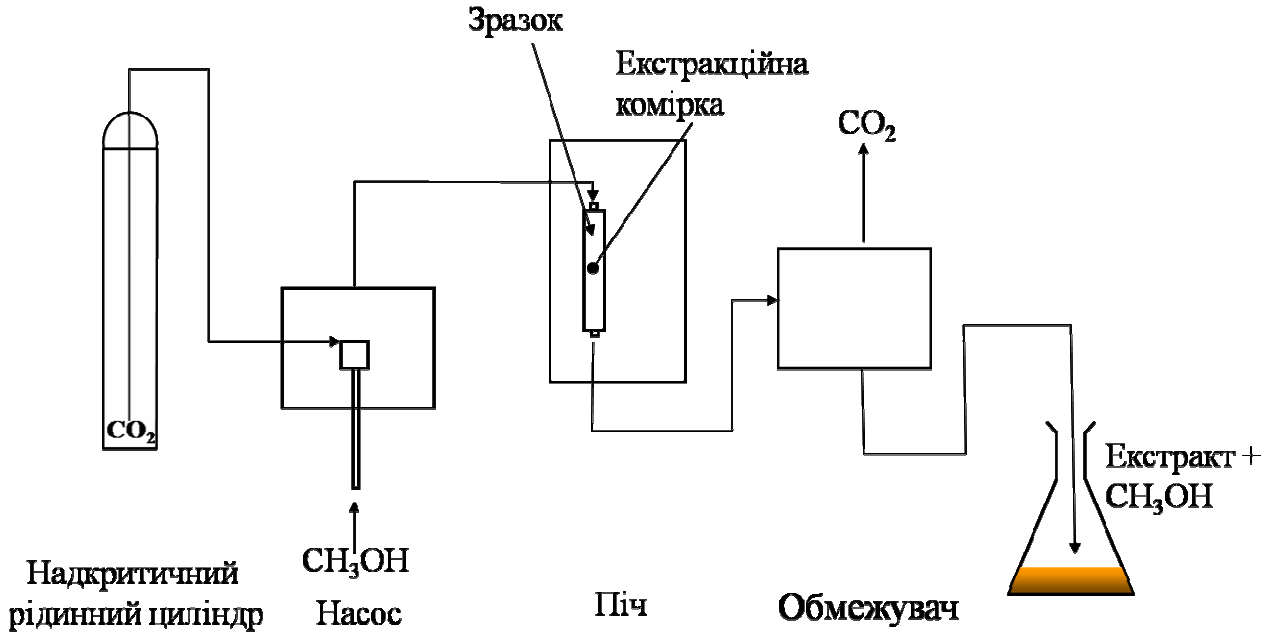


Рис. 11. **Схематична діаграма надкритичної флюїдної екстракції**

Аналіт уловлюється внаслідок пропускання зжатої речовин-вмісної надкритичної рідини через віалу з розчинником чи твердим адсорбційним матеріалом. Після розгерметизовування, CO_2 виділяється як газ.

НФЕ широко використовують насамперед для «перероблених» зразків: клейних проб і дьоготь подібних речовин, твердих проб, у яких аналіти сильно адсорбовані на поверхні, матеріалів рослинного та тваринного походження, що містять капсульовані аналіти, для температурно чутливих аналітів. Переваги екстракційного флюїду CO_2 проявляється в низькій в критичній температурі та тиску, дешевизні, високій чутливості, низькій токсичності й реакційній здатності, недолік – у низькій полярності при екстракції полярних речовин, зокрема фенолів.

Надкритичні CO_2-екстракти − новий напрям на світовому ринку екстрактів. При тиску понад 73,8 атм. практично за будь-яких температур можна вилучати максимальну кількість активних речовин із рослинної сировини. Наприклад, у ромашці цінні речовини хамазулен і матрицин. Згідно з результатами методу надкритичної флюїдної екстракції їх міститься близько 1 %. Для порівняння – при екстракції пропіленгліколем (один із найпоширеніших екстрагентів) ці речовини відсутні взагалі.

Основні переваги надкритичних флюїдів як розчинників:

- відповідність властивостей газів за високих тисків (низька в'язкість, високий коефіцієнт дифузії) і рідин (висока розчинна здатність);
- швидкий масоперенос, що здійснюється завдяки низькій в'язкості й високому коефіцієнту дифузії;
- відповідність малого міжфазного натягу з низькою в'язкістю і високим коефіцієнтом дифузії, що дає змогу надкритичним флюїдам проникати в пористі середовища легше порівняно з рідинами;
- висока чутливість розчинної здатності надкритичних рідин до зміни тиску чи температури;
- простота розділення надкритичних флюїдів і розчинених у них речовин при пониженні тиску.

2.14. Субкритична екстракція водою

Останнім часом інтенсивно ведуть дослідження в такій галузі, як субкритична екстракція водою (*Subcritical water extraction, SWE*). Субкритичний стан води – це стан води за температури понад 100 ºС до критичної температури 374 ºС, що триває під тиском вище тиску насиченої пари за даної температури, що дає змогу воді залишатися в рідкому стані й мати границю розділу фаз із парою за умови існування достатнього об'єму.

Залежно від тиску й температури вода має здатність змінювати свої фізико-хімічні параметри (діалектричну проникність, в'язкість, теплоємність, коефіцієнт дифузії та густину). У цих умовах поводить себе подібно до полярного органічного розчинника.

Принципова відмінність цієї технології від наявної на сьогодні надкритичної флюїдної CO_2 екстракції – використання властивостей

води як середовища для розчинення-екстракції органічної речовини, що перебуває в рослинному матеріалі, а також одночасне використання води як реагенту в хімічній реакції, що проходить в середовищі, хімічні властивості якого контролюються температурою, тиском і каталізаторами.

Російські вчені дослідили екстракцію субкритичною водою біофлавоноїдів, алкалоїдів, гліциризинової кислоти й інших біологічно-активних речовин.

2.15. Екстракція в точці помутніння

Метод температурно-індукованого фазового розділення називається також екстракцією в точці помутніння (*cloud point microextraction, CPE*) й ґрунтується на властивості деяких органічних сполук, переважно поверхнево-активних речовин, розчинятися у водних розчинах нижче критичної точки (температури помутніння) й не розчинятися вище за цю температуру. Будь-які гідрофобні молекули (гідрофобні органічні сполуки або іони металів, які прореагували з відповідним гідрофобним хелатним агентом) у розчині здатні реагувати та зв’язуватися в міцели й концентруватися в невеликому об’ємі поверхнево-активної фази.

Метод екстракції в точці помутніння, як метод концентрування, має переваги, а саме: низька вартість, безпека, добра здатність концентрувати аналіти з високим ступенем вилучення та концентрування.

Метод екстракції в точці помутніння − ефективний метод концентрування проб, який покращує чутливість і селективність таких методів, як полум’яна ААС, ВЕРХ, капілярний електрофорез, проточно-інжекційний аналіз.

2.16. Міцелярна екстракція

Серед способів розділення і концентрування велику популярність мають методи міцелярної хроматографії та міцелярної екстракції, які дають змогу відмовитися від використання токсичних із різким запахом органічних і неорганічних розчинників. Міцелярна екстракція передбачає об’єднання та виділення в окрему макрофазу величезного

числа міцел. Здійснюється це нагріванням розчину (неіонні ПАР), додаванням кислоти (аніонні ПАР) або електроліту (катіонні ПАР). Такий спосіб екстракції належать до методів «зеленої» хімії, оскільки в ньому не використовують токсичні органічні розчинники.

Перспективність застосування міцелярної екстракції в аналізі зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування мікродомішок при використанні малих об'ємів проби, здатністю фази міцели НПАВ вилучати і гідрофобні, і гідрофільні сполуки, легко комбінується з різними фізико-хімічними методами визначення.

2.17. Твердофазна екстракція

Упродовж багатьох років основними методами розділення та концентрування визначуваних речовин були рідинна екстракція, осадження, центрифугування, колонна та тонкошарова хроматографія. Така підготовка зразків − тривалий і багатостадійний процес, що вимагає витрати великої кількості особливо чистих розчинників і реактивів, додаткового устаткування й трудовитрат.

Справжнім переворотом у практиці пробопідготовки був запропонований понад 20 років тому простий і ефективний метод, ґрунтований на виділенні компонентів, через сорбцію на твердому носії. Метод отримав назву «твердофазна екстракція», ТФЕ (*Solid-phase extraction, SPE*). Здебільшого ТФЕ-процес протікає за дискретною схемою «посадка-змив», нагадуючи ступінчасте градієнтне елюювання, хоча можливі фільтраційний та витіснювальний варіанти. Отже, ТФЕ – метод, подібний до колонної хроматографії, який ґрунтується на специфічних взаємодіях компонента (чи компонентів матриці, що заважає визначенню), який виділяється, зі сорбентом. Сорбент міститься в невеликому патроні («Cartridge»). ТФЕ застосовують для підготовки та концентрування проби різної природи перед їх аналізом різними методами (спектральними, електрохімічними, хроматографічними та ін.).

Основні методи ТФЕ:

1. Одностадійне очищення – коли всі небажані компоненти проби утримуються на сорбенті, а аналіт вимивається з розчином проби, який збирається для аналізу.

2. Двостадійне очищення та концентрування – коли аналіти вилучаються, а всі інші компоненти проби вимиваються, аналіт елююється розчинником і збирається для аналізу.

Двостадійне очищення та концентрування – коли аналіти та деякі небажані компоненти проби утримуються, інші небажані компоненти проби вимиваються. Аналіти та сукупні компоненти фракціонуються методом ступінчастого або безперервного елюювання (градієнт pH, іонної сили або елююючої сили розчинника).

На рис. 12 проілюстровано «класичні» (1, 2) й адсорбційні методи (3−5) підготовки проби. Стисло опишемо кожен із режимів ТФЕ.

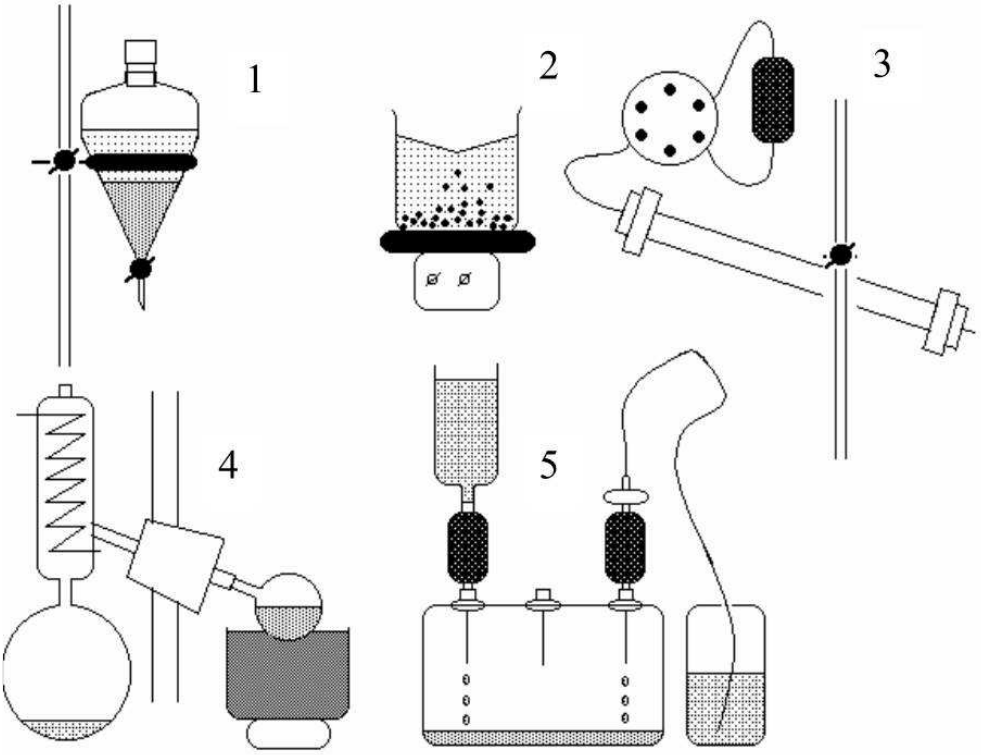


Рис. 12. **Методи підготовки проби: 1 та 2 – класичні методи, 3 – статичний режим ТФЕ, 4) динамічний онлайн режим ТФЕ, 5) динамічний оффлайн режим ТФЕ**

У статичному режимі ТФЕ адсорбційний матеріал витримується в рідкому зразку до досягнення адсорбційної рівноваги, а потім переноситься в ємність з елююючим розчинником, де відбувається змивання аналіту з адсорбенту. Цей режим вимагає часу для встановлення адсорбційної рівноваги в системі, тому використовують відносно рідко.

В *онлайн*-режимі концентруючий картридж під'єднується до інжекційного крану замість дозуючої петлі. В *оффлайн*-режимі стадії пробопідготовки та ідентифікації аналітів апаратурно відокремлені. Переваги та недоліки адсорбційних методів (динамічного онлайн- та оффлайн-режимів ТФЕ) пробопідготовки проб наведено на рис. 13.



Рис. 13. **Переваги та недоліки онлайн- та оффлайн-режимів ТФЕ**

Усі методи ТФЕ за принципом утримування можна розділити на утримуючу та неутримуючу ТФЕ. За неутримуючої ТФЕ цільовий компонент із домішками наноситься на підготовлену ТФЕ колонку (1 на рис. 14). Після цього, у процесі елюювання на сорбенті утримуються домішки, а цільовий компонент іде у місткість для збору екстракту. При утримуючій ТФЕ цільовий компонент із домішками наноситься на ТФЕ колонку (1), при цьому компонент концентрується на сорбенті (2), а домішки відкидаються. Далі відбувається елюювання цільового компоненту розчинником (3). Основні етапи ТФЕ:

- кондиціонування ТФЕ-колонки (процес переведення сорбенту в активний стан);
- урівноваження ТФЕ-колонки (переведення патрону в стан динамічної рівноваги, що відповідає умовам нанесення проби);
- нанесення проби;
- сушка сорбенту ТФЕ-колонки;

- промивка ТФЕ-колонки для видалення домішок;
- елюювання цільового компонента.

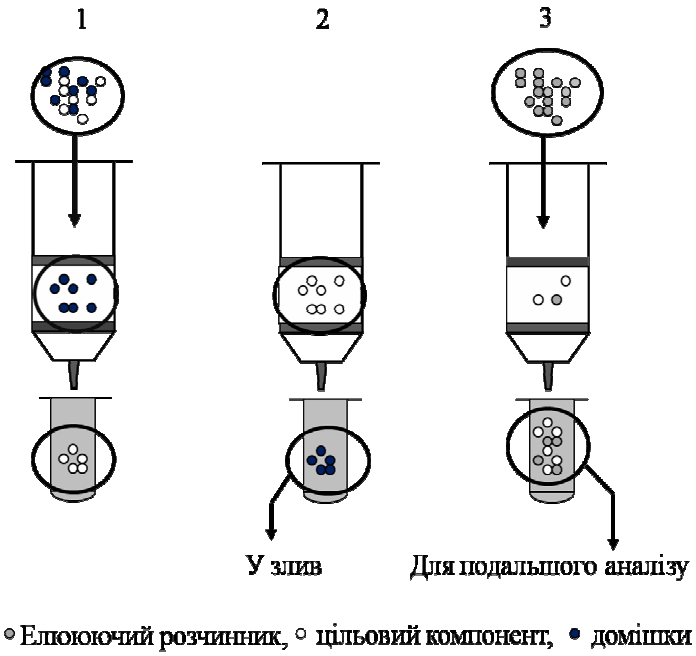


Рис. 14. **Загальний принцип ТФЕ**

Етапи 1 та 2 інколи можуть збігатися, а 4 та 5 можуть не застосовувати залежно від природи аналізувального об'єкта.

2.17.1. Характеристики «проскоку» та «сорбційної ємності» у ТФЕ

ТФЕ характеризується термінами «проскоку» та «сорбційної ємності». Графік залежності концентрації аналіту від об'єму розчину, що пропускають через картридж, називають кривою виходу сорбції, або «кривою проскоку» (рис. 15).

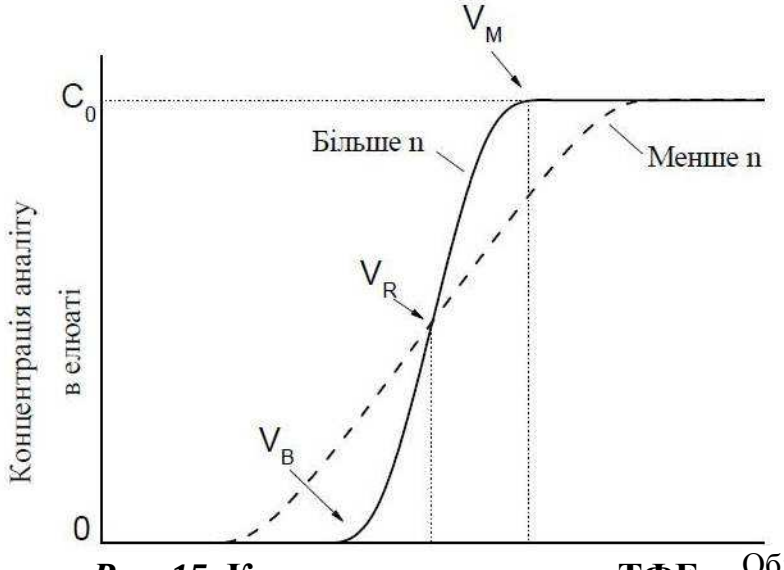


Рис. 15. **Крива «проскоку» для ТФЕ**

За об'єм «проскоку» зазвичай приймають об'єм пропущеного розчину, в якому концентрація аналіту у фільтраті досягла $b = 1$ % (або 10 %) від його концентрації у вихідному розчині. Створюють гранично низьку концентрацію аналіту в розчині, щоб уникнути перевантаження ємності. У перших порціях пропущеного розчину концентрацію аналіту неможливо виміряти. У певний момент, який відповідає V_B – об'єму проскоку, концентрація аналіту в пробі зростає. Однак «проскок» відбувається не в результаті насичення ємності сорбенту, а через елюювання аналіту, оскільки більше розчину пропущено через сорбент. V_B залежить від природи аналіту, природи сорбенту й розчинника, що використовується. У певний момент концентрація аналіту в розчині становить 99 % початкової, що відповідає точці V_M. В ідеальних умовах крива проскоку має білогарифмічну форму. Точка перегину на ній V_R – це «об'єм утримування» для ТФЕ. Нерідко об'єм «проскоку» не вимірюють, а розраховують за значенням V_R:

$$V_B = V_R - (\frac{w_b}{2})U \,, \qquad (72)$$

де V_R – об'єм ідентичний в рідинній хроматографії ($см^3$), U – об'ємна швидкість пропускання ($см^3/хв$), w – ширина піка при основі ($хв$).

Параметр U потрібен у рівнянні для того, щоб одиниці часу ($хв$) перевести в одиниці об'єму ($см^3$). Число теоретичних тарілок дорівнює:

$$n = 16\frac{t_R^2}{w_b^2} \,. \qquad (73)$$

Виразимо w_b з рівняння (73) й, підставивши в рівняння (72), отримаємо:

$$V_B = V_R - \frac{2V_R}{\sqrt{n}} = V_R(1 - \frac{2}{\sqrt{n}}) \,. \qquad (74)$$

Використаємо рівняння $V_R = V_M(1 + k_i)$, (75)

де k_i – коефіцієнт ємності (безрозмірна величина), V_M – об'єм неутримуючого компонента (см^3).

$$V_B = V_R - \frac{2V_R}{\sqrt{n}} = V_R(1 - \frac{2}{\sqrt{n}}) \,, \quad (76) \text{ та } V_B = V_m(1 + k_i)(1 - \frac{2}{\sqrt{n}}) \,, \qquad (77)$$

$$V_m = U \cdot t_0 \,, \qquad (78)$$

де t_0 – час утримування повністю неутримуваної сполуки.

Інші способи розрахунку об'єму «проскоку»:

$$V_B = \frac{1}{6} k_i V_{bed}\,, \qquad (79)$$

де V_{bed} – об'єм шару сорбенту (см^3).

Інше наближення беруть до уваги за різних значень b (%) – співвідношенні концентрацій аналіта у фільтраті до вихідного розчину:

$$V_B = V_R (a_0 + \frac{a_1}{n} + \frac{a_2}{n})^{-\frac{1}{2}}. \qquad (80)$$

Значення параметрів a_0, a_1 і a_2 для розрахунку об'єму «проскоку» наведені в табл. 13. Якщо аналіт не утримується на пристрої ТФЕ, вилучення низьке й часто не відтворюване. У такому разі для обчислення втрат неможливо використовувати внутрішній стандарт, навіть дуже подібний до аналіту, тому що втрати непропорційні концентрації аналіту. Вилучення треба проводити так, щоб об'єм розчину був меншим за об'єм «проскоку». Зменшення числа теоретичних тарілок веде до зменшення V_B, відбуваються втрати проби.

Таблиця 13

Значення параметрів a_0, a_1 та a_2 для обчислення об'єму «проскоку»

b (%)	a_0	a_1	a_2
0,5	0,990025	17,92	26,74
1	0,9801	13,59	17,60
2	0,9604	9,686	10,69
5	0,9025	5,36	4,60
10	0,81	2,787	1,94

Вилучення погіршується зі збільшенням швидкості пропускання розчину. Вилучення зростає при збільшенні логарифма коефіцієнта ємності log k однакових об'ємів пропускання. Фактично *сорбційною ємністю* катриджа треба називати сумарну кількість компонентів матриці проби, що поглинається до моменту «проскоку» аналіта. Однак кількісно виразити це неможливо, багато компонентів із різною концентрацією. Тому поняття *сорбційна ємність* для ТФЕ використовують дуже рідко, основне поняття − *об'єм «проскоку»*.

2.17.2. Основні принципи вибору патрона

Патрон зазвичай складається з інертної поліетиленової або поліпропіленової оболонки, усередині якої є сорбент, щільно та рівномірно упакований між двома пористими фільтрами. Залежно від властивостей визначуваних компонентів, їх кількості та концентрації, а

також властивостей розчину матриці, може бути вибрано один або декілька послідовно сполучених патронів з однаковими або різними сорбентами. У складних випадках доводиться розбивати процес ТФЕ – очищення на ряд підетапів, причому на кожному з них застосовують свої характерні патрон-елюенти, що виконують специфічні завдання, наприклад попереднє очищення, концентрування, тонке очищення, фракціонування цільових компонентів і т. д.

На рис. 16 зображені послідовні стадії процесу, що протікають у ТФЕ-патроні при розділенні компонентів розчину матриці.

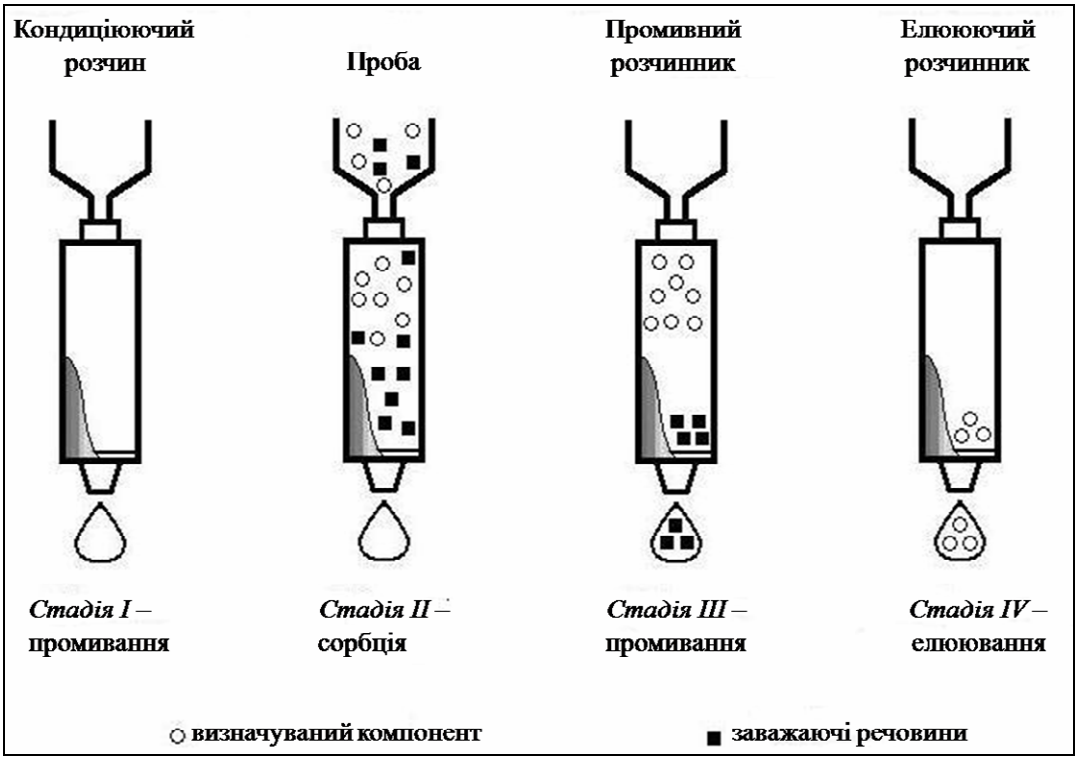


Рис. 16. **Розділення компонентів розчину матриці на ТФЕ-патроні**

Характерна особливість ТФЕ порівняно з рідинною екстракцією полягає в тому, що перший метод має ширші можливості, які дають змогу варіювати природу та силу взаємодії зразка зі сорбентом і елюентом. Завдяки розширенню діапазона специфічних взаємодій, що підвищують селективність розділення, ТФЕ більшою мірою забезпечує кількісне виділення, очищення, концентрування й екстракцію кожного з визначуваних компонентів або їх відділення від компонентів, які заважають.

У тих випадках, коли матриця є багатокомпонентною системою, що вимагає детального дослідження, ТФЕ дає змогу проводити фракціонування проби. На послідовно сполучених патронах можна одночасно розділяти та вилучати різні класи сполук: органічні та неорганічні, високо- та низькомолекулярні, неполярні, генні та ін. Значне

скорочення числа операцій, об'єму розчинників і кількості допоміжного устаткування зменшує тривалість пробопідготовки, знижує її вартість і трудовитрати, а також підвищує точність подальшого аналізу. На рис. 17 представлено порівняльну схему проведення пробопідготовки методами рідинної екстракції й ТФЕ (з матеріалів фірми Waters Ass.). Переваги ТФЕ: економія часу й розчинників, виключення можливості утворення емульсій, можливість виділення слідових кількостей аналіту, можливість автоматизації. Особливо часто ТФЕ використовують під час аналізу природних вод.

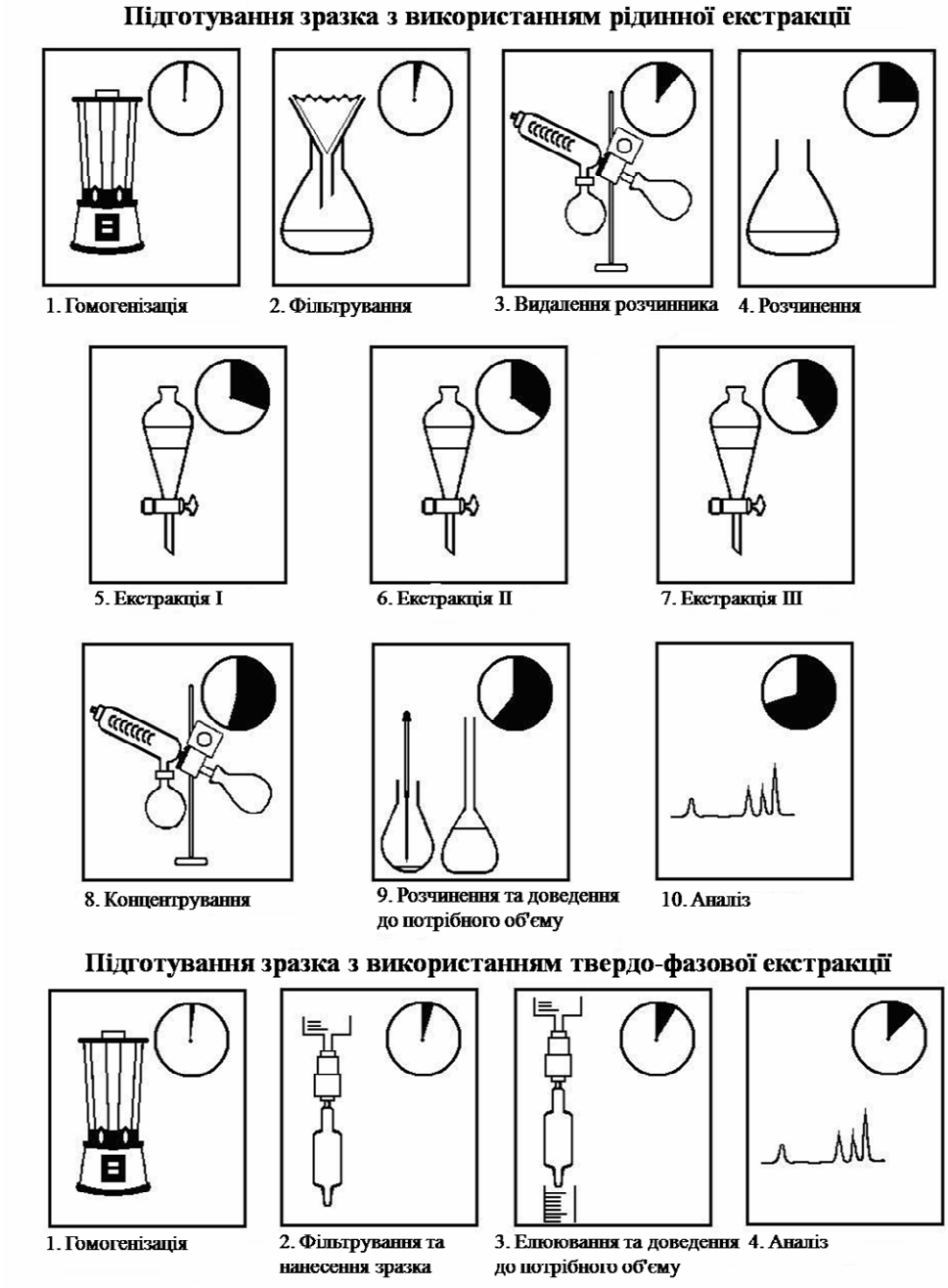


Рис. 17. **Зіставлення методів рідинної екстракції та ТФЕ за кількістю етапів і часу, потрібних для виконання пробо підготовки**

На сьогодні зарубіжні виробники пропонують широкий асортимент пристроїв для ТФЕ (рис. 18), що розрізняються природою сорбента, а також конструкцією й об'ємом самого патрона. Найбільш відомі з них: «Sep-Pak» виробництва фірми Waters Ass., «Bakerbond SPE» – фірми J. T. Baker, «Bond Elute» і «Chem Elute» – фірми Varian, «EVOLUTE» і «ISOLUTE» – фірми Biotage.



Рис. 18. **Патрони (зліва) та установка (справа) для проведення ТФЕ**

Здебільшого для заповнення патронів використовують сорбенти на основі силікагелю з хімічно прищепленими функціональними групами. Водночас і раніше широко застосовують полярні адсорбенти – силікагель і оксид алюмінію. Однією з великих переваг сорбентів на основі силікагелю є висока інтенсивність сорбції і десорбції, що дає змогу працювати за досить високих швидкостей нанесення аналізованої проби на патроні та її елюювання з патрона, що істотно прискорює процедуру пробопідготовки.

Інша перевага вказаних сорбентів − постійність їх об'єму при контакті з органічними й водно-сольовими розчинами. Сорбенти на основі силікагелю не вимагають довгого попереднього набрякання й після регенерації придатні до роботи.

Третю особливість прищепленим сорбентам надає їх висока хімічна стабільність, хоча за цим показником вони все ж поступаються полімерним сорбентам. Ця стабільність зумовлена відносно короткочасним контактом розчинників із поверхнею сорбенту. Наприклад, гідролітична стабільність обернено-фазових сорбентів, уживаних у ТФЕ, гарантується в діапазоні pH 1−10, тобто в значно ширшому діапазоні, ніж це прийнято для ВЕЖХ-сорбентів із тією ж хімічною природою поверхні. Для одноразових (нерегенерованих) патронів цей діапазон ще ширший.

Слід брати до уваги, що сорбційна ємність сорбентів на основі хімічно модифікованих силікагелів значно нижча, ніж у їх аналогів на основі органічних полімерів. Для стандартного патрона об'ємом 1 $см^3$ сорбційна ємність із більшості органічних і неорганічних речовин зазвичай перебуває в межах 5−20 мг/патрон. Така ємність цілком достатня для концентрування мікродомішок.

Розроблення методики очищення (концентрування) зразків і вибір відповідного патрона значною мірою пов'язані з властивостями визначуваної речовини, властивостями розчину матриці та методом подальшого аналізу. У загальному випадку очищення протікає за одним із трьох варіантів: а) визначувані компоненти не сорбували, а компоненти, що заважають, утримуються в патроні; б) визначувані компоненти сорбували та концентрували, а речовини, що забруднюють пробу, проходять через патрон; в) визначувані компоненти, що заважають, утримуються й концентруються в патроні, але можуть бути фракціоновані через ступінчасте або безперервне градієнтне елюювання (градієнт pH, іонної сили або елююючої сили розчинника).

Як вказували вище, ТФЕ має багато спільного з колонною та тонкошаровою хроматографією, тому основні закономірності, характерні для хроматографічних методів разділення, повністю застосовні й до ТФЕ. За аналогією з рідинною хроматографією методи концентрування за допомогою ТФЕ, в основі яких лежить той або той механізм міжмолекулярних взаємодій, поділяється на: нормально-фазову (НФЕ), обернено-фазову (ОФЕ), іон-парну, іонообмінну (ІОЕ) й ексклюзійну.

Викладені нижче основні підходи до концентрування різних класів органічних і неорганічних сполук із використанням указаних методів ТФЕ.

2.17.3. Адсорбенти для твердофазної екстракції й адсорбційної чистки

Твердофазні адсорбційні матеріали стосовно концентрованих аналітів можна умовно розділити на універсальні (*generic sorbents*), групові, селективні (рис. 19).

Універсальні адсорбенти, зазвичай, застосовують для екстракції зі зразка спектра сполук різних класів і їх багатократного концентрування.

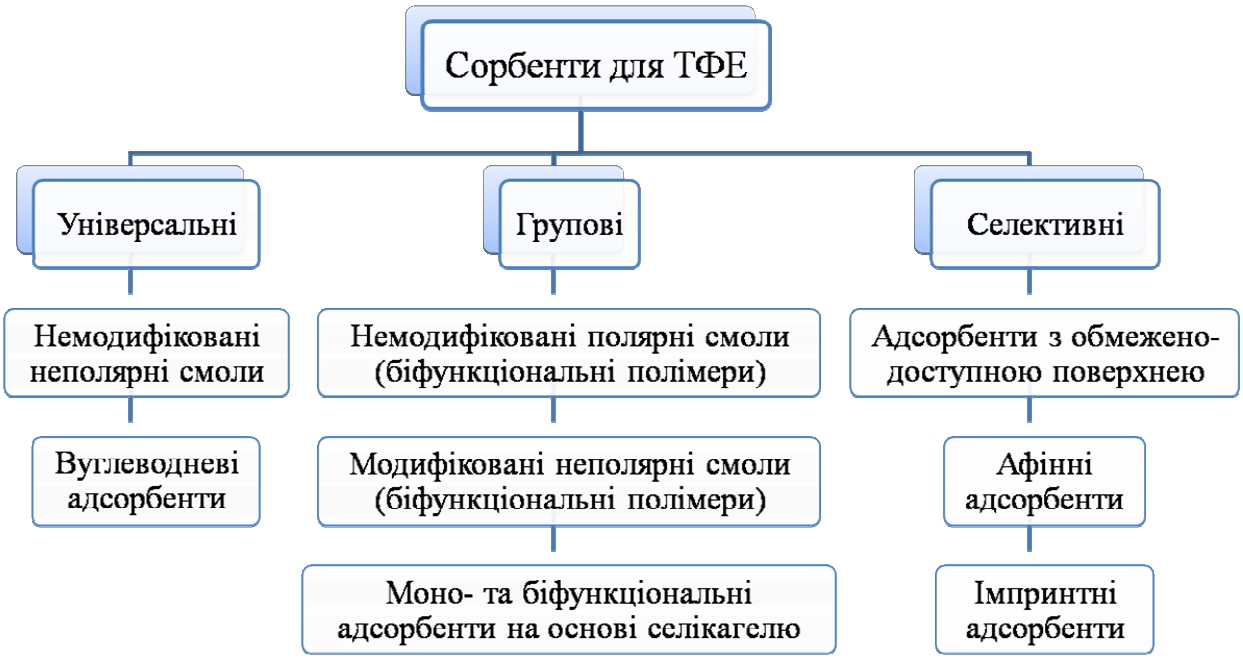


Рис. 19. **Класифікація адсорбентів для ТФЕ**

Адсорбційні властивості полімерних матеріалів залежать від сукупності їх структурних і хімічних характеристик; до перших належать величина питомої площі поверхні, розмір пор, розподіл пор за розміром, сумарний об'єм пор, до других – гідрофобність або гідрофільність поверхні, наявність функціональних груп. Апріорний вибір оптимального сорбенту часто є складним завданням, оскільки фірми-виробники рідко повідомляють усі ці характеристики сорбентів.

Структурні параметри сорбенту визначаються ступенем зшивання його полімерного каркасу та використанням певних порогенів у процесі синтезу.

Матеріали низького ступеня зшивання не мають пористості в сухому стані, але здатні набрякати в рідкому середовищі й, зазвичай, використовують для отримання іонообмінних смол. Останні набрякають у водних середовищах і вилучають із води катіони або аніони і неорганічної природи, і органічні кислоти та основи. Слабо зшиті гідрофільні матеріали на основі декстранів також набрякають у воді й можуть використовуватися для отримання іонообмінних або специфічних сорбентів. Проте ці сорбенти в набряклому стані досить еластичні й деформуються в колонці при перепаді тиску.

Сорбенти із середньою мірою зшивання зазвичай синтезують у присутності осаджуючого полімер порогену, що приводить до фазового розпаду системи й утворенню макропористої структури кінцевого матеріалу. Питома поверхня такого матеріалу рідко перевищує

декілька десятків $м^2/г$, але пори мають від сотень до тисяч ангстрема діаметром. Такі пори, з одного боку, дають змогу сорбувати великі молекули, з іншого – закріплювати на поверхні пор великі ліганди, наприклад складні молекули барвників, комплекси металів і навіть білкові антитіла. Макропористі полімери використовують для синтезу специфічних сорбентів для селективної афінної (біоспецифічної) або металло-хелат-афінної (лігандообмінної) сорбції білків або, навпаки, для закріплення великих антитіл і селективної сорбції низькомолекулярних антигенів. Прикладом сорбентів із середньою мірою зшивання є *PLRP-S* (*PolymerLabs*, Великобританія) та *PRP-1* (*Hamilton*, США). Ці матеріали здатні працювати в певному наборі розчинників, що обмежує можливості вибору середовища для проведення процесів сорбції та десорбції.

Ще в 1970-х рр. В. А. Даванков і М. П. Цюрупа інтенсивним зшиванням полістиролу в присутності термодинамічно доброго розчинника (що запобігає фазовому розпаду системи) вперше отримали жорсткі мікропористі полімерні матеріали, які практично однаково набрякають і здатні працювати в будь-яких рідких середовищах. Цьому типу полімерних сіток й адсорбційних матеріалів було запропоновано назву «надзшиті». Доброго ознакою цих сорбентів є їх винятково висока питома поверхня – близько 1000 $м^2/г$ і вище і, відповідно, висока сорбційна активність. Характерний розмір пор цих матеріалів 20−40 ангстремів. Нині для ТФЕ використовують декілька марок комерційно доступних надзшитих полістирольних матеріалів: *Purosep MN-200* (*Purolite*, Великобританія) й *Isolute ENV* (*IST*, Великобританія) – ці сорбенти, окрім сорбційних мікро та мезопор, містять транспортні макропори.

Надзшиті полімерні матеріали сумісні з будь-якими розчинниками: водою, спиртами, ефірами, хлорорганікою, вуглеводнями. Термін *сумісність* тут означає, що, з одного боку, надзшитий адсорбційний матеріал залишається проникним для середніх молекул у будь-кому розчиннику; з іншого − жорсткість полімерної сітки не дає змоги сорбентові змінювати свій об’єм при пропусканні через картридж розчинників різної природи, так що кожен подальший розчинник швидко й кількісно витісняє попередній, не руйнуючи упаковку полімеру в картриджі.

Особливою властивістю надзшитих полістиролів є їх здатність концентрувати аналіти не лише з водних середовищ, а й з органічних розчинників. З метанолу й ацетонітрилу активно сорбують неполярні аналіти. З вуглеводнів сорбують органічні сполуки, структура яких

включає ненасичені системи: кратні зв'язки карбон-карбон, карбон-оксиген, ароматичні (у тому числі гетероциклічні ароматичні) молекулярні фрагменти. В останньому випадку адсорбція відбувається за рахунок π-взаємодій ненасичених систем аналітів і адсорбенту. Режим сорбції в цих умовах отримав назву «квазі-нормально-фазового» для надзшитих полістиролових адсорбентів, що не містять полярних груп. Метод квазі-нормально-фазного концентрування застосований для вилучення ароматичних речовин із рослинних і машинних олій, масляних екстрактів, нафти та палив.

Досить перспективними матеріалами для ТФЕ є активовані вугілля та сажа. Питома поверхня цих матеріалів може варіюватися в широких межах залежно від технології їх виготовлення: від 10 $м^2/г$ для непористих саж до 1000 $м^2/г$ (різне активоване вугілля). Вугілля містить на своїй поверхні значну кількість полярних груп. Сажі, що випускаються для твердофазної екстракції, графітизуются за високої температури для гомогенізації їх поверхні, видалення з неї залишкових полярних груп.

Карбонові адсорбенти демонструють кращі результати з адсорбції з водних і водно-органічних середовищ порівняно з усіма іншими типами адсорбційних матеріалів. Гідрофобність вугілля така, що дає змогу адсорбувати ліпофільні аналіти навіть із деяких органічних полярних розчинників, для прикладу, метанолу й, в деяких випадках, ацетону. Основним і дуже істотним недоліком карбонових адсорбентів є ускладнена десорбція аналітів, яка обмежує їх застосування. Для змиву аналітів із такого роду матеріалів зазвичай застосовують термодесорбцію гарячими розчинниками з відносно високими температурами кипіння: толуеном, ксиленом, хлороформом і їх сумішами.

До *селективних адсорбентів* для ТФЕ належать біфункціональні матеріали, на яких здійснюється селективна сорбція аналітів комбінацією декількох механізмів взаємодії зі сорбентом. Такі адсорбенти можуть містити у своїй структурі разом із неполярними фрагментами різні полярні функціональні групи, у тому числі іонні угруповання, здатні до хелатоутворення, а також ненасичені системи. Прикладом біфункціонального матеріалу може бути силікагель із різними одночасно прищепленими фазами, обернено-фазовою (октадециловою) й іонообмінною (триметиламінопропільною або сульфопропільною). Найбільш уживані сьогодні біфункціональні адсорбенти для твердофазної екстракції − *Oasis HLB, Oasis MCX, Oasis MAX (Waters)*, які є сополімерами неполярного стиролу й дивініл бензолу та полярного

вінілпіролідону з високою мірою зшивання: нейтральний (*Oasis HLB*) із прищепленими сульфогруппами (*Oasis MCX*) та з триметиламіногрупами (*Oasis MAX*).

Міжгрупової селективності за молекулярною масою аналітів можна досягти, застосовуючи адсорбенти з обмежено доступною поверхнею. Адсорбенти цього типу поєднують універсальність відносно адсорбції низькомолекулярних речовин із селективністю, ґрунтованою на гель-фільтраційному механізмі виключення високомолекулярних сполук. Одним із таких матеріалів є С18-модифікований силікагель із прищепленою «сіткою» з ланцюгів полиетиленгліколю, непроникною для високомолекулярних сполук.

Високомолекулярні білкові сполуки переважно не утримуються на таких фазах, а здатні до дифузії низькомолекулярні речовини сорбуються за обернено-фазовим механізмом у гідрофобних порах. Сорбенти цього типу дають змогу концентрувати лікарські препарати й їх метаболіти безпосередньо з плазми крові без попереднього осадження білків.

До селективних адсорбентів належать також і афінні та імпринтні адсорбційні матеріали. Основні етапи імуноафінної екстракції наведено на рис. 20.

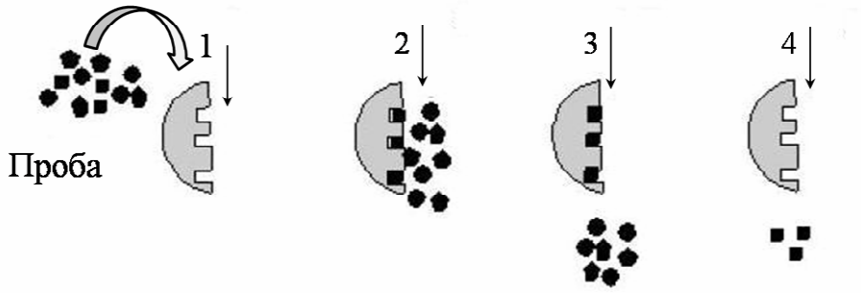


Рис. 20. **Етапи імуноафінної екстракції: 1 – підготовка проби; 2 − вилучення аналізу; 3 – промивання сорбенту; 4 – елюювання аналізу органічним сорбентом**

Принцип дії афінних адсорбційних матеріалів заснований на селективності біокомплементарних взаємодій пари ліган-аналіт, наприклад пари антитіло-антиген. Антитіла є білками, вони виробляються імунною системою ссавців для зв’язування сполук. У разі афінного концентрування аналізом є антиген, а закріплений на стаціонарній фазі ліганд відповідне аналіту антитіло.

В одному з найпоширеніших методів для одержання афінних лігандів використовують імуноглобулін *G* (lg*G*), антитіла білкової природи з молекулярною масою порядку 150 кДа. Імуноглобуліни

виробляються організмами лабораторних тварин у результаті імунної відповіді на антиген, який вводиться (аналіт) або комплексний антиген, що представляє собою аналіт, ковалентно зв'язаний із білковою сполукою для посилення імунної реакції. Виділена із сироватки крові фракція lg*G* містить різні види імуноглобулінів (поліклональні антитіла), серед яких лише в середньому 15 % проявляють активність до аналіту. Для одержання потрібних лігандів поліфункціональний пил антитіл піддають фракціонуванню й збагаченню. Таким методом раніше були отримані антитіла для селективного концентрування високомолекулярних сполук, а за останні кілька років – і низки низькомолекулярних аналізів: антибіотиків, гормонів, пестицидів, ароматичних вуглеводнів. Для імобілізації антитіл використовують три типи стаціонарних фаз:

- полісахаридні носії (агароза, целюлоза),
- макропористі полімерні носії на основі полімер каптана або ПС-ДВБ,
- силікагель і макропористе скло.

Метод офлайн ТФЕ поєднують із афінними адсорбційними матеріалами на будь-якій основі, у той час як в онлайн-методі можливий лише із застосуванням афінних адсорбентів на основі силікагелю й ПС-ДВБ, здатних витримувати значний перепад тиску в екстракційному картриджі. Одним із недоліків афінних адсорбентів для ТФЕ слід віднести втрату їх адсорбційної активності у водно-органічних сумішах із великою концентрацією органічних розчинників, тобто в оптимальних умовах змиву аналітів.

Висока селективність імпринтних адсорбентів зумовлена наявністю порожнин, комплектарних структурі концентруючих аналітів. Імпринтні адсорбенти одержують співполімеризацією полярних мономерів типу акриламіду, метил акрилату, вініл піридину зі значною кількістю зшиваючого агента (найчастіше етиленглікольдиметакрилату) в присутності або самого цільового аналіту або аналогічної за структурою сполуки. Потім цю сполуку ретельно відмивають, залишаючи в сильно зшитій матриці полімера порожнини відповідного розміру й конфігурації. Однією із цікавих, з аналітичної точки зору, властивостей імпритних, а також афінних адсорбційних матеріалів, є підвищена селективність утримання структурою близьких сполук (для афінних адсорбентів – аналогів антигену); ця властивість відповідає англомовному терміну *crossreactivity*.

2.17.4. Концентрування та очистка неполярних сполук

Для концентрування й очищення неполярних сполук найбільш придатна ОФЕ, яку використовують у системах, у яких сорбент менш полярний, ніж елюент. Здебільшого метод ОФЕ використовують для очищення та концентрування водних і водно-органічних розчинів. Цей метод широко застосовують в екологічних дослідженнях водних об'єктів та біохімії. Як розчинник матриці використовують високополярні речовини – воду, органічні розчинники та їх суміші – з елюючою силою понад 0,5 (див. табл. 14). Елюентами, які десорбують сконцентровані в патроні компоненти, можуть слугувати розчинники, полярність й елююча сила яких менша, ніж у розчинника матриці. Широкий вибір розчинників матриці та елюентів у поєднанні зі швидшим установленням рівноваги в системі сорбент-елюент дає змогу впливати на процеси сорбції та десорбції, забезпечуючи ефективну очистку.

Таблиця 14

Характеристики розчинників, які використовують у ТФЕ

Розчинник	Елюотропна сила розчинника, ε	Індекс полярності, ρ	Параметр розчинності, δ
н-гептан	0,00	0,20	7,4
н-гексан	0,00	0,00	7,3
н-пентан	0,00	0,00	7,1
ізооктан	0,01	-0,04	7,0
циклогексан	0,04	0,00	8,2
тетрахлоркарбон	0,14	1,70	8,6
толуен	0,23	2,30	8,9
бензен	0,27	3,00	9,2
хлороформ	0,29	4,30	9,1
діетиловий етер	0,30	2,90	7,4
метиленхлорид	0,32	3,40	9,6
тетрагідрофуран	0,35	4,20	9,1
метилетил кетон	0,39	4,50	–
етилацетат	0,41	4,30	8,6
діоксан	0,43	4,80	9,8
ацетон	0,45	5,40	9,4
ацетонітрил	0,50	6,20	11,8
ізопропанол	0,63	4,30	10,2
етанол	0,68	5,20	11,2
метанол	0,73	6,60	12,9
ацетатна кислота	>0,73	6,20	12,4
вода	>0,73	9,00	21,0

Перелік речовин, для яких можна застосувати методі ОФЕ, охоплює більшість класів органічних сполук, серед яких:

- ароматичні та жирні кислоти, вуглеводні, феноли, хлорорганічні сполуки, ароматичні та гетероциклічні сполуки, ефіри;
- антибіотики, сульфаніламіди, алкалоїди;
- стероїди, холестерин і його похідні, каротин, жиророзчинні вітаміни;
- пестициди, гербіциди, поліароматичні вуглеводні, діоксин, поверхнево-активні речовини, хлор- і нітрофеноли.

Екстракція білка з розбавленого водного розчину − один із багатьох прикладів очистки та концентрування методом ОФЕ. Бичачий сироватковий альбумін (БСА) може бути вилучений із водного розчину через сорбцію на широкопористій бутиловій ОФ С4. Сорбція досягається за рахунок проникнення високомолекулярного білка в широкі пори сорбенту. Умови ТФЕ такі:

Зразок: 20 см^3 розчину БСА (1 мг/см^3) в 0,025 М калій-фосфатному буфері при pH 7. Визначуваний компонент: БСА.

Сорбент: широкопориста гідрофобна фаза С4 (Bakerbond), кондиціонована 10 см^3 метанолу, 5 см^3 0,5 М і 6 см^3 0,025 М калій-фосфатного буферу (pH 7).

Процедура: після нанесення зразка йде промивання 4 см^3 0,025 М калій-фосфатного буферу (pH 7) й елюювання двома аліквотами по 0,5 см^3 суміші ізопропанол/вода (60:40), що містить 0,1 % трифлуорацетатної кислоти.

2.17.5. Концентрування та очистка полярних сполук

Для концентрування та очищення полярних сполук, окрім методів ОФЕ та ІОЕ, використовують також нормально-фазову екстракцію (НФЕ), що здійснюється в системах, де сорбент полярніший, ніж елюент. Як сорбент найчастіше використовують силікагель. За утримування речовин на силікагелі відповідальні головно поверхневі силанольні групи, а оскільки вони мають кислотні властивості, сполуки оснóвного характеру утримуються міцніше, ніж кислотні або нейтральні; додатковий вклад в утримування вносять диполь-дипольні взаємодії. Силікагель здатний адсорбувати полярні компоненти, розчинені в органічних розчинниках, елююча сила яких в інтервалі значень ε від 0 до 0,32 (від н-гептану до метилен-хлориду, див. табл. 14).

Найчастіше розчинниками для матриці є гексан, циклогексан, хлороформ, метиленхлорид. Варіюючи силу розчинника, можна селективно впливати на сорбцію тих чи тих компонентів матриці. Наявність вологи в матриці різко знижує сорбційну ємність силікагелевих патронів і веде до дезактивації сорбента. Десорбцію сконцентрованих сполук проводять розчинниками з $\varepsilon > 0{,}35$ (див. табл. 14).

Метод НФЕ застосовують для очищення та концентрування таких сполук:

- спирти, феноли, альдегіди, кетони, аміни, амінокислоти, органічні кислоти, нітросполуки, вуглеводи, гетероциклічні сполуки;
- нуклеотиди, пептиди, цукру, вітаміни, порфіни, стероїди, ліпіди;
- антибіотики, алкалоїди, барбітурати;
- пестициди, гербіциди, інсектициди, поліхлоровані біфеніли, поліароматичні вуглеводні, мікотоксини, афлатоксини.

Прикладом очищення і концентрування полярної сполуки може бути екстракція вітаміну D із сироватки. Вітамін D належить до жиророзчинних вітамінів. Його застосовують для профілактики та лікування рахіту, а також кісткових захворювань, викликаних порушеннями обміну кальцію. Вітамін D екстрагують із сироватки за допомогою дихлорметану, після чого концентрують на силікагелі й елююють ефіргексановою сумішшю.

Умови ТФЕ:

Зразок: до екстракту з 2 $см^3$ сироватки та 7,5 $см^3$ суміші дихлорметан/метанол (33:67) додають 2,5 $см^3$ дихлорметану і, після струшування та декантування, збирають нижній дихлорметановий шар.

Визначуваний компонент: вітамін D.

Сорбент: силікагель (0,5 г), кондиціонований 3 $см^3$ суміші безводого ефір/гексан (1:9).

Процедура: після нанесення зразка промиваються 10 $см^3$ суміші безводного ефір/гексан (1:9) й елюювання 7,5 $см^3$ суміші безводий ефір/гексан (33: 67).

2.17.6. Концентрування й очищення іоногенних сполук

Очищення, концентрування, фракціонування іоногенних сполук на іонообмінних сорбентах досягається за рахунок відмінності в спорідненості іонів зразка до протиіонів іонообмінника й іонам розчинника. Як іонообмінники в іонообмінній екстракції (ІОЕ) використовують аніоно- та катіонообмінні сорбенти різної сили.

Ефективність ІОЕ залежить від міри іонізаціїсполук, тобто від pH аналізованого розчину. Найбільша ефективність методу досягається в тому разі, коли молекули зразка повністю (>95 %) іонізовані; для основних сполук це спостерігається при pH < pKa (-2); для кислотних – при pH > pKa (+2). При цьому, однак, потрібно враховувати, що величина pH аналізуючого розчину не повинна перевищувати 10, оскільки матриця більшості сорбентів – силікагель – у лужному середовищі розчиняється.

Оскільки як елюент в ІОЕ зазвичай використовують воду, то на розділення можна впливати, змінюючи величину pH, іонну силу й природу буфера (вигляд протиіонів). Утримування кислотних або основних сполук залежить від pH елюента, оскільки, залежно від величини pH, вони можуть або перебувати в дисоційованому стані й розділятися в результаті іонного обміну, або проходити через патрон у вигляді недисоційованих молекул. Ще більшою мірою на утримування впливає іонна сила елюента; її збільшення викликає зменшення коефіцієнта ємкості. Значний вплив на іонний обмін надає також природа протиіонів сорбенту, або, інакше кажучи, та форма, у якій перебуває іонообмінник. Для катіонообмінних патронів як протиіони переважно використовують H^+, NH_4^+, Na^+, Li^+, які легко заміщаються на катіон аналізованої сполуки. Для аніонообмінних патронів переважними протиіонами є CH_3COO^-, HCO_3^-; рідше – Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}. З іншого боку, іони, що характеризуються сильною взаємодією із сорбентом і ускладнюють іонний обмін, можуть слугувати як компоненти елюючих розчинів. У разі, коли процес елюювання з іонообмінних патронів вимагає великих об’ємів елюента або ускладнений підбором потрібної іонної сили або pH, рекомендується замінити сильний іонообмінник слабший.

Метод ІОЕ може бути застосований до таких класів сполук:

- органічні та неорганічні кислоти іоснови, іони металів;
- нуклеїнові кислоти, амінокислоти, нуклеотиди, нуклеозіди, пептиди, катехоламіни;
- антибіотики, алкалоїди, водорозчинні вітаміни;
- іоногенні поверхнево-активні речовини.

Іоногенні органічні сполуки можна відокремити від неіоногенних сполук через іонний обмін. Реакції іонного обміну проходять у метанолі та деяких інших органічних розчинниках так само добре, як вони йдуть у воді. Прикладом подібного роду може слугувати розділення аніоногенних і неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР),

метанольний розчин яких наносять на слабку аніонообмінну смолу, що перебуває в протонованій формі. Обидва типи речовин розчинні в метанолі, але аніоноактивні ПАВ міцно зв'язуються зі смолою за механізмом іонного обміну, а неіоногенні сполуки, не сорбуючись, проходять через іонообмінник. Аніоноактивні ПАВ можуть бути ефективно змиті з аніонообмінної смоли розбавленою в метаноліосновою. Умови ТФЕ:

Зразок: метанольний розчин рідкого мила, що містить ПАР.

Визначувані компоненти: аніонні та неіоногенні ПАР.

Сорбент: амінопропільна нерухома фаза (500 мг), яка кондиціонована 2 $см^3$ метанолу та 2 $см^3$ диіонізованої води й переведена в активну Cl^--форму 2 $см^3$ 0,1 М HCl і кондиціонована 2 $см^3$ диіонізованої води і 2 $см^3$ метанолу.

Процедура: зразок наносять при слабкому вакуумі; аніонну ПАР сорбують на аніонообміннику, неіоногенні ПАР – не утримуються; 3 $см^3$ елюенту – суміш CH_3OH/NH_4OH.

Ще одним прикладом відокремлення іоногенних сполук від неіоногенних є екстракція кофеїну, сахарину та бензоату натрію з напоїв. Такі добавки в дієтичній «колі» як кофеїн, сахарин і бензоат натрію є сполуками різних класів, проте за допомогою аніонообмінника перші дві речовини можуть бути відокремлені від третього в ході однієї процедури. Кофеїн і сахарин – нейтральні (незаряджені) сполуки, що не проявляють іоногенних властивостей; вони сорбуються на іонообміннику за рахунок ван-дер-ваальсових взаємодій, для яких характерна низька енергія адсорбції. Бензоат натрію – іоногенна сполука, здатна до дисоціації; вона утримується на аніонообменнику внаслідок реакції іонного обміну. Умови ТФЕ:

Зразок: дієтична кола (10 $см^3$), дегазована струшуванням. Визначувані компоненти: кофеїн, сахарин і бензоат натрію.

Сорбент: 500 мг сильного аніонообмінника (SAX) у вихідній формі, кондиціонований 3 $см^3$ метанолу, 3 $см^3$ концентрованого амоній гідроксиду, 3 $см^3$ диіонізованої води і переведений в активну Cl^--форму з 3 $см^3$ 0,2 М HCl.

Елюент: 2 аліквоти по 2 $см^3$ 0,2 М розчину K_3PO_4/CH_3OH.

Виділення амінокислот з екстрактів лікарських рослин також основане на реакціях катіонного обміну. Рослинний матеріал заздалегідь гомогенізують і подрібнюють у метанолі, фільтрують і випарюють досуха. Перерозчиняють зразок у 10%-му водному метанолі та фільтрують. Умови ТФЕ:

Зразок: водно-метанольний екстракт рослинного матеріалу.

Визначувані компоненти: амінокислоти.

Сорбент: сильний катіонобмінник в H^+-формі (500 мгм), кондиціонований 3 $см^3$ метанолу й 3 $см^3$ диіонізованої води.

2.17.7. Концентрування неорганічних сполук

Поряд із очищенням органічних сполук, метод ІОЕ успішно застосовують для концентрування і неорганічних сполук. Для концентрування аніонів неорганічних кислот можна використати, наприклад, патрон ДІАПАК ТА. Цей аніонообмінник випускають у Cl^--формі, тому при визначенні хлоридів його потрібно заздалегідь перевести в іншу форму – ацетатну або гідрокарбонатну. Ефективність вилучення аніонів сильних неорганічних кислот (хлориду, броміду, нітриту, нітрату, сульфату) практично не залежить від кислотності аналізованого розчину. Вилучення аніонів фосфорної кислоти росте зі зростанням pH; при визначенні фосфату сорбцію найкраще проводити при pH > 5. Вибір елюента для десорбції аніонів значною мірою визначається методом аналізу, перед яким проводиться концентрування.

Для концентрування іонів перехідних металів також використовують метод ІОЕ на основі комплексоутворення. Такий механізм ІОЕ протікає в патронах ДІАПАК ІДК, у яких прищеплена до носія імінодіацетатна кислота, утворює комплекси різної стійкості з широким колом іонів перехідних металів, що дає змогу здійснювати і індивідуальне, і групове концентрування через варіювання величини pH аналізуючого розчину.

2.18. Метод рідинної мікстроекстракції

Не так давно був запропонований простий і недорогий метод рідинної екстракції в мікроваріанті (liquid-phase microextraction, LPME). Рідинна мікроекстракція – це модифікація рідинної екстракції, у якій кількість розчинника мінімізована. Для концентрування аналіту з проби потрібно всього декілька (0,5−50 мкл) мікролітрів розчинника, а в класичній рідинній екстракції ці об’єми складають до сотні мілілітрів. Слід наголосити, що часто ці розчинники недешеві й токсичні. До вагомих недоліків класичної екстракції можна також додати можливість утворення емульсій, складність автоматизації. Ефективність

концентрування за допомогою рідинно-рідинної екстракції часто недостатня.

На початку свого розвитку метод мікроекстракції використовують для концентрування органічних сполук, тепер дедалі частіше його використовують для концентрування домішок металів, металоорганічних сполук і деяких неметалів. Розширилося також коло матриць, для яких може бути застосована мікроекстракція. Це вода різного походження, фруктові соки, плазма крові, сеча, медикаменти та ін.

Метод застусовується в газовій хроматографії, ВЕРХ, хромато-мас-спектроскопії, атомно-адсорбціній спектрометрії, УФ-спектрометрії капілярному електрофорезі та ін.

Залежно від способу введення екстрагенту в аналізуючий розчин цей метод можна розділити на три основні типи:

- *крапельна мікроекстракція* (розчинник у вигляді однієї краплі занурюють в аналізуючу пробу на кінці мікрошприца або ж він міститься на поверхні рідини у вільному вигляді; об'єм екстрагента зазвичай складає 1–2,5 мкл);
- *дисперсійна мікроекстракція* (екстрагент попередньо розчиняють у відповідному розчиннику, який необмежено змішується з аналізуючим розчином; після введення проби в розчин, який із ним не змішується, екстрагент виділяється у вигляді мікрочастинок окремої фази, яка концентрує домішки);
- *мембранна мікроекстракція* (екстрагент уводять у розчин у капілярі, який виготовлений із полімерного матеріалу з мембранними властивостями).

Ці основні методи мікроекстракції своєю чергою мають різновиди (див. рис. 21), які стисло опишемо нижче.



Рис. 21. **Різновиди мікроекстракційного концентрування**

2.18.1. Крапельна мікроекстракція

2.18.1.1. Мікроекстракція методом однієї краплі

Мікроекстракція методом однієї краплі − це мініатюризація традиційної рідинної екстракції, де співвідношення розчинник−вода сильно знижено. Уперше цей метод запропоновано 1996 р. Розрізняють два різновиди цього методу:

- мікроекстракція прямого занурення (*direct immersion single-drop microextraction, DI-SDME*);
- мікроекстракція з вільного простору (*head-space single-drop microextraction, HS-SDME*).

У варіанті методу мікроекстракції прямого занурення органічні сполуки екстрагуються мікрокраплею водонерозчинного органічного розчинника, яка занурюється у водний розчин зразка. Після екстрагування впродовж точно визначеного часу крапля відбирається в шприц, після чого мікрокраплю вводять у газовий хроматограф.

Під час мікроекстракції з вільного простору голка мікрошприца з краплею поміщається у вільний простір водного розчину проби.

HS-SDME має аналогічні методу *DI-SDME* можливості відносно точності та швидкості аналізу, але його перевага полягає в наявності ширшого спектра відповідних розчинників. Крім того, на відміну від *DI-SDME*, вода також може бути використана як розчинник *HS-SDME* для вилучення летких і розчинних у воді аналітів. Це значною мірою розширює коло аналітів, які вилучаються, а також ряд аналітичних методів, у яких можна застосовувати *SDME*. Виявлено також, що *HS-SDME* забезпечує добре очищення від домішок для зразків зі складною матрицею. Суть мікроекстракції методом однієї краплі розглянемо за допомогою рис. 22. У мікрошприц (1) відбирають об’єм екстрагента (1−3 мкл). Голкою мікрошприца проколюють прокладку віали й поміщають шприц у досліджуваний розчин (2) й за допомогою поршня акуратно витискають у розчин екстрагент, при цьому на кінці голки утворюється крапля (6). Далі вмикають магнітну мішалку (3) й перемішують розчин для транспорту домішок до екстрагента.

У динамічному варіанті концентрування в окрему краплю відбувається періодичне втягування води в канал голки мікрошприца й виштовхування її в розчин. При цьому відбувається екстракція домішок у плівку розчинника на внутрішній поверхні голки в об’ємі краплі. Швидкість вилучення при використанні динамічного режиму збільшується в декілька разів.

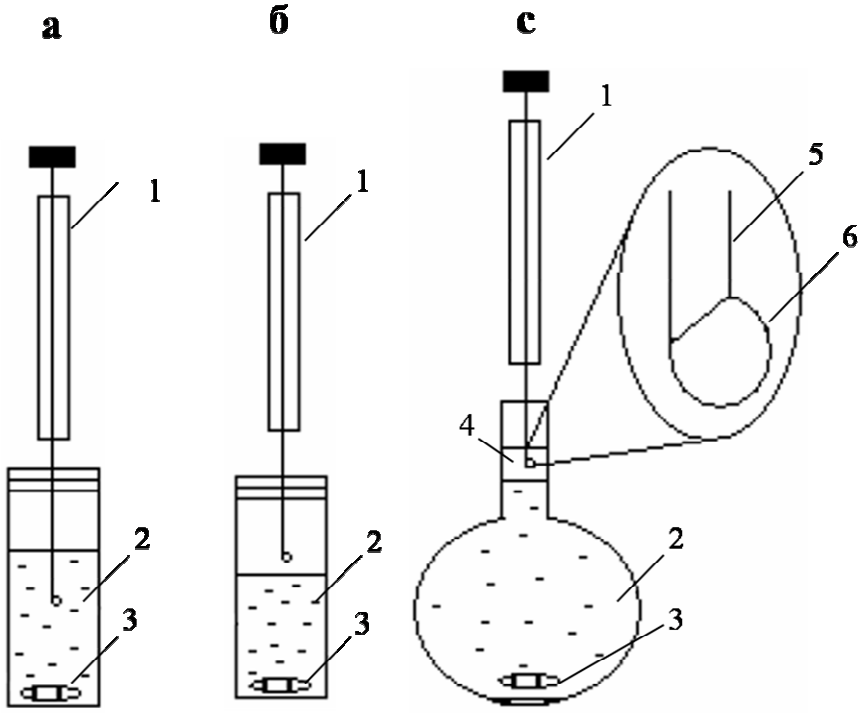


Рис. 22. **Схема установки концентрування в окрему краплю: а) занурення краплі в рідину, б) парофазна екстракція, в) трифазна екстракція: 1 – мікрошприц, 2 – досліджуваний розчин, 3 – магнітна мішалка, 4 – органічна речовина, 5 – голка мікрошприца, 6 – крапля екстрагента**

Після накопичення домішок краплю затягують у мікрошприц і вводять у прилад. Недоліком методу є те, що крапля може «зриватися» з голки мікрошприца й частково розчинятися в аналізованому розчині. Запропонований «безшприцовий» метод введення краплі в аналізуючий розчин. Концентрування полягає в нанесенні краплі екстрагенту невеликої густоти на поверхню рідини, яка перемішується магнітною мішалкою.

2.18.1.2. Парофазна крапельна мікроекстракція

Одна з перших публікацій, яка описувала метод парофазної крапельної мікроекстракції, з’явилася 2001 р. У цьому разі крапля розчинника поміщається не в рідину, а міститься над її поверхнею (рис. 22 б). Екстрагент, який при цьому використовують, повинен мати порівняно високу температуру кипіння для запобігання його випаровування в парову фазу в процесі екстракції. У зв’язку із цим пропонують використовувати іонні рідини. Для прискорення екстракції домішок із парової фази використовують динамічний варіант парофазної мікроекстракції.

2.18.1.3. Трифазна екстракція

Трифазна екстракція запропонована 1999 р. для концентрування речовин, які проявляють кислотні або основні властивості. Механізм концентрування полягає в наступному. За рахунок створення відповідного значення pH в аналізованому розчині, компонент який є домішкою переводять у нейтральну форму, що мігрує в органічну фазу. У краплі екстрагента, який також є в органічній фазі, створюються умови переходу аналіту в початкову іонну форму, через що він реекстрагується в екстрагент. Неординарність такого підходу полягає в тому, що концентрування відбувається в краплі води, а органічна фаза виконує лише роль мембрани. Схема виконання трифазної екстракції показана на рис. 22 в. У пробовідбирач поміщають аналізуючий зразок (2), після чого на поверхню зразку наносять тонкий шар органічної речовини (4) і вмикають магнітну мішалку (3). Домішки вилучають в органічний чар, із якого вони концентрувалися в краплі екстрагента (6), який містився на кінці голки мікрошприца. Після досягнення відповідного ступеня концентрування краплю вводять у пристрій. Розчинник, який використовують у цьому методі, повинен мати малу в'язкість, оскільки при цьому можливе швидке дифузійне перенесення визначуваної речовини в екстрагент. Об'єм органічної фази повинен бути малим для пришвидшення реекстракції в краплю. Важливе значення має pH фази-донора, з якого вилучаються домішки, і фази-акцептора (краплі). Якщо домішки проявляють основні властивості, то у фазі-донорі підтримується лужне середовище (pH 11,5−13), а в фазі-акцепторі – кислотне (pH 1−4). Якщо домішка проявляє кислотні властивості, то в фазі-донорі підтримується pH 2−4, а в фазі акцепторі – 8−11.

2.18.1.4. Екстракція із краплі в краплю

Схема концентрування «з краплі в краплю» наведена на рис. 23. У мікрошприц (2) попередньо відбирають 1 мкл екстрагенту, після чого у віалу (3) поміщають 7−10 мкл досліджуваного розчину (5). Потім у нього вводять кінець голки мікрошприца, видавлюють краплю екстрагенту (6) й вмикають магнітну мішалку (4). Через 5 хв краплю затягують у мікрошприц і дозують у випарювач хроматографа.

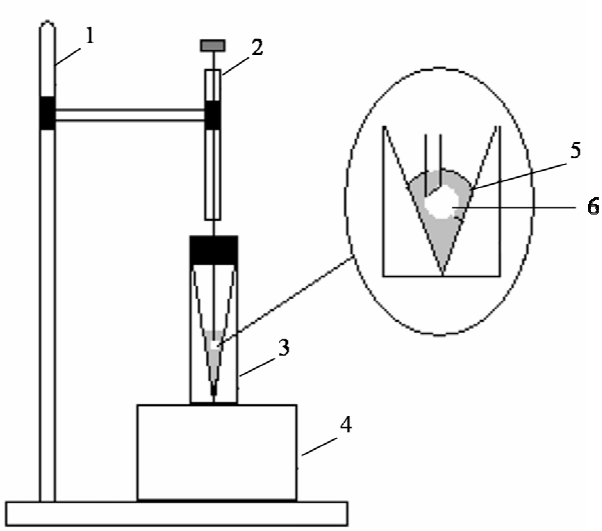


Рис. 23. **Схема установки для проведення екстракції «із краплі в краплю»: 1 – штатив, 2 – мікрошприц, 3 – віала (100 мкл), 4 – магнітна мішалка, 5 − водний розчин, 6 – екстрагент**

Екстракція з краплі в краплю – єдиний спосіб переведення домішки з водного розчину в органічну фазу, коли об'єм зразка становить декілька мілілітрів. Метод широко використовують при аналізі крові, він характеризується високою експресністю.

2.18.1.5. Проточна екстракція

Метод проточної екстракції запропонований 2000 р. Концентрування зразка відбувається так (рис. 24): краплю екстрагента (4) вводять у посуд для концентрування за допомогою мікрошприца (5) (може бути застосований також капіляр чи кран-дозатор). Потім пробу з резервуара (1) за допомогою насоса (2) прокачують через концентратор (6) з краплею. Крапля, перебуваючи в потоці рідини, вилучає домішки. Після того, як пропустили достатній об'єм розчину зразка, насос вимикають, а краплю переносять у пристрій для аналізу.

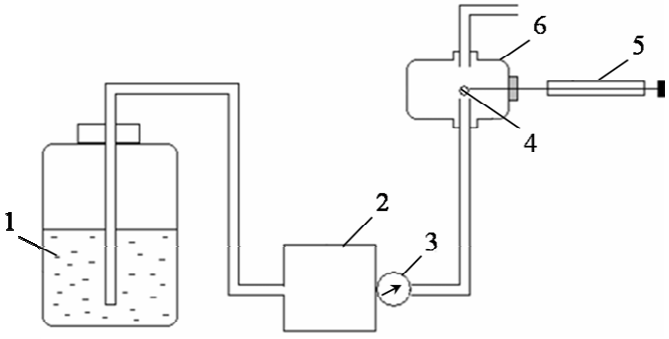


Рис. 24. **Схема установки для проточної мікроекстракції: 1 – резервуар із пробою, 2 – насос, 3 – регулятор розходу, 4 – крапля екстрагента, 5 − мікрошприц, 6 – концентратор**

Застосування проточного методу дає змогу постійно приносити в дифузійний шар на границі розділу фаз нові порції аналізуючого зразка. Водночас слід запобігати високим швидкостям потоку розчину зразка, оскільки можливий відрив краплі з голки мікрошприца й нестабільність екстракції через утворення на краплі газовий бульбашок. Швидкість потоку повинна становити близько 0,2−1,8 $см^3$/хв.

2.18.1.6. Дисперсійна рідинна мікроекстракція

Дисперсійна рідинна мікроекстракція (*dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME*) – новий нестандартний метод концентрування, який володіє високою відтворюваністю. Він ґрунтується на трикомпонентних системах розчинників, таких як і в методах гомогенної рідинної екстракції та екстракції в точці помутніння. У цьому методі відповідна суміш екстракційного та диспергуючого розчинників швидко вводиться у водний розчин проби, унаслідок чого утворюється суспензія.

Для диспергування запропоновано попередньо розчиняти екстрагент у третьому компоненті, який повністю змішується з аналізуючим розчином. Схема концентрування наведена на рис. 25.

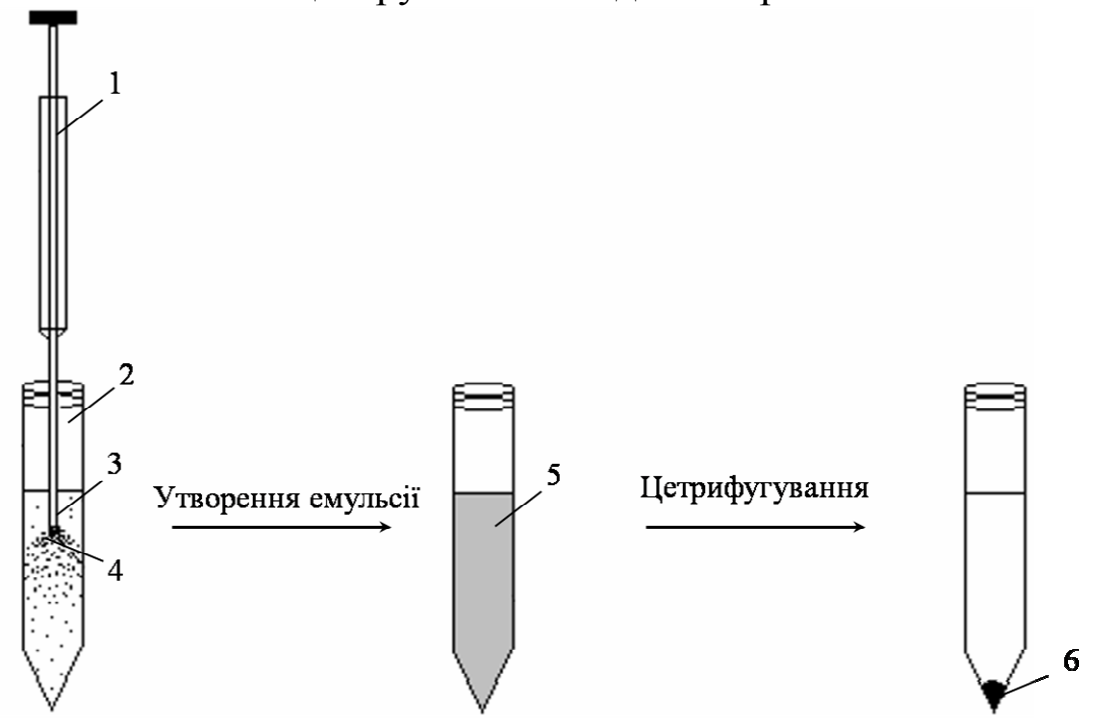


Рис. 25. **Схема рідинної мікроекстракції з диспергуванням екстрагента: 1 − шприц, 2 – конічна пробірка, 3 – аналізуючий розчин, 4 – диспергатор з розчиненим у ньому екстрагентом, 5 – емульсія, що утворилася, 6 − екстракт**

При введені суміші в аналізуючий розчин екстрагент виділяється у вигляді тонкодисперсної емульсії з розміром частинок у десяті−соті частки мікрона.

Це приводить до того, що загальна поверхня масообміну збільшується не менше ніж в 10^4−10^5 разів. У результаті цього міжфазова рівновага встановлюється менше ніж за 1 хв. Використання іонних рідин не потребує диспергатора. Тонкодисперсні емульсії іонних екстрагентів утворюються за рахунок охолодження розчину впродовж 10−30 хв у бані з холодною водою чи льодом. Цей метод може бути реалізований у двох варіантах: екстракт збирається на поверхні рідини (вгорі), екстракт збирається на дні центрифужної пробірки (знизу).

Ділянка збирання екстракту залежить від його густини відносно аналізуючого розчину. Бажано, щоб ця різниця була максимальною.

Переваги методу DLLME − простота в експлуатації, швидкий, недорогий, високий коефіцієнт розділення, можлива регенерація. Недолік методу − вплив диспергатора на коефіцієнти розподілу домішок і важкість автоматизації.

2.18.2. Мембранна мікроекстракція

2.18.2.1. Дво- та трифазна мембранна екстракція

Метод двофазної мембранної екстракції (*hollow fiber microextraction, HF-LPME*) запропоновано 1999 р. Можливі два варіанти реалізації цього методу (див. рис. 26). Мембрану у вигляді плоского капіляру (2) закріпляють на кінці голки мікрошприца (1). Потім мембрану опускають у досліджуваний розчин (4) і витискають із мікрошприца потрібний об’єм екстрагенту (3). Для пришвидшення переносу речовини вмикають магнітну мішалку (5). Після досягнення потрібного ступеня концентрування екстракт затягують у мікрошприц, знімають капіляр-мембрану і вводять екстракт в аналітичний пристрій.

В іншому способі використовували U-подібну капілярну мембрану (9). Уведення екстрагенту (8) й відбір екстракту виконували різними шприцами (5, 6), що дало змогу частково зменшити вплив ефекту «пам’яті» шприца внаслідок аналізу попередніх проб. Матеріал, із якого виготовляють мембрани, переважно поліпропілен. Перед концентруванням мембрану на декілька секунд поміщають у відпо-

відний розчинник для заповнення пор екстрагентом, що підвищує ефективність використання мембрани.

Недоліком методу є те, що при вторинному використанні мембран проявляється ефект «пам'яті», й вони, по суті, разові.

Механізм трифазної екстракції був описаний для крапельної екстракції. Різниця в техніці екстракції полягає в тому, що органічна мембрана поміщається в пори мембрани. Мембрана може розміщуватися на кінці мікрошприца (за аналогією з рис. 26) або бути приєднаною до двох мікрошприців і мати U-подібну форму (за аналогією з рис. 27).

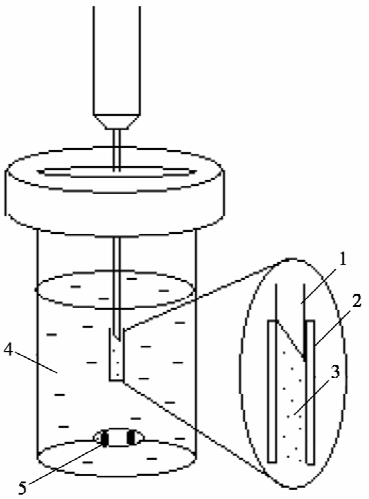


Рис. 26. **Схема установки для мембранної міктроекстракції: 1 – голка мікрошприца, 2 – мембрана, 3 – органічний розчинник, 4 – досліджуваний розчин, 5 − магнітна мішалка**

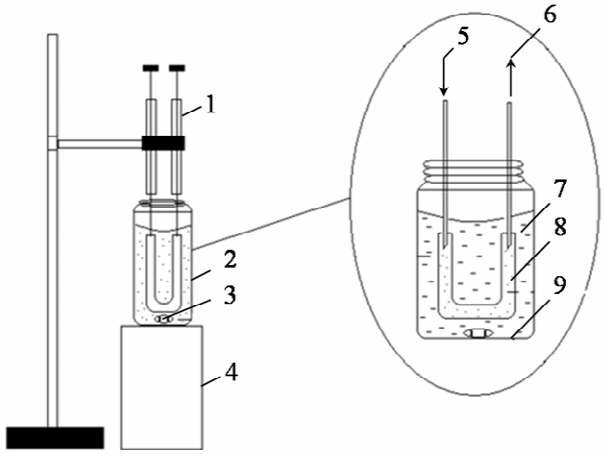


Рис. 27. **Схема установки для мікрокрапельної екстракції із застосуванням U-подібної мембрани: 1 – мікрошприц, 2 − віала, 3 – металічна мішалка, 4 – магнітна мішалка, 5 – голка мікрошприца для введення екстрагента, 6 – голка мікрошприца для відбору екстрагенту, 7 – досліджуваний розчин, 8 – екстрагент, 9 – U-подібна мембрана**

Досліджуваний розчин перемішують магнітною мішалкою, а екстрагент у капілярі мембрани – рухом штока мікрошприца. Цей метод придатний лише для концентрування речовин, які проявляють кислотні або основні властивості.

2.18.2.2. Парофазна мембранна екстракція

У цьому методі мембрану поміщають над поверхнею рідини, а домішки концентруються через парову фазу. Він рекомендований для вилучення домішок, які характеризуються летючістю. Мембрана може

бути розміщена на голці мікрошприца або ж бути проточною. Екстрагент, який використовують у цьому методі, повинен за короткий час (до декількох секунд) заповняти пори мембрани й володіти відносно високою температурою кипіння для запобігання його випаровування в процесі екстракції. Як екстрагент зазвичай використовують спирти нормальної будови з великою молекулярною масою (н-нонанол, н-октанол). Для пришвидшення концентрування використовують перемішування розчину магнітною мішалкою, а також прибігають до перемішування екстрагенту періодичним затягування його в шприц.

2.18.2.3. Екстракція в мембрану, яка обертається

Крім строго зафіксованих, використовують мембрани, які обертаються. Цей метод уперше описано 2004 р. Схему його установки наведено на рис. 28.

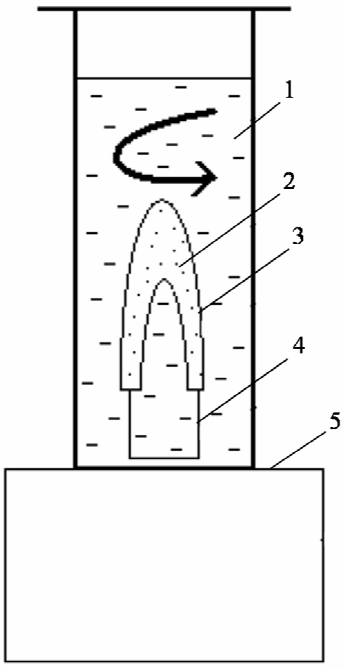


Рис. 28. **Схема установки для мікроекстракції з мембраною, яка обертається: 1 – досліджуваний розчин, 2 – екстрагент, 3 – мембрана, 4 – металічний дріт, 5 – магнітна мішалка**

Для того, щоб мембрана оберталася, її закріпляють на стальному дроті (4) й поміщають у обертаюче магнітне поле. Перед концентруванням у середину мембрани (3) мікрошприцем уводять екстрагент (2) і герметизують її з обох кінців. Потім мембрану поміщають у досліджуваний розчин (1) і вмикають магнітну мішалку (5). Після

досягнення відповідного ступеня вилучення аналіту мембрану вилучають із розчину й відбирають із неї аліквоту на аналіз.

2.18.2.4. Мембранна екстракція з краплі в краплю

Для реалізації цього варіанта мембранної екстракції в площину мембрани поміщають 50 мкл зразка, далі введенням буферного розчину створюють відповідне pH, яке потрібне для переведення визначуваних домішок у нейтральну форму. Потім заповняють пори мембрани екстрагентом – н-октанолом, у мембрану вводять 20 мкл 50мМ HCl і поміщають її в аналізуючий розчин. Недолік методу − невеликий коефіцієнт концентрування, оскільки співвідношення об'ємів водної й органічної фаз невелике.

2.19. Фактори, які впливають на мікроекстракційне концентрування

Фактори, які впливають на ефективність мікроекстракційного концентрування: властивості аналіту; природа екстрагента та його чистота; об'єм екстрагенту; об'єм аналізуючого зразку та парової фази; диспергуючий агент; час екстракції; іонна сила; температура; перемішування; автоматизація. Далі розглянемо кожен із цих впливів.

Властивості аналіту. Метод мікроекстракції дає змогу концентрувати речовини з дуже різноманітними властивостями. Легколетючі речовини, які характеризуються значними коефіцієнтами розподілу в системі вода-пара, можна концентрувати парофазною крапельною чи мембранною екстракцією. Важливий вплив на вибір методу концентрування має розчинність аналіту у воді. Найменш розчинні речовини ефективно концентруються будь-яким варіантом методу мікроекстракції. Якщо визначають органічні сполуки, що дисоціюють у воді, то концентрувати їх можна трифазним методом зі зміною pH розчину й подальшою реекстракцією. Для концентрування неорганічних сполук використовують метод дериватизації з наступним їх переведення у відповідну органічну похідну.

Природа екстрагенту та його чистота

Вибір екстрагента – один із найважливіших етапів оптимізації методики концентрування, й існують специфічні вимоги до екстра-

гентів у мікроекстракції. Принцип «подібне розчиняється в подібному» не завжди спрацьовує.

Загальна вимога до екстрагентів у мікрокнцентруванні − низька розчинність у воді й низька летучість. Ці властивості визначають стабільність і, деякою мірою, ефективність концентрування. Класичні розчинники:

- легкі вуглеводні (C_5−C_8);
- ароматичні вуглеводні (бензин, толуен та ін.);
- хлоровані вуглеводні (дихлорметан, чотирихлористий карбон, хлороформ).

При концентруванні «згори» слід застосовувати розчинник із меншою густиною порівняно до матриці, при концентруванні «згори» – густина розчинника повинна бути вища. Якщо концентрування передбачає кристалізацію екстрагента, то його температура плавлення повинна бути на 10−20 ºС нижча температури проведення екстракції. Часто використовують такі екстрагенти: н-ундеканол, н-додеканол, 2-додеканол, н-гексадекан.

Нові екстрагенти − іонні рідини (електроліти з низькими температурами плавлення). До переваг іонних рідин можна віднести незначну летучість і високу термічну стабільність. В'язкість цих рідин дає змогу отримувати стабільні краплі об'ємом до 10 мкл. Крім того, вони менш токсичні порівняно з органічними розчинниками.

Чистота екстрагента також відіграє важливу роль у надійності отримуваних результатів, особливо при визначенні слідових кількостей компонентів. Основні забруднювачі будь-яких екстрагентів − речовини, близькі до них своїми хімічними та фізичними властивостями. На жаль, не завжди приводять дані відносно вмісту в екстрагенті домішок, однойменних визначуваним.

Об'єм екстрагента

З рівняння (81), яке відображає вплив різних параметрів на швидкість масопередачі, випливає, що її величина пропорційна поверхні масообміну A:

$$dC_o/dt = A \cdot \beta/V_o(K \cdot c_в - c_o), \qquad (81)$$

де A – поверхня масообміну, $см^2$; c_o – раптова концентрація домішки в екстракті, $мкг/см^3$; $c_в$ – раптова концентрація домішки у водній фазі, $мкг/см^3$; V_o – об'єм екстрагента, $см^3$; t – час екстракції, $с$; D − коефіцієнт розподілу; β – коефіцієнт масо переносу, $см/с$.

Об’єм екстрагента зазвичай становить:

- для крапельної екстракції – 1−2,5 мкл. Поверхня краплі зростає зі збільшенням її об’єму. Отже, при збільшенні об’єму екстрагента повинна зростати і швидкість масообміну, проте збільшення краплі до 3−4 мкл і більше робить її нестабільною. Нижня межа об’єму екстрагента – 1 мкл визначається його розчинністю в матриці та випаровуванням у процесі концентрування;
- для мембранної екстракції – 3−15 мкл. При використанні мембран крапля «захищена» від впливу гравітаційної сили. Але збільшення об’єму екстрагента при постійному об’ємі матриці приводить до зменшення коефіцієнта концентрування;
- для дисперсійної мікроекстракції – 10−50 мкл. При диспергуванні екстрагента досягається найбільша поверхня масообміну. Тому критерієм вибору оптимального об’єму екстрагента є мінімальний об’єм, який можна відірвати після розділення фаз як аліквоту для наступного аналізу (якщо метод не накладає жодних обмежень на мінімальний об’єм проби).

Об’єм аналізуючого зразка та парової фази

З рівняння ($1/K = 1/D + V_e/V_a$) випливає, що коефіцієнт концентрування залежить від співвідношення об’ємів краплі й аналізуючого розчину. Для оптимального об’єму краплі 2 мкл об’єм розчину становить зазвичай 1−4 мкл. Цього достатньо для досягнення коефіцієнта концентрування понад 10^3, якщо визначають, наприклад, малорозчинні поліхлоровані біфеніли, галогеновані пестициди чи поліциклічні ароматичні вуглеводні. Великі об’єми аналізуючого розчину приводять до значного збільшення часу концентрування. Для об’єму пробовідбирача, заповненого паровою фазою, не повинна перевищувати 10−20 % для зменшення не контролюючого переходу й утрат аналітів у паровій фазі. Особливо це важливо для визначення домішок летючих речовин. При парофазній крапельній екстракції об’єм парової фази не повинен перевищувати 25−30 % об’єму розчину, тобто для 1,5−4 $см^3$ розчину від становить 0,5−1 $см^3$. Збільшення об’єму парової фази збільшує час концентрування.

Диспергуючий агент

Як диспергатор зазвичай використовують метанол, ацетон, етанол, ацетонітрил, рідше – тетрагідрофуран. Диспергатор повинен добре змішуватися з екстрагентом та матрицею, з якої концентрують, а

також повинен сприяти утворенню дрібнодисперсної емульсії екстрагента. Для зменшення розбавлення аналізуючого розчину об'єм диспергатора повинен бути мінімальним. При об'ємі аналізуючого розчину 10−15 $см^3$ об'єми, які зазвичай використовують, становлять 0,2−2,5 $см^3$. Чистота диспергатора також має значення при концентруванні мікродомішок.

Час екстракції

У середньому час екстракції становить 15−30 хв. Виняток − екстракція з диспергування екстрагента, за якої рівновага досягається не більше ніж за хвилину. Взагалі час екстракції залежить від швидкості масопереносу аналіту з матричного розчину в краплю екстрагента. Стадія, яка зазвичай лімітує процес, є центрифугування, час якої залежить від співвідношення густоти розчину й екстрагента. Час розділення фаз зазвичай не перевищує 2−15 хв.

Іонна сила

Зміна іонної сили розчину − досить складний і неоднозначний фактор впливу на мікроекстракційне концентрування. З одного боку, гідратація іонів приводить до ефекту висолювання й, відповідно, до збільшення коефіцієнта розподілу домішок, а з іншго – поява в розчині малорухомих гідратованих іонів зменшує коефіцієнт дифузії домішок й утруднює перенесення аналіту в дифузійношу шарі на границі фаз розчин−екстрагент. Це сповільнює екстракцію домішок, рівновага не досягається, а коефіцієнт концентрування виявляється заниженим. Найбільш це явище характерне для концентрування в окрему краплю, коли площа поверхні розділу крапля−розчин досить мала.

У методі диспергування розчинником додаткове виділення екстрагента за рахунок висолювання негативний, оскільки зменшує концентрацію аналіту в розчині. Як результат, коефіцієнт концентрування не дуже залежить від іонної сили розчину або має тенденцію до зменшення. Суттєво сольові добавки впливають на ефективність виділення екстракту з емульсії. У разі екстрагентів, густина яких менша, ніж густина води, виділення екстракту в окрему фазу спрощується. При екстракції «важкими», порівняно з водою, екстрагентами густина розчина із сольовою добавкою не повинна збігатися з густиною екстрагента – оскільки агрегація екстракту центрифугуванням стане неможливим.

Під час парофазної крапельної екстракції домішок сольові добавки потрібні, оскільки площа поверхні розділу аналізуючий розчин − парова фаза велика, а висолюючий ефект сприяє виділенню домішок в парову фазу і, відповідно, у краплю екстрагента.

Температура

Підвищення температури добре впливає на кінетичні характеристики концентрування – час, потрібний для концентрування зменшується. Проте складний вплив температура має на термодинамічні характеристики процесу. Якщо розглядати розділення домішок у системі вода(матриця) − екстрагент, то з підвищенням температури розчинність аналіту в екстрагенті практично не змінюється, а у водній фазі помітно зростає, тому коефіцієнт розділення зменшується. Крім того, з підвищенням температури підвищується й розчинність у воді самого екстрагента. Це також призводить до нестабільності екстракції. Тому двофазне концентрування зазвичай проводять за кімнатної температури.

Для трифазної системи розчин−пара−екстрагент вплив температури ще складніший. Ріст температури збільшує константу Генрі й масове утримання аналіту в паровій фазі. Водночас зменшується коефіцієнт розподілу в системі пара − рідкий екстрагент, що в результаті може понизити ефективність концентрування. Крім того, при збільшенні температури випаровується і сама матриця, що утруднює дифузію аналіту в паровій фазі, а це призводить до нестабільності концентрування. За високих температур спостерігається і випарювання екстрагента, що також погіршує відтворюваність концентрування. Для запобігання випарювання екстрагента й отримання відтворюваних результатів запропонована система охолодження краплі, яка ґрунтується на розміщення голки мікрошприца в охолоджену зону (-1 ºС).

Перемішування розчину суттєво підвищують ефективність мікроекстракційного концентрування. Проте при інтенсивному перемішуванні можливі небажані результати, як, наприклад, можливий відрив краплі від кінчика мікрошприца та утворення бульбашок повітря в розчині й бризг над його поверхнею. Це призводить до нестабільності концентрування. Особливо це суттєво при концентруванні в окрему краплю. Швидкість перемішування мішалки не повинна перевищувати в цьому разі 300−600 об./хв. При концентруванні зі кристалізацією екстрагента й швидкості обертанні мішалки понад 500 об./хв

можливе дроблення плаваючої на поверхні краплі та змішування її з аналізуючим розчином. Захист краплі екстрагента мембраною дає змогу підвищити швидкість перемішування до 300−1500 об./хв. За вищих швидкостей можлива втрата екстрагента мембраною. Найменший вплив перемішування на стабільність концентрування − через парову фазу. Оскільки екстрагент не міститься в перемішуючому розчині, то коливання рідини, викликані обертанням мішалки, практично не впливають на стабільність краплі. Слід уникати утворення мікробризок розчину. Швидкість обертання мішалки може досягати 1000−1580 об./хв. У динамічній мікроекстракції використовують перемішування в самій краплі поступальним рухом штока мікрошприца – до 30−90 повторювань за весь процес.

Автоматизація мікроекстракційного концентрування дає змогу суттєво підвищити відтворюваність і правильність цієї процедури пробопідготовки. Найбільшою мірою автоматизовані на сьогодні мембрана екстракція, концентрування через парову фазу, проточна мікроекстракція і концентрування в окрему краплю. Розроблені пристрої, які дають змогу видавлювати краплю й затягувати її назад у дозатор, перемішувати розчин і краплю, а також контролювати температуру процесу.

Як видно з викладеного вище матеріалу, на результати мікроекстракційного концентрування впливає безліч взаємозалежних чинників. Для пошуку оптимальних параметрів концентрування запропоновано проведення факторного експерименту. Обробляють дані факторного експерименту варіаційним або регресійним аналізом. У результаті оцінюють одночасний вплив двох або більше змінних, а також досліджують взаємозв’язки різних параметрів і їх дію на кінцеві результати концентрування.

2.20. Твердофазна мікроекстракція

Останнім часом активно застосовують мікроваріант *ТФЕ* (*МТФЕ*) (*Solid phase microextraction, SPME*), за якого сорбція речовин із водної фази здійснюється на волокнах гідрофобних полімерів. Основний принцип ТФМЕ ґрунтується на розподілі аналітів між водною (паровою) пробою та стаціонарною фазою нитки (*f*). Кількість аналіту адсорбованого покриттям нитки в стані рівноваги описується рівнянням

$$m = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}, \quad (82)$$

де m – маса адсорбованого аналіту на покритті; C_0 – вихідна концентрація аналіту в пробі; K_{fs} – коефіцієнт розподілу аналіту між покриттям і матрицею проби; V_f – об'єм покриття, V_s – об'єм проби.

З рівняння (82) видно, що адсорбція пропорційна коефіцієнта розподілу (отже гідрофобності аналіту), вихідній концентрації аналіту. Адсорбція також пов'язана з об'ємом проби й об'ємом покриття. Однак якщо об'єм проби дуже великий, це рівняння набуває такого вигляду:

$$m = K_{fs} V_f C_0. \quad (83)$$

Хімічна природа стаціонарної фази ТФМЕ нитки − ключ цього методу. Є безліч різноманітних ниток, які використовують у ТФМЕ: на основі поліметил-силоксану, поліметилсилоксандивінілбензену, поліакрилату, карбоваксу. Крім простих ниток, для ТФМЕ використовують нитки зі специфічними реагентами для вилучення певних аналітів. Нитка поміщена в голку ручного шприцу або шприцу автосамплера (у режимі автоматизованої твердофазної мікроекстракції). При проведенні експерименту зі шприца, після проколу мембрани віали зі зразком, нитку занурюють у рідку пробу й витримують упродовж певного інтервалу часу для досягнення термодинамічної рівноваги між концентрацією аналіту в середовищі й на поверхні нитки. Після цього нитку втягують у голку, шприц виймають, проводять елюювання в ручному, або автоматизованому режимі. Основна проблема методу ТФМЕ проведення кількісного аналізу, оскільки достатня відтворюваність досягається при досягненні повної рівноваги (для газової фази це 15−25 хв, а для рідкої – набагато довше через тривалість дифузії молекул через збіднений шар, що виникає навколо нитки), або при прецензійному дотриманні часових, геометричних і температурних умов сорбції. У зв'язку із цим рекомендується ручний варіант ТФМЕ для експериментальних робіт, або для вивчення принципових можливостей методу.

Автоматизована ТФМЕ має деякі переваги над ручним варіантом цього методу, адже можливість проведення процесу сорбції в один і той же момент дає змогу досягнути відтворюваності, яку можна зіставити з відтворюваністю при вводі рідкої фази канонічними методами. Існує динамічний та статичний режими ТФМЕ.

2.21. Фракціонування сполук методом ексклюзійної твердофазної екстракції

Для фракціонування сполук, які відрізняються молекулярною масою або розміром молекул, застосовують метод ексклюзійної ТФЕ. Принцип цього методу полягає в тому, що на інертних сорбентах, тобто за відсутності специфічних взаємодій проби та нерухомої фази, порядок елюювання компонентів проби в усіх випадках є функцією розміру молекул. При пропусканні зразка через такий патрон спочатку елюються високомолекулярні сполуки, що не утримуються в порах сорбенту, потім сполуки із середньою молекулярною масою і лише потім низькомолекулярні сполуки. У першій порції елюату міститимуться сполуки з молекулярними масами, що перевищують верхню межу ексклюзії (для сорбентів із діаметром пор, наприклад, 130 Å, він становить близько 100 000 дальтон). У подальших порціях накопичуватимуться сполуки з молекулярною масою в інтервалі 100 000−10 000 дальтон, і лише в кінці виходитимуть низькомолекулярні сполуки. Цей метод переважно застосовують для очищення біологічних і біохімічних зразків, в окремих випадках – в екологічних аналізах і аналізах харчових продуктів для відділення високомолекулярних компонентів матриці, наявність яких різко знижує термін придатності хроматографічних колонок.

2.22. Порівняння твердофазної мікроекстракції та рідинної мікроекстракції

Найбільш поширений метод мікроконцентрування домішок сьогодні − ТФМЕ. З розглянутого матеріалу випливає, що рідинна мікроекстракція володіє багатьма перевагами твердофазної мікроекстракції. Це фактично відсутність екстрагента – розчинника, об’єднання стадій концентрування та дозування, експресність, висока ефективність концентрування. Проте, на відміну від ТФМЕ, рідинна екстракція не потребує дорогих волкон-адсорбентів. Крім того, для цих волокон характерний «ефект пам’яті», і вони здатні до втрати своїх сорбційних властивостей при довшому їх використанні. У рідинно-фазовій мікроектрсакції (РФМЕ) ефект пам’яті може бути зумовлений лише голкою мікрошприца, яка легко заміняється. Рідинно-фа-

зова мікроекстракція − альтернатива МТФЕ і може застосовуватися для концентрування і летких, і малолетких речовин. Метод РФМЕ дає змогу концентрувати й визначати лабільні сполуки, що утруднене для ТФМЕ. Використання іонних рідин як екстрагента дає змогу концентрувати полярні речовини, що є утруднено методом МТФЕ. Ступінь вилучення домішок у ТФМЕ невелика й зазвичай не перевищує декількох відсотків, що пов'язано з утрудненням дифузійного масопереносу у твердому сорбенті. Для рідких екстрагентів цей фактор менше впливає, і тому ступінь вилучення аналітів в РФМЕ може становити 10−90 %. На відміну від твердофазної мікроекстракції, РФМЕ дає змогу гнучкіше застосовувати різні хімічні реакції дериватизації в процесі вилучення домішок. Для РФМЕ значно простіше реалізується поєднання з нехроматографічними методами аналізу. Досягнута чутливість визначення домішок також висока і продовжує повищуватися. Подальший розвиток методу РФМЕ пов'язаний, передусім, з його автоматизацією.

2.23. Газова екстракція

Газова екстракція (продування з наступним вловлюванням) належить до найпопулярніших способів пробопідготовки в аналізі води, особливо при визначенні газів й легколетких органічних сполук. Цей метод застосовують переважно для аналізу неполярних летких органічних сполук перед їх газохроматографічним визначенням. Продутий через пробу води інертний газ захоплює леткі органічні сполуки, які потім вловлюються на таких сорбентах як тенакс або активне вугілля, і/або конденсують у кріогенній пастці. Пастка з адсорбентом, зазвичай, умонтована в десорбційну камеру, яка містить потужний нагрівний пристрій, що забезпечує десорбцію сконцентрованих речовин.

Газова екстракція прийнятна для аналізу на рівні ppb низькомолекулярних, малорозчинних у воді і відносно малолетких сполук із температурою кипіння нижче 200 ˚С. Сконцентровані в результаті газової екстракції домішки, які забруднюють воду, можна вилучити із сорбційних трубок за допомогою рідинної екстракції. Проте в цьому разі відбувається значне розбавлення аналіту й підвищення $C_н$. Найбільш поширений спосіб вилучення контрольованих компонентів із сорбційних трубок − термодесорбція. Вона дає змогу приблизно у

200 разів понизити $C_н$, але загрожує можливими артефактами, пов'язаними з термодеструкцією сполук проби за високих температур (200−250 °С) і підвищенням вірогідності протікання інших хімічних реакцій на сорбентах, викривляючи початковий склад проби.

2.24. Спрей-екстракція

Для вилучення з води лектих органічних сполук у газовій фазі останнім часом отримала поширення спрей-екстракція (*spray-extraction*). Цей варіант газової екстракції полягає в розпилюванні водної проби під тиском інертного газу через вузьке сопло, у результаті чого утворюються дуже дрібні каплі водного розчині в екстракційній камері (рідинному адсорбері). У результаті отримується велика загальна площа поверхні поміж рідиною та газом, що дає змогу швидко досягнути рівноваги. Потік газу (з вилученими з краплинок рідини аналітом) направляється в трубку з тенаксом, у якій концентруються вилучені з води леткі органічні сполуки. Далі – термодесорбція і визначення цільових компонентів. Метод пробопідготовки на основі розпилювання рідини дуже чутливий, і його застосовують для аналізу забруднених вод із дуже низьким умістом шкідливих домішок – менше 10−30 нг/мл.

РОЗДІЛ 3. Розділення речовин методом осадження і співосадження

3.1. Осадження

Осадження − один із найбільш давніх методів, однак досі не втрачає свого значення як метод розділення. Ефект розділення при осадженні відбувається в результаті утворення одним або декількома компонентами розчину малорозчинних сполук при введені в розчин чи генеруванні в ньому відповідних реагентів. При осадженні відбувається відділення одного або групи речовин одночасно від матриці та інших компонентів розчину, які не можуть утворювати в даних умовах малорозчинні сполуки. Одночасне утворення осаду декількома компонентами вихідної суміші розглядають як сумісне осадження, відмінне від співосадження, коли основні компоненти присутні в розчині, у концентраціях, не достатніх для утворення власної фази, і можуть бути виділенні в осад на колекторі. Процеси співосадження підкоряються законам розділення.

Вибір умов осадження полегшують дані про розчинність хімічних сполук. У загальному випадку при розділенні неорганічних сполук важко віддати перевагу якомусь визначеному типу. Виділення з розчину може відбуватися у вигляді: солей сильних і слабких, мінеральних і органічних кислот (сульфіди, карбонати, фосфати, фториди, сульфати, хлориди, оксалати); солей, які утворюються ацидокомплексами (ціаноферати, хлорплатинати); гідроксидів і слабких мінеральних кислот (гідроксиди в більшості перехідних металів, молібденова та вольфрамова кислоти); речовин в елементарному стані (селен, телур, платинові метали); сполук із органічними реагентами (хелати, сполуки перехідних металів із сульфурвмісними реагентами). Цим переліком описуються далеко не всі малорозчинні сполуки, утворення яких використовують в аналітичній практиці розділення.

Особливої уваги заслуговують органічні реагенти. Важлива їх особливість для гравіметричного аналізу − висока молекулярна маса виділених сполук. Розчинення у воді електронейтральних комплексів із малополярними органічними лігандами досить мале. Використання осадів із органічними реагентами як колекторів неорганічних мікродомішок знижує імовірність забруднення осаду реагентними домішками. Основні недоліки органічних реагентів: відсутність здебільшого стехіометричної відтворюваності та процедурні ускладнення з

уведенням реагенту у вихідний розчин. Багато з них погано розчиняються у воді, тому доводиться вводити реагент у полярний органічний розчинник, який змішується з водою, найчастіше спирт. При цьому введення надлишкової кількості спирту приводить до збільшеної розчинності осаду виділених речовин, дуже малий вміст – випадіння в осад самого реагенту. Це потребує детального відпрацювання методики проведення осадження.

Забруднення осаду домішками викликане адсорбцією або оклюзією, а також відбувається через заміщення в кристалічній решітці одного іона другим, близьким за розмірами. Вплив ізоморфного осадження може бути виключено тільки попереднім відділенням попередніх домішок. Щоб знизити вплив адсорбції потрібно проводити осадження в умовах, які забезпечують утворення максимально великих добре сформованих кристалів. Останнє досягається поступовим уведенням реагенту у вихідний розчин при інтенсивному перемішуванні. Найкращі результати дає гомогенне осадження. У цьому разі реагент-осаджувач не вводиться в розчин, а генерується в ньому в результаті хімічної реакції, яка відбувається в цьому розчині. Наприклад, осадження добре сформованих осадів сульфатів і фосфатів досягають при добавленні в розчин відповідної кількості сульфамінової кислоти та триметилфосфату. Гідроліз цих сполук при нагріванні приводить до поступового утворення сульфат- і фосфат-іонів.

У методі осадження вилучення цільового компонента може бути охарактеризовано ступенем вилучення, який оцінюють відповідно до констант рівноваги реакції утворення малорозчинних сполук – добутків розчинності (*ДР*). Для реакції $mA^{n+} + nB^{m-} \leftrightarrow A_mB_n$,

$$ДР = [A]^m[B]^n. \qquad (84)$$

Чим менший *ДР*, тим більша повнота осадження. Користуючись довідниковими даними, можна вибрати потрібний реагент-осаджувач. Але при цьому потрібно враховувати, що довідникові дані дають змогу лише орієнтовно оцінити ступінь вилучення, оскільки вони характеризують розчинність у чистій воді. Присутність у розчині інших речовин сприяє висолюванню та зменшує розчинність осаду або, навпаки, приводить до утворення нових, більш розчинних комплексних сполук. Так, утворення та дисоціація, а отже й розчинність малорозчинних сполук, залежить від іонної сили розчину, і ця залежність більш значна для сполук, які містять багатозарядні іони, ніж однозарядні. Наявність у розчині та в осаді спільного іону далеко не

завжди пригнічує реакцію дисоціації та зменшує розчинність осаду. Надлишок спільного іона може привести до зворотної дії, якщо відбувається утворення іонного комплексу. Класичний приклад − осадження галогенідів аргентуму, розчинність яких різко збільшується зі зростанням концентрації галогенід-іонів у розчині.

Головні сфери застосування осадження як методу розділення в аналітичній хімії: гравіметричний метод аналізу, концентрування відносно матриці та мікрокомпонентів, препаративне виділення з розчину сполук певного складу після проведення розділення іншими методами.

3.2. Загальна характеристика

Ефект розділення під час осадження досягається в результаті утворення одним або декількома компонентами розчину малорозчинних сполук при внесенні до розчину або регенуванні в ньому відповідних реагентів. Розрізняють сумісне осадження та співосадження.

Сумісне осадження – утворення осаду кількома компонентами вихідної суміші. Осадження, зазвичай, використовують для розділення неорганічних речовин. Осадження мікроелементів органічними реагентами й особливо їх співосадження, забезпечує високий коефіцієнт концентрування.

Якщо після осадження рівноважна концентрація іонів A в розчині дорівнює [A], а в осаді відповідно C_A − [A], тоді коефіцієнт розподілу D дорівнює:

$$\boxed{D = \frac{C_A - [A]}{[A]}}, \qquad (85)$$

де C_A й [A] – вихідна та рівноважна концентрації іонів до осадження A.

За відсутності конкуруючих реакцій (α = 1, де α – коефіцієнт розділення речовин A і B, $\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$) рівноважна концентрація іонів A в насиченому розчині дорівнює:

$$\boxed{[A] = \frac{K_s}{[L]}}, \qquad (86)$$

де K_s – добуток розчинності; [L] – рівноважна концентрація осаджувача.

У формулу (2) замість рівноважної концентрації [A] підставляємо вираз (3), тоді коефіцієнт розподілу дорівнює:

$$\boxed{D = \frac{C_A \cdot [L] - K_s}{K_s}}. \qquad (87)$$

Для підвищення ефективності розділення реакцію осадження комбінують із кислотно-основними, окисно-відновними й реакціями комплексоутворення. У такому разі використовують умовні добутки розчинності $(K_s^{/})$: $K_s^{/} = C_A^{/} \cdot C_L^{/}$. Вираз для обчислення коефіцієнта розподілу матиме такий вигляд:

$$\boxed{D = \frac{C_A \cdot C_L^{/} - K_s^{/}}{K_s^{/}}}. \qquad (88)$$

Коефіцієнт розділення іонів *A* і *B* буде дорівнювати:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}. \qquad (89)$$

Підставивши в рівняння (6) рівняння (5), отримаємо:

$$\alpha_{A/B} = \frac{(C_A \cdot C_L^{/} - K_{s(AL)}^{/}) \cdot K_{s(BL)}^{/}}{(C_B \cdot C_L^{/} - K_{s(BL)}^{/}) \cdot K_{s(AL)}^{/}}. \qquad (90)$$

Рівняння (7) спрощується за умови, що $C_A = C_B = C$ і $C \cdot C_L^{/} \succ K_s$:

$$\boxed{\alpha_{A/B} = \frac{K_{s(BL)}^{/}}{K_{s(AB)}^{/}}}. \qquad (91)$$

Для кількісного розділення іонів *A* і *B* потрібно, щоб значення $\alpha_{A/B} \succ 1$ та $D_A \cdot D_B \cong 1$.

Для осадження всіх неорганічних іонів придатні селективні неорганічні та органічні реагенти. Виділяють *основні типи осадів:*

- солі сильних і слабких мінеральних кислот (сульфіди, карбонати, фосфати, фториди, сульфати, хлориди, оксалати);
- солі, утворені ацидокомплексами (ціаноферати, ціаноферити та ін.);
- гідроксиди та слабкі мінеральні кислоти (гідроксиди більшості перехідних металів, молібденова й вольфрамова кислоти);
- речовини в елементному стані (сульфур, селен, телур, платинові метали);
- сполуки із сульфоровмісними реагентами тощо.

Для прикладу: кремнієву, молібденову, ніобієву, вольфрамову кислоти можна відділити практично від усіх елементів у сильно-

кислому середовищі (HNO_3). Барій, стронцій, кальцій, плюмбум у вигляді їх сульфатів можна відділити практично від усіх елементів у $H_2SO_{4(конц)}$, інколи з додаванням етанолу. Можна відділити такі елементи, як Fe(III), Al(III), Ga(III), Ti(IV), Zr(IV), Th(V) від Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) дією NH_3. Перша група елементів є у вигляді гідратів, оксидів, інша – у вигляді аміачних комплексів залишається в розчині. Це – поєднання осадження з маскуванням. За допомогою 8-оксихіноліну, використовуючи різні умови осадження, можна розділити велике число елементів (табл. 15). При концентруванні методом осадження зазвичай виділяють матрицю, а не мікрокомпонент. Щоб отримати осад без домішок, краще використовувати органічні осаджувачі (алізариновий синій, дитизон, дифенілтіосечовину та багато інших).

Таблиця 15

Розділення елементів з використанням 8-оксихіноліну

Умови осадження	Осаджуються	Не осаджуються
pH 2−5	Al(III), Fe(III), In(III), Ga(III), Sn(II), Pb(II), Hg(II), Zr(IV)	Mg(II), Ca(II), Ba(II), Mn(II), Ag(I)
$H_2O_2 + NH_3$, (pH > 9)	Al(III), Fe(III) та інші	Ta(V), Nb(V), Mo(VI)
Винна кислота + NaOH (pH > 10)	Cu(II), Co(II), Mg(II)	Sn(IV), Al(III), Fe(III), Bi(III), Cr(III)

Переваги використання органічних реагентів:

- висока молекулярна маса одержаної важкорозчинної сполуки;
- розчинність у воді електронейтральних комплексів із малополярними органічними лігандами надзвичайно мала.

Недоліки використання органічних реагентів:

- у багатьох випадках відсутня стехіометрична відтворюваність;
- більшість із них погано розчинна у воді, а лише при додаванні надлишку спирту та інших речовин; це приводить до розчинення самого осаду, оскільки при його малому вмісті в осад випадає сам органічний реагент.

3.3. Вплив величини pH на розділення елементів

В основі розділення методом осадження, як уже згадували вище, лежить відмінність у розчинності сполук визначуваного та заважаю-

чого компонентів. Можливість й умови ефективного розділення визначаються, головно, величинами добутків розчинності. Для кількісного розділення неорганічних речовин використовують різні осаджувачі.

Розділення в розчинах сильних кислот. Нерідко при обробці концентрованими розчинами мінеральних кислот елементи, які аналізують, осаджуються у вигляді малорозчинних гідратованих оксидів і можуть бути видалені на початковій стадії аналізу. Наприклад, вольфрам (VI), кремній (IV) й інші осаджуються у вигляді оксидів у концентрованих розчинах хлорної, соляної й нітратної кислот. Кислотні оксиди стибію й стануму утворюються тільки в гарячих розчинах концентрованої хлорної або нітратної кислот.

Осадження основних оксидів при контрольованій кислотності (буферних розчинах). Відомо, що розчинність гідроксидів, гідратованих оксидів і кислот різних елементів помітно відрізняється. Якщо врахувати також, що pH розчинів можна змінювати на 14 і більше одиниць (тобто в понад 10^{15} разів) за допомогою різних буферних розчинів, то розділення, що ґрунтуються на регулюванні величини pH, легко реалізовуються. У табл. 16 наведено значення pH початку осадження деяких оксидів із водних розчинів. Повне осадження гідроксидів спостерігається за вищих значеннях pH.

Таблиця 16

Оптимальне значення pH розчинів для осадження деяких гідроксидів

pH початку осадження	**11**	**9**	**8**	**7**	**6**	**5**	**4**	**3**
Гідроксид	$Mg(OH)_2$	$Mn(OH)_2$, $Hg(OH)_2$	$Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Sn(OH)_2$

Водночас, деякі гідроксиди осаджуються у вигляді гелів, забруднених адсорбованими домішками, тому інколи потрібне переосадження. Практикується відділення Fe, Cr, Al від Mn(II) та гідроксидів лужноземельних металів за допомогою аміачного буферного розчину. Тоді Cu, Zn, Ni і Co залишаються в розчині у вигляді достатньо стійких аміачних комплексів. Але при цьому часто утворюються драглисті осади, схильні до приєднання сторонніх іонів у результаті адсорбції на поверхні агрегатованих частинок. Ефективніші результати при відділенні Fe, Cr, Al від інших двозарядних іонів можна досягти при створенні більш кислого середовища.

Розділення в розчинах сильних основ. Деякі елементи, що проявляють амфотерний характер, у сильно лужних розчинах у присутності окислювачів (наприклад пероксиду натрію), повністю розчинні

(наприклад Zn, Cr) і можуть бути відокремлені від іонів, що осідають у лужному середовищі (Fe, Co, Ni).

Розділення сполук у вигляді сульфідів. Сульфіди більшості металів (за винятком лужних і лужноземельних металів) важкорозчинні у воді. У табл. 17 наведено деякі умови осадження сульфідів металів при контрольованому значенні pH розчинів і умови, за яких осадження неможливе.

Таблиця 17

Приклади осадження деяких сульфідів

Сульфід	Умови осадження	Осад не утворюється	Примітка
HgS, CuS, Ag_2S	1, 2, 3, 4	–	1 – 3 M HCl; 2 – 0,3 M HCl; 3 – ацетатна буферна суміш із pH = 6; 4 – буферна суміш NH_3 та $(NH_4)S$ із pH = 9
As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, Sb_2S_3	1, 2, 3	4	
Bi_2S_3, CdS, PbS, SnS	2, 3, 4	1	
SnS_2	2, 3	1, 4	
ZnS, CoS, NiS	3, 4	1, 2	
FeS, MnS	4	1, 2, 3	

3.4. Осадження матриці

За правильно дібраних умов осадженням можна відділити матричні елементи від мікроелементів. Для цього використовують такі способи:

1. Добавлення рідкого або газоподібного реагенту, який взаємодіє з матричним елементом із утворенням малорозчинних сполук. Це один із найбільш поширених способів. Зазвичай для більш повного виділення матричного елемента з розчину осаджувач уводять у надлишку. Якщо матричний елемент утворює з осаджувачем розчинні комплексні сполуки, або мікроелементи взаємодіють із ним з утворенням осадів, то надлишку осаджувача потрібно уникати;

2. Вимірювання pH у розчині в присутності осаджувача;

3. Повільне генерування осаджувача або інших речовин, які беруть участь в осадженні. Наприклад, гідроксильні іони генерують при нагріванні водного розчину проби, який містить карбамід. Карбамід проявляє слабкі основні властивості, але при його гідролізі, який протікає при нагріванні розчину, pH збільшується:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

У цьому кінетичному способі осадження концентрація осаджувача завжди підтримується по всьому об'ємі розчину однаковою й низькою. Ступінь перенасичення розчину невисокий, що приводить до зменшення числа центрів кристалізації. Тому при осадженні утворюються великі кристали більш правильної форми. Вони легше відфільтровуються і меншою мірою захоплюють домішки. Такий спосіб називається осадження з гомогенних розчинів.

3. Зміна складу розчинника для зменшення розчинності матричного елемента.

4. Видалення розчинника відгонкою.

Чим менша розчинність осаду матричного елемента, тим більшого коефіцієнта концентрування можна досягти. Слід ураховувати не тільки розчинність осаду, визначену з утворення розчинності, а й розчинність недисоціюючих молекул, а також утворення розчинних комплексних сполук, при додаванні надлишку осаджувача.

Осадження матриці часто дає змогу проводити групове концентрування мікроелементів. До недоліків методу, порівняно з методом співосадження мікроелементів із колектором, слід віднести забруднення, викликані призначенням великої кількості осаджувача, можливі втрати мікроелементів залежно від співосадження та великого об'єму розчину.

3.5. Осадження мікроелементів

Мікроелементи, які містяться у водних розчинах із концентрацією менше 1 мг/мл, зазвичай, важко кількісно виділити осадженням із використанням звичайних прийомів, якщо навіть осадженні сполуки мають дуже низьку розчинність й утворюють колоїдні розчини або осади малої маси. Тому для кількісного виділення мікроелементів використовують співосадження з колектором. Мікроелементи можна також осаджувати з водних розчинів на межі поділу водної й органічної фаз електролізом або струшуванням двох фаз у присутності основних барвників.

3.6. Співосадження

Співосадження – визначувані компоненти присутні в розчині в таких концентраціях, недостатніх для утворення власної фази й можуть бути виділені в осад лише на колекторі.

Співосадження може бути викликане утворенням змішаних кристалів. Якщо сполуки MR і TR ізоморфні й іонні радіуси M і T суттєво не відрізняються, то матричний іон M в іонній кристалічній решітці осаду матриці MR може заміщатися іоном мікроелемента T з утворенням змішаних кристалів (M,T)R, які називають змішаними кристалами I роду (ізоморфізм заміщення). Тверді сполуки різних кристалографічних типів або з різними постійними ґратками також можуть утворювати змішані кристали. Такого роду кристали, що володіють обмеженою змішуваністю, називають аномально змішаними. Утворення змішаних кристалів викликане співосадженням мікрокількостей плюмбуму із сульфатом барію при умові, якщо іонний добуток $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ менший значення розчинності $PbSO_4$.

Якщо кристал повністю однорідний щодо мікроелементів після достатнього старіння в розчині, то розподіл мікроелемента та матриці між рідкою і твердою фазами може бути описане рівнянням Бертло−Нернста:

$$\frac{Q_T}{Q_M} = D\frac{(Q_T^0 - Q_T)}{(Q_M^0 - Q_M)}, \qquad (92)$$

де Q_T і Q_T^0 – кількість мікроелемента в кристалах і в системі, відповідно; $Q_м$ і Q_M^0 – кількість матричного елемента в кристалах і в системі; D – коефіцієнт кристалізації.

Якщо рівновага встановлюється між розчином і мікрошаром кристалу, то вона описується диференціальним рівнянням

$$\frac{dQ_T}{dQ_M} = \lambda D\frac{(Q_T^0 - Q_T)}{(Q_M^0 - Q_M)}, \qquad (93)$$

де – λ константа розподілу.

Інтегруючи вираз (93), отримаємо рівняння Дернера−Госкінса, яке описує логарифмічний розподіл мікроелемента в кристалах матриці:

$$\lg[1-(\frac{Q_T}{Q_T^0})] = \lambda \lg[1-(\frac{Q_M}{Q_M^0})]. \qquad (94)$$

Теоретично константа розподілу λ дорівнює коефіцієнту кристалізації D. Константа розподілу залежить від швидкості осадження й якщо вона більше одиниці, то збільшується зі зростанням швидкості осадження.

Розрізняють декілька видів співосадження: адсорбцію, оклюзію, утворення твердого розчину (ізоморфне співосадження).

3.7. Адсорбція

Адсорбція – процес поглинання речовини поверхнею твердого тіла. Причиною адсорбції прийнято вважати нескомпенсованість заряду іонів на поверхні кристалів. Це екзотермічний процес, тобто в цьому разі підвищення температури знижує ступінь забрудненості осаду. Розглядаючи цей процес, слід ураховувати правила, які регулюють черговість адсорбції іонів.

У рівних умовах перевагу в адсорбції мають протиіони з великим зарядом і концентрацією. Відповідно до правила адсорбції Панета–Фаянса–Гана з двох однаково заряджених іонів із однаковою концентрацією осад адсорбує той, який сильніше притягується іонами кристалу. Ознаки більш сильного міжіонного притягання між сорбованими іонами решіток і протиіонами нижча розчинність, менший ступінь дисоціації, більш ковалентний зв'язок, велика поляризуємість. Число адсорбованих іонів зростає також зі збільшенням поверхні осаду, тобто дрібнокристалічні й аморфні осади адсорбують більше іонів, ніж крупнокристалічні. Зі збільшенням температури адсорбція зменшується. Правила адсорбції не застосовні при утворенні твердих розчинів.

Розглянемо правило Паннета–Фаянса–Гана на прикладі. Якщо в розчині, з якого походить осадження барію (хлориду барію) у вигляді сульфату барію (при взаємодії з сульфотною кислотою), окрім іонів хлору присутні іони NO_3^-, BrO_3^-, F^- та $C_2O_4^{2-}$ в приблизно рівних кількостях, то в першу чергу адсорбуватимуться оксалат іони. Далі за здатністю до адсорбції іони розміщуються в такому порядку: BrO_3^-, F^- і NO_3^-, оскільки розчинність відповідних солей на 1000 $см^3$ води рівна: для BaC_2O_4 = $3{,}65\cdot10^{-6}$ моль, для $Ba(BrO_3)_2$ = $3{,}8\cdot10^{-3}$, для BaF_2 = $4{,}6\cdot10^{-3}$ і для $Ba(NO_3)_2$ = $1{,}95\cdot10^{-1}$ моль.

Добираючи склад промивної рідини, можна змінити склад речовини, що адсорбується на поверхні осаду. Так, якщо осад сульфату барію, отриманий осадженням із розчину, де як домішки присутні іони F^-, і в результаті цього на своїй поверхні має домішки BaF_2, промивати розчином KNO_3, то відбувається заміщення іонів F^- на іони NO_3^-. Отож, у цій ситуації використовують вплив концентрації на вторинну адсорбцію. У промивній рідині концентрація фторид-іонів практично дорівнює нулю, а концентрація нітрат-іонів велика. Тому навіть незважаючи на те, що розчинність BaF_2 менша розчинності $Ba(NO_3)_2$, відбувається заміщення іонів F^- на іони NO_3^-.

Приведеними закономірностями часто користуються в аналітичній хімії. Так, гідроксид феруму можна осаджувати з розчину KOH або ж із розчину NH_4OH. В обох випадках можна досягти повноти осадження феруму. Проте при користуванні реагентом KOH на поверхні осаду адсорбується також KOH. Після фільтрування, промивання водою, висушування та прожарювання гідроксиду феруму буде забруднений KOH. Якщо ж осадження феруму вести розчином аміаку, то адсорбованим буде гідроксид амонію, що легко видаляється при висушуванні, а тим більше при прожарені. Отже, осад $Fe(OH)_3$ вийде набагато чистішим.

3.7.1. Види адсорбційних процесів

Адсорбція може бути описана рівняннями, вид яких залежить від типу адсорбції, що протікає на поверхні осадів.

Молекулярна адсорбція – результат прояву поверхневих молекулярних сил Ван-дер-Ваальса. Аморфні осади з високорозвинутою поверхнею більшою мірою адсорбують домішки з розчину. Такий вигляд співосадження описують рівнянням Фрейндліха:

$$\boxed{\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}}}, \qquad (95)$$

де K і n – константи; x – кількість речовини, що співосадилася; C − концентрація речовини в розчині; m – маса осаду, який утворився.

Мономолекулярна адсорбція описується адсорбційною ізотермою Ленгмюра, яка виражає залежність кількості поглиненої речовини від концентрації розчину при постійній температурі (рис. 29). Математично ця залежність описується рівнянням Ленгмюра:

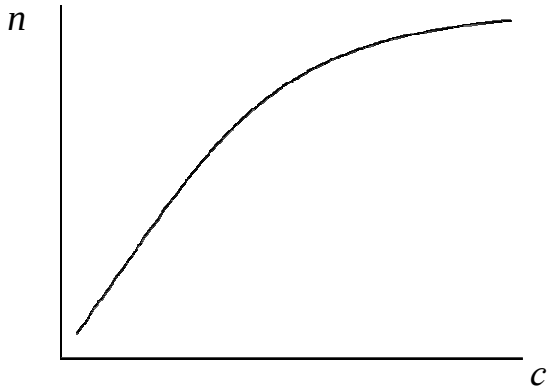


Рис. 29. **Ізотерма адсорбції**

$$n = n_\infty \frac{bC}{1+bC}, \qquad (96)$$

де n – кількість адсорбованої речовини при рівновазі; n_∞ – максимально можлива кількість речовини, яка може бути адсорбована; b − стала; C – концентрація речовини в розчині.

За Ленгмюром, на поверхні твердого тіла є місця з мінімальною енергією, на яких можуть адсорбуватися молекули або іони з розчину, утворюючи мономолекулярний шар. Число таких місць (n_∞) визначає максимально можливу кількість речовини, яка може бути адсорбована. У ділянці невеликих концентрацій (рис. 1) ізотерма лінійна (ізотерма Генрі). Справді, при $bC << 1$ знаменник у рівнянні 13 стає рівним одиниці й вираз переходить у рівняння лінійної адсорбції:

$$n = n_\infty bC\,. \qquad (97)$$

За великих концентрацій кількість адсорбованих молекул не залежить від концентрації C (наступає насиченість поверхні, оскільки $bC >> 1$).

Також слід зазначити, що при підвищенні температури адсорбція зменшується, оскільки цей процес, як раніше наголошували, екзотермічний. Окрім температури та концентрації, на величину адсорбції впливає і величина поверхні осаду: чим більша поверхня, тим більша адсорбція.

Абсорбція потенціал визначаючих іонів. Осад адсорбує на своїй поверхні іони, що входять до складу решіток або інші потенціал визначаючі іони, а еквівалентна кількість протиіонів, що міститься в розчині, утримується біля зарядженої поверхні за рахунок електричного притягання. В ідеальному випадку сорбція іонів здійснюється відповідно до рівняння

$$\frac{x}{m} = K \ln \frac{C_i}{C_i^0}, \qquad (98)$$

де C_i – концентрація іонів решітки в розчині; C_i^0 – концентрація іонів в ізоелектричній точці, що відповідає $x = 0$, коли $C_i = C_i^0$; K − константа; x – кількість адсорбованого іону; m – маса осаду (всі маси і кількості повинні бути вираженими в грамах або молях).

Абсорбція іонного обміну. Слід вирізняти два типи адсорбції іонного обміну:

1. Обмін між іонами решітки та сторонніми іонами, наприклад:

$$\underset{\text{поверхня}}{BaSO_4} + \underset{\text{розчин}}{Pb^{2+}} \leftrightarrow \underset{\text{поверхня}}{PbSO_4} + \underset{\text{розчин}}{Ba^{2+}}.$$

Константи рівноваги реакції обміну дорівнює:

$$K = \frac{\left[Ba^{2+}\right]_{р\text{-}р}\left[PbSO_4\right]_{пов}}{\left[Pb^{2+}\right]_{р\text{-}н}\left[BaSo_4\right]_{пов}}, \qquad \text{або} \quad \frac{x}{m} = K^{/}\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]}, \qquad (99)$$

де *р-н* – розчин; *пов*»– поверхня.

2. Обмін проходить між протиіонами, наприклад:

$$AgI \cdot I^- : Na^+ + NH_4^+ \leftrightarrow AgI \cdot I^- : NH_4^+ + Na^+,$$

тоді $K = \frac{\{[Na^+]_р \cdot [NH_4^+]_{осад}\}}{\{[Na^+]_{осад} \cdot [NH_4^+]_р\}}$, $\frac{x}{m} = K^{/}\frac{[Na^+]_р}{[NH_4^+]_р}$. (100)

3.7.2. Типи колекторів та їх характеристика

На співосадження мікродомішок впливають також стан компонента, що заважає в розчині, кристалохімічні властивості осаду (структура, поверхня й ін.), процес старіння осаду, кислотність розчину, час і навіть порядок додавання реагентів і т. д. Мікрокомпонент співосаджується на колекторі.

Колектори (носії) – малорозчинні неорганічні або органічні сполуки, які повинні повністю захоплювати потрібні та не захоплювати мікрокомпоненти, що заважають. Співосадження мікроелементів із колектором із водних розчинів проб виконують одним із таких способів:

1) додаванням елементу-носія після введення осаджувача;

2) співосадження елемента, присутнього в міліграмових кількостях у розчині проби;

3) частковим осадженням матричного елемента, що має більше значення розчинності, ніж мікроелементи;

4) додаванням не розчинного у воді органічного співосаджувача (наприклад дитизону та ін.), розчиненого в органічному розчиннику (наприклад спиртах, ацетоні), які змішується з водою, для виділення в осад самого реагенту.

Слід мати на увазі, що матричні елементи можуть іноді перешкоджати утворенню осаду колектора навіть при правильно вибра-

ному pH розчину або знижувати ступінь вилучення мікроелементів. Після співосадження мікроелементів із колектором осад відокремлюють від розчину й аналізують відповідним методом.

При виборі колектора потрібно враховувати:

1. Вилучення мікроелементів. Керуючися деякими правилами вибору елементу-носія й осаджувача, можна досягти високого ступеня вилучення мікроелементів. Наприклад, аморфні пластівчасті осади володіють великою питомою поверхнею, яка сприяє адсорбції й оклюзії мікроелементів. В інших випадках ефективне утворення ізоморфно змішаних кристалів.

2. Селективність. Маскування часто підвищує селективність виділення мікроелементів. Наприклад, при аналізі феруму та кольорових металів мікроелементи концентрують осадженням їх гідроксидів на колекторі, використовуючи як маскуючий реагент для матричних елементів ЕДТА.

3. Легкість відділення осаду від маточного розчину. Осад, який зазвичай легко фільтрується, часто є причиною зниження ступеня вилучення мікроелементів. У разі, коли осад важко відокремити фільтруванням або центрифугуванням, можна використовувати флотацію.

4. Вплив колектора, який заважає, при подальших стадіях розділення та визначення мікроелементів. Як колектори використовують різні неорганічні й органічні сполуки.

У практиці аналізу як *неорганічні колектори* для групового співосадження успішно застосовують сульфіди та гідроксиди металів, зокрема, CdS, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$. Для концентрування урану з морської води застосовують гідроксид титану; для цирконію та ніобію – гідроксид лантану. Як неорганічні колектори при аналізі природних вод використовують також фосфати та карбонати металів.

Великий недолік неорганічних колекторів − невисока вибірковість їх дії. У ряді випадків відділення сконцентрованого елемента від носія й інших елементів досягають у результаті використовування екстракції, електролізу, проведення серії окислювально-відновних циклів або хроматографічним методом. Підвищити вибірковість дії колекторів можливо за рахунок зміни умов співосадження, наприклад варіюванням pH, маскуванням компонентів, що заважають, а також при проведенні дво- і багатократного співосадження із застосуванням одного й того ж або декількох різних колекторів.

Органічні колектори володіють більшою вибірковістю, ніж неорганічні колектори, і внаслідок різкого переважання хімічного меха-

нізму співосадження, менш схильні співосаджувати сторонні іони. Ще одна причина отримання більш чистих осадів − невелика роль адсорбції неорганічних іонів на поверхні органічних колекторів або відсутність адсорбції. З відфільтрованих осадів органічний колектор може бути видалений простим озоленням; при цьому, однак, не виключена можливість утрати нелетких слідів компонентів унаслідок утворення аерозолів і захоплення їх рухом повітря. Втрати можна зменшити, якщо поступово підвищувати температуру. Спалювання мокрим шляхом нагріванням із концентрованою сульфатною й нітратною кислотами, іноді у присутності каталізатора й окислювача, теж значно зменшує втрати домішок.

Використовування органічних колекторів дає досягти надзвичайно високих коефіцієнтів концентрування. Широко використовують дитизон, α-нафтол, антранілову кислоту, оксихінолін, купферон, таннін, різні барвники й багато інших. Так, уран і кобальт співосаджуються у вигляді відповідних α-нітрозо-β-нафтолатів; купферонат феруму співосаджує ванадій, титан, станум та цирконій; диметилгліоксимат ніколу співосаджує паладій та інші елементи.

Осадження з колектором широко використовують для концентрування мікроелементів при аналізі прісних, морських і стічних вод. Коефіцієнт концентрації важких металів при їх вмісті в пробі < п − 10^{-6} г/мл досягає 10^3, ступінь вилучення становить понад 90 %. При цьому більшість лужних і лужноземельних елементів залишаються в розчині.

Органічні колектори можна розділити на такі групи: сольові, колоїдно-хімічні, індиферентні співосаджувачі.

До групи *сольових колекторів* належать сполуки, які в хімічному аспекті є солями та мають у структурі катіонну й аніонну частини. Постачальниками катіонів для сольових співосаджувачів є багато основних барвників (трифенілметанові, родаміни, аміноазосполуки й ін.), фотосенсібілізатори та фармацевтичні препарати, солі важких органічних катіонів, катіонні поверхнево-активні речовини. Як постачальники аніонів використовують різні речовини, що є солями важких органічних аніонів: сульфокислоти, кислотні барвники, поверхнево-активні аніонні сполуки, будь-які реагенти з кислотними групами $-SO_3H$ або –COOH.

Вимоги до колекторів:

– повинні утворювати з катіонами-партнерами малорозчинні солі;

– за відповідних значень pH повинні існувати в розчинах у вигляді аніонів, а не у вигляді неіонізованих кислот;
– не повинні містити домішок, що заважають.

Елементи, що співосаджують, можуть уходити в катіонну або аніонну частину сольового колектора (таких комплексних іонів, як $[BiI_4]^-$, $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$) або зв'язуватися з нею комплексно (з арсеназо або алізарином S), що в результаті приводить до утворення малорозчинної сполуки. Високі коефіцієнти концентрування одержують при використанні сольових колекторів, утворених тими ж реагентами, які входять до складу співосаджуваної сполуки. Наприклад, елементи, що зв'язуються з арсеназо, краще співосаджуються з осадом, утвореним арсеназо з метиловим фіолетовим.

Для співосадження колоїдних частинок і поліядерних катіонів використовують, головно, *колоїдно-хімічні співосаджувачі*. Вони є слаборозчинними продуктами, утвореними колоїдною речовиною (наприклад таніном) й основним барвником (танатом основного фарбника). Танін – суміш споріднених рослинних речовин, які складаються з ефірів глюкози, утворених галовою, *м*-дигаловою або тригаловою кислотами. Танін здатний осаджувати (коагулювати) багато колоїдних розчинів і солі поліядерних іонів. У присутності основних барвників осаджуюча дія таніну посилюється, а за наявності таната основного барвника спостерігається процес співосадження. Наприклад, танін із метиловим фіолетовим вилучає ніобій із розчинів при розбавленні $1 : n \cdot 10^{13}$. Аналогічно таніну діють і багато інших природних або синтетичних високополімерних матеріалів, які використовують у вигляді колоїдних розчинів та суспензій. Головним механізмом дії колоїдно-хімічних співосаджувачів − колоїдно-хімічна коагуляція.

Не виключається і співосадження за сольовим механізмом. Проте вибірковість співосадження переважно визначається величиною поліядерних іонів і колоїдних частинок співосаджуваних елементів, а не власне хімічними властивостями елементів. Розмір частинок, а отже і здатність співосаджуватися, залежать від умов приготування розчинів і отримання співосаджуваної форми (pH, температура, час перебування розчину в даних умовах).

Для концентрування слідів елементів із їх дуже розбавлених розчинів особливе місце в аналізі займає співосадження з *індиферентними співосаджувачами*. Цей метод часто застосовують, поєдну-

ючи з іншими методами виділення: осадженням і екстракцією. Індиферентні співосаджувачі не містять складників, які викликають безпосереднє осадження елементів. Вони збільшують ефективність дії інших співосаджувачів і, що особливо важливо, утрудняють десорбцію співосаджуваних елементів при промиванні осадів. Співосадження з індиферентними співосаджувачами звичайно розглядають як екстракцію твердими екстрагентами.

Розрізняють легкоплавкі (50−120 ºС) та високоплавкі (200−250 ºС) індиферентні співосаджувачі. Чим нижча температура плавлення індиферентного співосаджувача, тим він більший час перебуватиме у вигляді рідких крапельок і повніше співосадить домішку. Як індиферентні співосаджувачі використовують малорозчинні у воді сполуки: *м*-нітроанілін, *β*-нафтол, 2,4-динітроанілін, дифеніламін, нафталін, тимолфталеїн, *м*-динітробензен й ін.

До *колекторів змішаного типу* належать солі органічних кислот оксалати металів і інші сполуки.

3.8. Оклюзія

Оклюзія – захоплення сторонніх іонів у процесі утворення осадів, який може здійснюватися внаслідок адсорбції іонів на поверхні кристалів, які ростуть, у процесі росту кристалів домішки виявляються всередині осаду (внутрішня адсорбція), а також у результаті захоплення маточного розчину, що потрапляє в тріщини та порожнини в осаді (інклюзія).

Оклюзія − основний вид забруднення осадів. Вигляд і кількість домішок в осаді залежить від швидкості його формування та порядку зливання розчинів. Наприклад, сульфат барію можна отримати, підливаючи сульфатну кислоту до розчину солі хлориду барію − і навпаки. У першому випадку кристали сульфату барію, що утворюються, адсорбуватимуть у процесі зростання іони барію й як протиіони Cl^-, тобто осад буде переважно оклюдувати хлорид барію. При осадженні $BaSO_4$ через додавання до розчину сульфатної кислоти розчину хлориду барію кристали сульфату барію адсорбують сульфат-іони і як протиіони H_3O^+, осад оклюдує переважно сульфатну кислоту.

Загальне правило оклюзії: в осіданні переважають оклюдовані сторонні аніони, коли в розчині під час осадження в надлишку міс-

титься осаджуючий катіон, і в осіданні переважатимуть оклюдовані сторонні катіони, коли в розчині при осадженні в надлишку міститься осаджуючий аніон.

3.9. Ізоморфізм

Ізоморфізм – властивість іонів заміщати один одного в кристалі з утворенням фаз змінного складу: змішаних кристалів або твердих розчинів.

Твердими розчинами називають однорідні кристалічні або аморфні фази змінного складу, що містять два або більше компоненти та зберігають однорідність при зміні співвідношень між ними. При кристалічній фазі розрізняють тверді розчини заміщення, уведення, віднімання та доповнення.

У твердих розчинах заміщення атоми або іони одного елемента стають у кристалічну структуру на місця будь-яких атомів або іонів іншого елемента. У твердих розчинах введення атома одного елемента розміщуються в проміжках між атомами іншого. Тверді розчини віднімання представлені так званою дефектною структурою, через наявність у ній пустот. У розчинах доповнення частина молекул або протиіонів переходить у вузли з одночасним впровадженням у міжвузловину, щоб компенсувати дефіцит заряду. Окремим випадком твердих розчинів є ізоморфні суміші або змішані кристали.

До складу ізоморфних сполук входять близькі за розмірами іони (різниця в радіусах іонів не більше 10−15 %) і розчинник за однакового типу кристалічних ґраток. Ізоморфними кристалами є, наприклад, AgCl і AgBr; $MgNH_4PO_4$ і $MgNH_4AsO_4$; $Zn[Hg(SCN)_4]$ і $Cu[Hg(SCN)_4]$; HgS і ZnS, MnS, CdS; KCl і KBr; $BaSO_4$ і $KMnO_4$. Ізоморфні атоми й іони, які заміщають один одного, можуть мати однакову (ізовалентний ізоморфізм) або різну (гетеровалентний ізоморфізм) валентність, наприклад $BaSO_4$ і $KMnO_4$.

Ізоморфне співосадження підкоряється закону В. Г. Хлопіна: якщо дві співкристалізуючі речовини (мікро- та макрокомпоненти) є істинно ізоморфними, розподіл мікрокомпонента між твердою кристалічною фазою та розчином відбувається в постійному відношенні до розподілу мікрокомпонента. Така залежність спостерігається при швидкій кристалізації.

$$\frac{x}{y} = D\frac{a-x}{b-y} \qquad \text{або} \quad \frac{x}{a-x} = D\frac{y}{b-y}, \tag{101}$$

де D – коефіцієнт співкристалізації, постійна величина, не залежна від концентрації, $D = \frac{K_s(b)}{K_s(a)}$; x – кількість мікрокомпонента в осаді; y – кількість макрокомпонента в осаді; a, b – початкова кількість мікро- та макрокомпонента в розчині; $(a - x)$ – кількість мікрокомпонента, що залишилася в розчині; $(b - y)$ – кількість макрокомпонента, що залишилася в розчині.

Закон Хлопіна дозволяє передбачати умови виділення мікрокомпонента з розчину:

- домішка переважно переходить в осад, якщо $D > 1$;
- сполука елемента-носія повинна бути більш розчинною, ніж сполука мікрокомпонента;
- повнота осадження мікродомішки залежить від осадженої частки носія, тому бажано, щоб залишковий уміст носія в розчині становив не більше 0,01 частини від його первинної кількості.

Закон Хлопіна справедливий в ідеальному випадку, коли домішка рівномірно розподілена всередині кристалу. У разі, коли розподіл мікрокомпонента в колекторі нерівномірний, наприклад внутрішні шари кристалів, які відклалися з більш багатого мікрокомпонентом розчину, містять його більше, ніж зовнішні шари, що утворилися пізніше, кількісні закономірності виявляються інші та замість рівняння Хлопіна виправдовується рівняння Дорнера−Госкінса:

$$\ln = \frac{x}{a-x} = \lambda \ln \frac{y}{b-y}, \tag{102}$$

де λ – коефіцієнт логарифмічного розподілу.

Якщо $\lambda > 1$, співосаджуючий іон здатний концентруватися в кристалах осаду, це рівняння справедливе для повільної кристалізації.

Ізоморфно осаджуються тетрароданомеркуріати: Zn^{2+} ($r_i = 0{,}83 \cdot 10^{-8}$ *см*), Co^{2+} ($r_i = 0{,}82 \cdot 10^{-8}$ *см*), Cu^{2+}($r_i = 0{,}80 \cdot 10^{-8}$ *см*), Fe^{2+} ($r_i = 0{,}78 \cdot 10^{-8}$ *см*) та Ni^{2+} ($r_i = 0{,}78 \cdot 10^{-8}$ *см*). Ось чому при осадженні $ZnHg(SCN)_4$ білого кольору в присутності навіть малих кількостей цих іонів утворюються змішані кристали. Невелика різниця в розмірах іонів призводить до деформації решітки й внаслідок цього до зміни забарвлення осаду (наприклад, осад голубий у присутності іонів кобальту, фіолетовий – у присутності іонів купруму, сіро-зелений – у присутності

іонів ніколу), що використовується для виявлення тих або тих іонів. Також ізоморфно співосаджуються $BaSO_4$ та $RaSO_4$ ($r(Ba^{2+}) = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ *см*, $r(Ra^{2+}) = 1{,}52 \cdot 10^{-8}$ *см*).

Ізоморфне співосадження описується законами розподілу. Між твердим розчином і рідиною над ним установлюється рівновага:

$$BaSO_{4,осад} + Pb^{2+}_{розчин} \leftrightarrow PbSO_{4,осад} + Ba^{2+}_{розчин}.$$

Цей оборотний зв'язок можна представити у вигляді двох рівноваг, кожна з яких характеризується своєю константою:

$$BaSO_{4,осад} \leftrightarrow Ba^{2+}_{розчин} + SO^{2-}_{4,розчин}, \qquad ДР_{BaSO_4} = \frac{a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{a(BaSO_4)};$$

$$PbSO_{4,осад} \leftrightarrow Pb^{2+}_{розчин} + SO^{2-}_{4,розчин}, \qquad ДР_{PbSO_4} = \frac{a(Pb^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{a(PbSO_4)}.$$

Ці константи є добутками активностей, але активності твердих $BaSO_4$ та $PbSO_4$ не є рівними одиниці. Поділивши одну константу на іншу, отримаємо:

$$\frac{ДР(BaSO_4)}{ДР(PbSO_4)} = \frac{a(Ba^{2+}) \cdot a(PbSO_4)}{a(Pb^{2+}) \cdot a(BaSO_4)}.$$

Ураховуючи, що коефіцієнти активності іонів приблизно рівні одиниці, підставляючи концентрації, отримаємо коефіцієнт розподілу:

$$D = \frac{[Ba^{2+}] \cdot a(PbSO_4)}{[Pb^{2+}] \cdot a(BaSO_4)}.$$

Приймаючи твердий розчин за ідеальний, тобто коефіцієнт активності молекул осаду дорівнює також одиниці, активність кожного компонента прирівнюють до її молярної часки α:

$$\alpha(BaSO_4) = \frac{n(BaSO_4)}{n(BaSO_4) + n(PbSO_4)},$$

$$\alpha(PbSO_4) = \frac{n(PbSO_4)}{n(BaSO_4) + n(PbSO_4)},$$

де n – число молей компонента.

Звідти отримують: $\frac{n(PbSO_4)}{n(BaSO_4)} = D\{\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]}\}$.

Останнє рівняння в загальному вигляді для іонів *A* (домішка) і *B* (основна), які осаджуються ізоморфно у вигляді твердого розчину речовин *AC* та *BC* може бути представлено так:

$$\frac{n(AC)}{n(BC)} = D\{\frac{[A]}{[B]}\}, \quad \text{де} \quad D = \frac{ДР(BC)}{ДР(AC)}.$$

Це співвідношення може бути представлене й через концентрації *A* і *B* в осаді та розчині:

$$\frac{(C_A^0 - [A])}{(C_B^0 - [B])} = D\{\frac{[A]}{[B]}\}.$$

Залежно від швидкості отримання осадів і значень *D* домішка, яка ізоморфно співосаджується, розподілятиметься по осаду рівномірно або нерівномірно. Якщо в процесі співосадження після додавання кожної порції осаджувача рівновага між осадом і розчином установлюється швидко, то склад осаду більш-менш однорідний і домішка розподілена по всьому об'ємі осаду рівномірно (гомогенний розподіл). У розглянутому прикладі при ізоморфному співосадженні домішці плюмбуму із сульфатом барію спостерігається гомогенний розподіл, який описується двома останніми рівняннями, які наведені вище.

Якщо перекристалізація протікає дуже поволі, то, звичайно, склад осаду, який утворився, змінюється і домішка розподіляється в осаді нерівномірно (гетерогенний розподіл). Із рис. 30 випливає: чим менша величина *D*, тим менша кількість домішки, яка ізоморфно співосаджується, опиниться в осаді, а для концентрації домішки значення *D* повинне бути більше одиниці. Такий прийом дає змогу концентрувати Ra^{2+} з дуже розбавлених розчинів на осіданні $BaSO_4$.

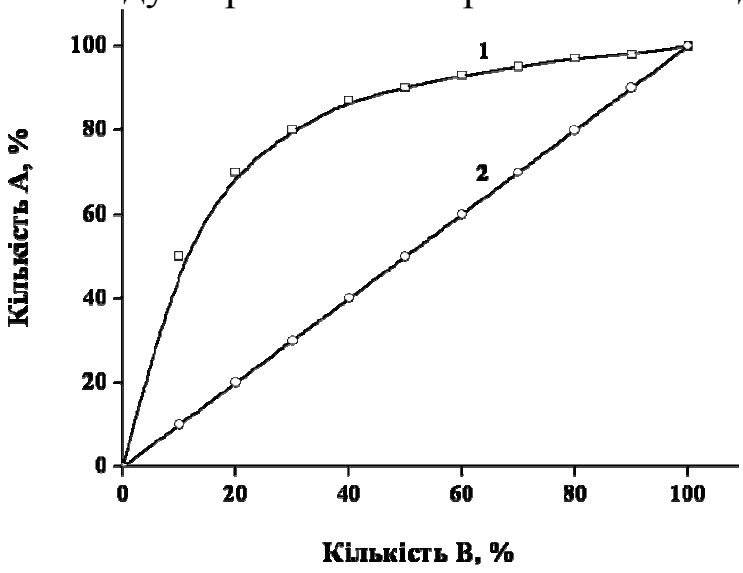


Рис. 30. **Ізоморфне співосадження речовини *A* з речовиною *B* при гомогенному розподілі (1 – *D* = 10, 2 – *D* = 1)**

3.10. Зменшення співосадження

Один із ефективних способів зменшення співосадження − збільшення середнього розміру частинок, підвищення температури та промивання осаду промивними рідинами. Так, при промиванні осаду AgCl, забрудненого іонами Na^+ нітратною кислотою, поверхня осаду зазвичай забруднюється летючою HCl.

Під час вибору промивної рідини беруть до уваги характер домішок і властивості осаду. Наприклад, малорозчинний кристалічний осад $BaSO_4$ промивають однією водою. Якщо який-небудь осад трохи розчиняється, то осад промивають розбавленими розчинами, що містять іони осаджувача.

Аморфні осади, здатні до пептизації, промивають розчином летючого електроліту. Так, малорозчинні гідроксиди феруму (III) й алюмінію промивають, як відомо, розчином NH_4NO_3 невеликою кількістю аміаку для підтримки необхідного значення pH. Один із прийомів усунення утворення оклюдованих домішок − переосадження. Для цього осад розчиняють у відповідному розчиннику й знову осаджують, хоча повністю звільнитися від оклюдованих домішок, які ізоморфно співосаджені, неможливо. Але, проводячи переосадження кілька разів, можна добитися зниження домішок. При осадженні органічними осаджувачами осади виходять чистішими, ніж при використанні неорганічних осаджувачів. Але слід брати до уваги те, що самі органічні сполуки важче очищаються, менш доступні та дорогі.

3.11. Утворення хімічних зв'язків

Сполуки, які осаджують, унаслідок утворення зі сторонніми іонами важкорозчинних хімічних сполук, захоплюють домішки з розчину. Це має місце при виділенні марганцю у вигляді H_2MnO_3 у присутності іонів Zn^{2+} із утворенням $ZnMnO_3$; у результаті іони цинку захоплюються в осад. Також при відділенні хрому у вигляді CrO_2^--іонів дією надлишку лугу в присутності іонів Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} та інших утворюються важкорозчинні хроміти вказаних металів, і хром захоплюється в осад. Особливий випадок − співосадження елементів у колоїдному стані, наприклад при осадженні $BaSO_4$ дією $BaCl_2$ на розбавлену сульфатну кислоту в присутності гідролізованих солей феруму та хрому. Захоплення сульфатом барію іонів Fe^{3+} і Cr^{3+} відбувається унаслідок взаємної коагуляції негативно заряджених колоїдних частинок $(BaSO_4)m \cdot nSO_4^{2-}$-позитивно зарядженими частинками гідрокси-

дів феруму та хрому ($[Fe(OH)_3]m \cdot nFe^{3+}$, $[Cr(OH)_3]m \cdot nCr^{3+}$), утвореного внаслідок гідролізу солей.

Утворення хімічних сполук при співосадженні часто відбувається в системі з компонентами, які володіють протилежними хімічними властивостями, наприклад кислотними (WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) й основними ($Fe(OH)_3$), та ін. Співосадження в результаті хімічних реакцій домішки не вдається після промивання осадів, на відміну від поверхневої адсорбції іонів.

3.12. Післяосадження

Післяосадження – найменш поширений вид співосадження − відрізняється від попередніх тим, що перехід домішок в осад відбувається не під час формування осаду, а після його виділення. Крім того, якщо співосадження здійснюється з ненасиченого розчину, то післяосадження, зазвичай, відбувається в пересиченому розчині.

Помітне післяосадження спостерігається при розділенні металів через осадження їх у вигляді сульфідів. Так, при пропусканні сірководню в кислий розчин із pH близько 0,5, що містить іони купруму та цинку, спочатку виділяється чистий осад сульфіду купруму. Іони цинку в цих умовах не утворюють осаду сульфіду унаслідок низької концентрації сульфід-іонів. Через деякий час на поверхні осаду адсорбуються молекули сірководню в стані сильнішої іонізації, ніж звичайно йому властиво, завдяки притяганню іонів сульфіду до відповідних ділянок решітки сульфідів металів. У результаті на поверхні осаду внаслідок місцевого підвищення концентрації сульфід-іонів досягається та перевищується величина добутку розчинності сульфіду цинку, виникають центри кристалізації, що приводить до переходу іонів цинку у тверду фазу, тобто післяосадження цинку, незважаючи на високу кислотність розчину.

3.13. Приклади застосування методу співосадження при аналізі природних вод

Концентрування з використанням гідроксиду алюмінію як колектора. У пробу води, забруднену іонами ніколу, додають розчинну сіль алюмінію та гідроксид амонію. При цьому утворюється гідроксид

алюмінію, який випадає в осад. Іони ніколу адсорбуються поверхнею гідроксиду алюмінію, видаляються з розчину з осадом. Процес протікає при таких значеннях pH, за яких гідроксид ніколу не утворюється. Далі осад відділяється від розчину, розчиняється в кислоті, ніколові солі якої добре розчинні у воді.

$Al^{3+} + NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NH_4^+$, $Al(OH)_3 \otimes Ni^{2+}$; $Al(OH)_3$ – колектор.

Концентрування з використанням сульфату барію як колектора:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow.$$

З осадом сульфату барію співосаджуються й інші іони. Об'єм осаду малий порівняно з об'ємом розчину. Об'єм реагенту – розчинника осаду також малий. У результаті досягається багатократне збільшення концентрації аналізованого компонента (іони ніколу) порівняно з концентрацією його в початковій воді.

У разі, коли початковий об'єм аналізованої забрудненої води дорівнює 1000 $см^3$, а отриманий осад, у якому міститься практично вся кількість співосаджених домішок, розчинена в 0,5 $см^3$ відповідного розчинника, тому неважко обчислити, що в кінцевому розчині концентрація домішки у 2000 разів вища, ніж в аналізованій воді. Осад іноді виділяють із дуже великих об'ємів, що приводить до підвищення концентрації в 10^4 і більш разів. При аналізі природних вод можливе співосадження з 1000 $см^3$ води до $2 \cdot 10^{-6}$ г Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, Pb^{2+} й ін. У табл. 4 наведено іони, які можна концентрувати через співосадження.

Таблиця 18

Концентрування деяких іонів через співосадження

Іон, який концентрують (мікрокомпонент)	**Колектор**	**Мінімальна концентрація мікрокомпонента, за якої можливе його співосадження**	
		г/мл	***М***
Ni^{2+}	$Mg(OH)_2$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-8}$
Au^{3+}	PbS	10^{-9}	$5 \cdot 10^{-12}$
UO_2^{2+}	$Fe(OH)_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Ti(IV)	$Al(OH)_3$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-8}$

Колектор, окрім здатності захоплювати із собою мікрокомпонент, повинен мати достатню густину (для швидкого осідання), добру розчинність у кислотах або інших розчинниках, не заважати визначенню мікрокомпоненту в кінцевому розчині. Бажано, щоб макрокомпонент видалявся при прожаренні.

3.14. Умови утворення твердої фази в розчині

Якщо тверда речовина стикається з рідиною, то вона більшою або меншою мірою переходить у рідку фазу й утворюється розчин. Після настання рівноваги розчин називається насиченим.

Тверда речовина може складатися з молекул або іонів. У першому випадку в рідку фазу переходять молекули. За умови, що в розчині вони не розпадаються на іони, рівновага може бути зображена так:

$$S \Leftrightarrow S.$$

У цьому рівнянні S – речовина у твердому стані; S – у розчиненому вигляді. Подібні рівноваги встановлюються в малополярних розчинниках, а іноді й у водних розчинах, наприклад коли речовиною S є внутрішньокомплексна сполука, що не має зовнішньої сфери (диацетилдиоксимат ніколу) і т. п.

У насиченому розчині молярні вільні ентальпії твердої та розчиненої речовини рівні:

$$G_{тв} = G_{розч}.$$

Тверда речовина перебуває в термодинамічному стандартному стані, і її активність дорівнює одиниці, тому

$$G^0_{тв} + RT\ln 1 = G^0_{розч} + RT\ln S\,, \qquad (103)$$

$$\Delta G^0_{òâ} - \Delta G^0_{ðîç\div} = RT\ln(S)\,. \qquad (104)$$

Різниця $-\Delta zG^0 = G_{тв} - G_{трозч}$ (z = 1) взаємозв'язана з термодинамічною константою рівноваги так:

$$\frac{-\Delta zG^0}{RT} = \ln K^a\,. \qquad (105)$$

Отже, у цьому разі константа рівноваги рівна активності молекул розчиненої речовини: K^a = (S). Оскільки в розбавлених розчинах коефіцієнти активності молекул мало відрізняються від одиниці, зазвичай користуються концентраційною константою рівноваги:

$$KC = [S]. \qquad (106)$$

При аналізі неорганічних речовин переважно мають справу з твердими речовинами, які є малорозчинними електролітами. Кристалічні решітки таких речовин побудовані з іонів, і в розчин переходять не молекули, а іони. Якщо формульну одиницю такого електроліту позначити через Kt_pAn_q, рівновага між твердою і рідкою фазами може бути записана так:

$$Kt_pAn_q \Leftrightarrow pKt^{q+} + qAn^{p-}.$$

Рівність вільних ентальпій у цьому разі має вигляд:

$$G^0_{тв} + RT\ln 1 = pG^0_{Kt} + RT\ln(Kt^{q+})^p + qG^0_{An} + RT\ln(An^{p-})^q, \qquad (107)$$

$$G^0_{тв} - pG^0_{Kt} - qG^0_{An} = RT\ln(Kt^{q+})^p + RT\ln(An^{p-})^q, \qquad (108)$$

$$\frac{-\Delta G^0}{RT} = \ln(Kt^{q+})^p(An^{p-})^q. \qquad (109)$$

Для константи рівноваги, яка називається константою розчинності або добутком розчинності, отримують такий вираз:

$$K^a_{Kt_pAn_q} = (Kt^{q+})^p(An^{p-})^q.$$

Для малорозчинних електролітів термодинамічна та концентраційна константи розчинності практично збігаються.

Якщо відоме значення константи розчинності, то легко з'ясувати, чи буде за цих активностей a_{Kt} і a_{An} відбуватися осадження або розчинення малорозчинного електроліту. Для цього обчислюють добуток активностей і порівнюють із константою розчинності.

$$П_a = a^p_{Kt} \cdot a^q_{An}.$$

Якщо: $П_a \prec K^a_{Kt_pAn_q}$ – розчин ненасичений; $П_a = K^a_{Kt_pAn_q}$ – розчин насичений, наступила рівновага; $П_a \succ K^a_{Kt_pAn_q}$ – розчин пересичений, із нього осаджується тверда фаза.

Критерій $K^a_{Kt_pAn_q} = (Kt^{q+})^p(An^{p-})^q$ виконується при багатьох комбінаціях активностей катіону та аніону. Інакше кажучи, можна дібрати багато пар значень активностей катіона й аніону, коли добуток активностей дорівнює константі розчинності.

Іони, розміщені на гранях і вершинах окремих кристалів осаду, володіють вищою активністю, ніж іони на плоских ділянках поверхні. Тому активність твердої речовини залежить від відносної кількості таких активніших іонів. У разі дуже малих розмірів кристалів вона може помітно відрізнятися від активності в стандартному стані, тобто від одиниці. Унаслідок цього розчинність речовини збільшується, тобто добуток активностей іонів при насиченому розчині стає більше константи розчинності. Проте помітно це виявляється в разі, якщо розміри кристалів менше 10^{-2}–10^{-3} мм.

За формою осади поділяють на кристалічні й аморфні. Форма осаду визначається і природою сполуки, і умовами її отримання. Найбільш ефективний спосіб отримання крупнокристалічних осадів − метод гомогенного осадження, суть якого полягає в тому, що осаджуючий реагент не добавляється безпосередньо до розчину, а поступово утворюється в ньому внаслідок гомогенної хімічної реакції, наприклад:

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O = 2NH_3 \cdot H_2O + CO_2 .$$

Приклади реагентів, які використовують для осадження з гомогенного розчину, наведено в табл. 19.

Таблиця 19

Реагенти, які використовують для осадження з гомогенного розчину

Реагент	Іон-осаджувач
Сечовина (NH_2CONH_2)	OH^-
Діетилоксалат ($(C_2H_5)_2C_2O_4$))	$C_2O_4^{2-}$
Триметилфосфат ($(CH_3)_3PO_4$))	PO_4^{3-}
Сульфамінова кислота (NH_2SO_3H)	SO_4^{2-}
Тіоацетамід (CH_3CSNH_2)	S^{2-}

При утворенні аморфних розчинів важлива стадія колоїдоутворення, тому слід звернути особливу увагу на умови осадження й утворення добре коагульованих форм осадів. Деякі додаткові дані пересичених розчинів наведено в табл. 20. Утворення осаду складний процес, який складається зі стадій: утворення дрібних кристалічних зародків – центрів кристалізації; розчинення центрів кристалізації; збільшення розмірів, зріст кристалів.

Таблиця 20

Характеристика пересичених розчинів

Показник, який визначається	Формула для розрахунку	Примітка
Відносне пересичення	$P = \frac{c - S}{S}$	$c > S$, P – утворюється аморфний осад; P – утворюється кристалічний осад (c – концентрація пересиченого розчину, S – рівноважна концентрація насиченого розчину)
Швидкість утворення центрів кристалізації	$\upsilon_1 = k_1 \cdot P^n$	$n \approx 4$
Швидкість зростання кристалів	$\upsilon_2 = k_2 \cdot P$	$k_1 < k_2$
Умова утворення кристалічних осадів	$\upsilon_2 \succ \upsilon_1$	Утворення нових центрів кристалізації відбувається повільно
Умова утворення аморфних осадів	$\upsilon_2 \prec \upsilon_1$	Домінує процес утворення нових центрів кристалізації

У табл. 21 наведено умови утворення кристалічних й аморфних осадів із метастабільних пересичених розчинів. Кристалічні осади фільтрують після дозрівання, аморфні осади – відразу після осадження. Видалення домішок, які адсорбуються, здійснюють промиванням осаду (табл. 22). Слід зазначити, що при промиванні осадів, ефективне багаторазове промивання невеликими порціями промивної рідини.

Таблиця 21

Умови утворення кристалічних та аморфних осадів

Характеристики процесу осадження	**Кристалічні осади**	**Аморфні осади**
Аналізуючий розчин	Гарячий, розведений	Гарячий, концентрований*
Осаджувач	Гарячий, розведений	Розведений
Умови додавання осаджувача	Повільне, краплями, перемішування розчину	Швидке**
Особливі умови	Додають речовини, які незначно збільшують розчинність осаду	Додають електроліт-коагулянт
Час утворення осаду	Залишають на деякий час із маточним розчином для дозрівання осаду	Уникають тривалого витримування осаду з маточним розчином

Примітка: * Має місце коагуляція колоїдних частинок, утворюються щільні осади; ** перешкоджає утворенню колоїдних розчинів.

Таблиця 22

Взаємозв'язок структури, характеристики осаду з природою промивної рідини, яку використовують

Структура осаду	**Характеристика осаду**	**Промивна рідина**
Крупнокристалічні осади	Легко фільтруються, малорозчинні	Вода
	Мають високу розчинність	Розчин електроліту, який має однойменний іон
Аморфні, приховано кристалічні	Легко пептизується	Розчин електроліту, які при прожарюванні осаду випаровуються (NH_4Cl, NH_4NO_3)

Концентрація речовини (C_n), яку відмивають в об'ємі V_0 промивної рідини, яка залишається в осаді й не протікає через фільтр дорівнює:

$$C_n = C_0 \frac{V_0^n}{(V_0 + V)^n}, \qquad (110)$$

де C_0 – початкова концентрація речовини, що відмивається, *г/см*^{3}; V − об'єм кожної чергової порції промивної рідини, *см*^{3}; V_0 – об'єм речовини, яка утримується осадом, n – число промивань.

Перетворення осаду в гравіметричну форму складається з етапів:

- висушування за температури близько 100 ºС;
- перенесення у попередньо прожарений і зважений тигель сухий фільтр з осадом;
- озолення, фільтр не повинний полум'яніти;
- прожарення в муфельній печі до постійної маси за температури, яка залежить від природи осаду.

При зважуванні гравіметричної форми сполуки похибка двох послідовних зважуваннях не повинна перевищувати ±0,0002 г.

3.15. Центрифугування

Центрифугування – процес розділення суспензій і емульсій під дією відцентрової сили, що здійснюється в обертаючих апаратах, які називаються центрифугами. Центрифуги використовують у техніці для проведення процесів відцентрового відстоювання та фільтрування. Центрифуги, які використовуються для осадження, називають відстойними, а ті, що для фільтрування, – фільтруючими. Крім того, їх поділяють:

- за принципом дії (періодичні, безперервні, напівбезперервні (автоматичні));
- за способом розвантаження осаду (з ручною і механізованою);
- за способом розміщення валу (вертикальні, горизонтальні);
- за числом обертів (нормальні, число обертів до 5000−6000 об./хв та суперцентрифуги, понад 10 000 об./хв, використовують для розділення ізотопів).

Але основний показник, за яким відрізняються звичайні центрифуги від суперцентрифуг, – це фактор розділення, який для останніх понад 3500.

Розділення суміші проводиться за принципом відстоювання, але сила тяжіння не вирішальна, вирішальна − відцентрова. Барабан суцільний, і частинки рухаються під дією відцентрових сил. Осад припадає до стінок залежно від густини. Швидкість осадження непостійна величина, і йде вона не під дією сили тяжіння, а під дією

відцентрового прискорення $a = W^2 \cdot R = \text{const}$. Процес центрифугування проходить під дією відцентрової сили:

$$c = \frac{m \cdot W^2}{r}, \tag{111}$$

де W – лінійна швидкість, *м/с*; m – маса тіла, що обертається на відстані r від осі обертання, *м*.

Сила тяжіння, без урахування архімедових сил, становить:

$$G_T + m \cdot g, \text{ звідки } m = G_T/g. \tag{112}$$

Лінійну швидкість можна визначити з рівняння

$$W = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n}{60}, \tag{113}$$

де n – число обертів, *об./хв*; $g = 9{,}8$ *м/с*^{2}.

Підставивши рівняння (112) та (113) в рівняння (111), отримаємо:

$$c = \frac{G}{g} \cdot \frac{2^2 \cdot \pi^2 \cdot r^2 \cdot n^2}{r \cdot 60^2} = \frac{G \cdot r \cdot n^2}{900} \cdot \frac{\pi^2}{g}, \tag{114}$$

$$c = \frac{G \cdot r \cdot n^2}{900}. \tag{115}$$

З останнього рівняння визначають величину відцентрової сили для центрифуги.

Фактор розділення – це відношення прискорення відцентрової сили до прискорення вільного падіння:

$$\Phi_r = \frac{W^2}{g \cdot r}. \tag{116}$$

Підставивши в рівняння (33) значення лінійної швидкості (30), отримаємо:

$$\Phi_r = \frac{r \cdot n^2}{900}. \tag{117}$$

Останнє рівняння визначає фактор розділення в центрифугах.

3.16. Колоїдні системи

У колоїдних системах, які характеризуються величезною питомою поверхнею та володіють великим запасом вільної поверхневої енергії, особливу роль відіграють поверхневі явища.

Колоїдні частинки, торкаючись із розчиненими речовинами або речовинами, які перебувають в газоподібній фазі (у випадку аерозолів) адсорбують ці речовини на своїй поверхні. Тверді колоїдні частинки можуть адсорбувати з розчину і цілі молекули, і іони; у першому випадку має місце молекулярна або неполярна адсорбція, у другому – іонна або полярна адсорбція.

Колоїдні частинки бувають кислотного, основного, амфотерного характеру.

Колоїди кислотного характеру, у яких обмінними іонами є іони гідрогену, здатні заміщатися катіонами, називаються *ацидоідами*. Процес обмінної адсорбції на поверхні ацидоіду можна представити такою схемою:

$$R-H+Me^{\cdot} \Leftrightarrow R-Me+H^{\cdot},$$

де R – точка на поверхні колоїдної частинки; Me – одновалентний катіон.

Колоїди основного характеру, що містять як обмінні іони гідроксильні іони, здатні заміщатися з аніонами, називаються *базоідами*. Процес обмінної адсорбції на поверхні *базоіду* можна представити такою схемою:

$$Me-OH+A^{/} \Leftrightarrow Me-A+OH^{/}.$$

Поверхневі молекули ядра міцели можуть мати аморфний характер, у кислому середовищі вони проявляють властивості основи, відщеплюючи гідроксильні іони, які обмінюються на аніони, а в лужному – кислоти, тобто відбувається відщеплення водневих іонів, а на їх місце стають катіони.

Колоїди амфотерного характеру, у яких обмінними іонами можуть бути, залежно від реакції середовища, і водневі, і гідроксил іони та які можуть адсорбувати і катіони, і аніони, називають *амфолітоідами*. Процеси обмінної адсорбції на поверхні амфолітоіда можна представити такими рівняннями:

$$X-OH+A^{/} \Leftrightarrow X-A+OH^{/}$$ – у кислому середовищі,

$$XO-H+Me^{\cdot} \Leftrightarrow XO-Me+H^{\cdot}$$ – у лужному середовищі,

де X – елемент із амфотерними властивостями.

Чим вища лужність розчину, тобто чим вище значення його pH, тим менша абсорбція аніонів, і навпаки − чим менша лужність розчину, тобто чим нижче значення pH, тим більша адсорбція аніонів.

Адсорбція катіонів збільшується зі збільшенням їх валентності. Для катіонів із однаковою валентністю адсорбція зростає зі збільшенням атомної маси елементу. Адсорбція іонів перебуває в оберненій залежності від степеня їх гідратації. За здатністю адсорбуватися іони розміщуються в ряди, які отримали назву *ліотропних*:

$$Li^{\cdot} \prec Na^{\cdot} \prec K^{\cdot} \prec Rb^{\cdot} \prec Cs^{\cdot};$$

$$Mg^{\cdot\cdot} \prec Ca^{\cdot\cdot} \prec Ba^{\cdot\cdot};$$

$$Cl^{/} \prec Br^{/} \prec I^{/} \prec CSN^{/}.$$

Положення іонів у ліотропних рядах ураховуєть у всіх процесах, пов'язаних із дією електролітів на колоїдні системи.

3.17. Коагуляція

Коагуляція – процес укрупнення колоїдних частинок, тобто зменшення ступеня дисперсності системи.

Фактори, які викликають коагуляцію: дія електролітів, зміна температури, зміна концентрації золю та ін.

Правило знаку та валентності:

1. Коагуляцію золю викликає той іон електроліту, який несе заряд, протилежний заряду колоїдної частинки.

2. Коагулюючи дія електроліту тим більша, чим вища валентність протилежно зарядженого іону.

Коагуляція пов'язана з пониженням ξ-потенціалу, який є результатом стиснення дифузійного шару. Для того, що понизити ξ-потенціал до критичної величини, за якої починається коагуляція, потрібно довести концентрацію електроліту в золі до певної величини. Та мінімальна концентрація введеного в золь електроліту, за якої починається коагуляція, називається *порогом коагуляції*.

3.18. Пептизація

Явище пептизації, в основі якого лежить розрив зв'язків між частинками, які з'єднані у стійкі агрегати, являє собою процес, зворотний до коагуляції. Пептизація − наслідок підвищення ξ-потенціалу частинок і збільшення ступеня їх гідратації.

Пептизація може проходити в результаті промивання осаду або під дією спеціальних речовин – пептизаторів. При цьому з осаду видаляють коагуляційні іони або пептизатор абсорбується колоїдними частинками осаду, що й приводить до утворення подвійних електричних шарів або сольватних оболонок навкруги колоїдних частинок і подолання завдяки їм зв'язуючих сил між частинками.

Слід відзначити, що далеко не всі осади вдається пептизувати. Оскільки цьому процесу передують явища рекристалізації осаду та старіння, що приводить до зрощування частинок одна з одною.

Швидкість пептизації росте, зазвичай, з ростом температури.

При пептизації спостерігається характерна залежність між кількостями пептизованої речовини, взятого осаду, та пептизатора. Цю закономірність інколи називають правилом осаду, яке вивчили Во. Оствальд та Бузаг. Суть його полягає в тому, що при постійному вмісті пептизатора зі збільшенням кількості взятого для пептизації осаду, кількість осаду, що перейшов в розчин, спочатку збільшується, а потім зменшується (рис. 31). Із цих залежностей випливає, що пептизація різко відрізняється від розчинення, у якому після досягнення насичення вміст розчиненої речовини перестає залежати від кількості речовини, взятої для розчинення. Така різниця також пояснюється тим, що для колоїдного розчину потрібен пептизатор, у той час як для розчинення істинного розчину третій компонент не потрібен.

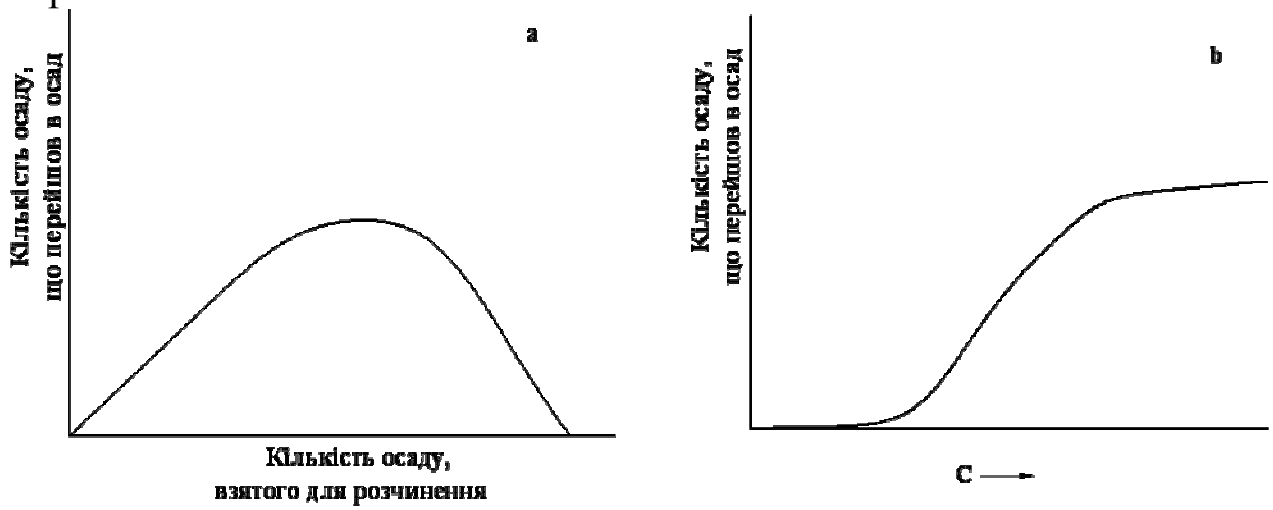


Рис. 31. **а) залежність кількості осаду, який перейшов у колоїдний розчин, від кількості осаду, взятого для розчинення (при постійному вмісті поптизатора); б) залежність кількості осаду, що перейшов у колоїдний розчин, від концентрації введеного поптизатора С (при постійній кількості осаду, взятого для розчинення)**

3.19. Седиментація

Важливим і поширеним методом визначення ступеня дисперсності грубодисперсних систем, у тому числі суспензій, є методи седиментації, що ґрунтується на визначення швидкості осідання частинок під дією сили тяжіння.

В основі методу седиментації лежить *закон Стокса*: сила тертя *f*, що відчуває шароутворююча частинка при її русі в середовищі з в'язкістю η пропорційна радіусу частинки *r*, швидкості її руху *u* і в'язкості середовища η.

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \,. \qquad (118)$$

Слід звернути увагу, що швидкість осідання прямо пропорційна квадрату радіусу частинки:

$$r^2 = \frac{u \cdot \eta}{218(d - d_0)}, \qquad (119)$$

де d – густина речовини, з якої складається частинка; d_0 – густина рідини.

Для розділення полідисперсних систем на фракції з різними розмірами частинок застосовують метод ультрафільтрації. Для цього потрібні ультрафільтри різної проникненості.

Розділ 4. Розділення речовин методом електроосадження

Електрохімічні методи поєднують у собі електроосадження, цементацію, електрофорез тощо. Головний реагент у них – електричний струм.

Електроосадження – осадження речовин із рідкої фази на електроді за рахунок окисно-відновних реакцій із гетерогенним переносом електронів.

Електроосадження можна здійснювати чотирма способами залежно від діючої сили процесу:

1. Електролітичне виділення, яке виникає під дією різниці потенціалів, створене зовнішнім джерелом струму;
2. Хімічне осадження продуктів окисно-відновної реакції, яке відбувається на електродах під дією прикладеної різниці потенціалів;
3. Внутрішній електроліз (електролітичне виділення на одному з електродів гальванічного елемента);
4. Цементація (самочинне осадження на поверхні більш електровід'ємного металу).

У двох останніх випадках процес виділення здійснюється за допомогою внутрішньої енергії системи, і за цими ознаками вони ближчі до звичайного осадження, однак за цим механізмом утворення осаду їх можна віднести до методів електроосадження.

Електроліз може бути реалізований у двох варіантах: катодне осадження металів й анодне осадження (наприклад у формі PbO_2). Останнє використовують рідко. Матеріал електродів: графіт, платина, аргентум, купрум, вольфрам, сплави платини з іридієм.

Електроосадження можна застосовувати як спосіб попереднього концентрування стосовно матриці або матричних компонентів, незалежно від методів кінцевого визначення, серед них: електогравіметрія, кулонометрія, ІВА.

4.1. Електрогравіметрія

Електрогравіметричні методи аналізу основані на електрохімічному виділенні досліджуваного елемента з розчину та гравіметричному вимірюванні приросту маси відповідного електрода. Процес розкладу речовини під дією електричного струму називають електролізом.

Методика електрогравіметричного визначення полягає в:

- точному зважуванні хімічно чистого електрода на аналітичних терезах;
- приєднанні електрохімічної чарунки до приладів;
- установленні відповідного потенціалу та сили струму;
- проведенні електролізу впродовж певного часу при перемішуванні розчину;
- перевірці повноти виділення досліджуваного елемента;
- промивці, висушуванні та повторному точному зважуванні електрода.

Процес розкладу речовини під дією електричного струму може відбуватися і на катоді: $Me^{n+} + ne^- = Me^0$, і на аноді, наприклад: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$, розклад води, анодне розчинення металу. Це є не рівноважний електрохімічний процес, який характеризується такими ознаками:

1. Швидкість реакції в анодному та катодному просторах неоднакова і, відповідно, $I_a \neq I_k \neq I_0$.

2. Маса та природа електрода, а також розчин поблизу нього змінюється.

3. Потенціал електрода під струмом у загальному випадку не можна обчислити термодинамічно, адже він залежить не тільки від природи системи, температури та тиску, а й від сили струму.

4. При досягненні сталої швидкості реакції, яка включає в себе швидкості дифузії та електрохімічного акту перетворення, спостерігається за даних конкретних умов стаціонарний потенціал.

5. Напруга на електрохімічній ванні повинна бути більша від ЕРС зворотного гальванічного елемента, щоб подолати електрохімічний опір чарунки. Омічні втрати напруги можна розрахувати згідно із законом Ома: $E_{OM} = f(j) = f(R)$, $\Delta U = \Delta IR$, а опір досліджуваного розчину у чарунці R − залежить від природи, концентрації та заряду іонів, таких властивостей електроліту, як полярність, здатність утворювати гідроксо- чи аквакомплекси, температури, тиску і т. д. Згідно із законом Ома додаткова величина сили струму:

$$I = \frac{E_{ЗАГ} - E_H}{R}. \qquad (120)$$

6. Електрохімічне виділення металів можна розглядати як дегідратацію та перехід катіону з розчину в метал із компенсацією його заряду вільними електронами металу. Енергія активації цього проце-

су – електрохімічна перенапруга. Узагальнене рівняння для електрохімічної перенапруги виглядає так:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF}\ln j_0^0 + \frac{RT}{nF}\frac{1-\alpha}{\alpha}\ln c_{OX} + \frac{RT}{nF}\ln c_{\mathrm{Re}d} + \frac{(\alpha n - z_1)\psi}{\alpha n} - \frac{RT}{\alpha nF}\ln j_k , \quad (121)$$

де η – перенапруга; α – коефіцієнт переносу – частка енергії подвійного електричного шару, яка діє на пряму реакцію; j_0^0 – стандартний струм обміну; c_{ox}, c_{Red} – молярні концентрації; n – кількість зарядів, які беруть участь в електродній реакції; ψ – зовнішній електричний потенціал.

За $\alpha = 0{,}5$; $n = z = 1$ приведене рівняння набуває вигляду:

$$\eta = 2\frac{RT}{F}\ln j_0{}^0 + \frac{RT}{F}\ln c_{OX} + \frac{RT}{F}\ln c_{\mathrm{Re}d} - \psi_1 - 2\frac{RT}{F}\ln j_k . \quad (122)$$

В електроаналізі ряд стандартних окисно-відновних потенціалів дає змогу обчислити ЕРС і напругу розкладу електроліту та дає можливість передбачити умови електрохімічного розділення металів.

На відміну від осадження, електроосадження не має обмежень за нижньою концентраційною межею виділення. Кількість *i*-го компонента, який виділяється на електроді, можна обчислити за співвідношенням:

$$\boxed{Q_i = \frac{n_i \cdot F \cdot S \cdot D_i \cdot C_i \cdot t_{ел}}{\delta_i}}, \quad (123)$$

де Q_i – кількість *i*-го компонента на електроді, виражена через електрохімічний еквівалент; n_i – число електронів, що беруть участь у електродному процесі; F – число Фарадея; S – поверхня електрода; D_i – коефіцієнт дифузії *i*-го компонента; C_i – концентрація *i*-го компонента; $t_{ел}$ – час електролізу; q_i – ефективна товщина дифузійного шару для *i*-го компонента.

У наведеному співвідношенні не враховано потенціал електрода, оскільки вважають, що виділення проводять при потенціалі, який відповідає граничному струмові дифузії іонів *i*-го компонента до електрода.

Закони Фарадея:

I. Кількість речовини, яка виділилася на електроді пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин.

$$\Delta m = K_e \cdot It = K_e \cdot q , \quad (124)$$

де Δm – кількість речовини, *г*; K_e – електрохімічний еквівалент – кількість речовини, яка виділяється при проходженні 1 Кл електрики (1 Кл = 1 А с); I – сила струму, *А*; t – час, *с*; q – кількість електрики, *Кл* або кількість електрики вимірюють у фарадеях: F = 96 500 Кл.

II. За сталої кількості електрики, що пройшла, маси речовин, які прореагували, відносяться між собою, як їх еквіваленти:

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = ... = const. \qquad (125)$$

Узагальнене рівняння Фарадея:

$$m = \frac{ItAr}{nF} \cdot \eta, \qquad (126)$$

де η – вихід за струмом; n – кількість електронів.

Нагадаємо: для кількісного осадження M_1(≥ 99,9 %) у вигляді амальгами ртуті потенціал електрода повинен бути $E \le E_1^0 - \frac{0{,}18}{n_1}$ В за 25 ºС, а для 0,1 % осадження M_2 $E \succ E_1^0 - \frac{0{,}18}{n_2}$ В за 25 ºС. Отже, 99,9 % виділення M_1 досягається при $\Delta E = E_1^0 - E_2^0 = 0{,}18(n_1 + n_2)$ за 25 ºС або за ΔE = 0,36 для однозарядних іонів.

Швидкість електрохімічної реакції пропорційна, як для хімічної реакції, зміні маси речовини в часі, а для електрохімічної реакції – пропорційна силі струму:

$$V = \pm\frac{dm}{dt} = K_e \cdot I, \qquad (127)$$

причому знак «+» виділення на катоді; «–» розчинення на аноді.

Оскільки електрохімічні реакції є гетерофазними, то велике значення має густина або щільність струму:

$$J = I/S, \qquad (128)$$

де S – площа поверхні електрода, занурена в розчин.

За малих значень густини струму метал іноді осаджується у вигляді крупних кристалів розгалуженої форми і ці голки легко обриваються при вийманні електрода. За дуже великій щільності струму може утворитися губчастий осад, який також може осипатися, окиснюватися, а тому не підходить для гравіметричних досліджень. Оптимальне вважають значення j = 1−3 А на 100 $см^2$.

У разі індивідуального концентрування потенціал електролізу визначають потенціалом розкладу компонента, який виділяється. У разі групового виділення мікрокомпонентів, коли бажано виділити на катоді максимальну кількість елементів, напругу на комірці можна змінювати в широких межах. Для слабких електролітів оптимальна напруга 30−40 В, сильних − 5−10 В. За цих або вищих напруг можливе виділення водню, який екранує електрод. Наведені значення напруги на графітовому електроді забезпечують виділення мікродомішок, які за формою одержаного осаду розділяються на три основні групи:

- метали, що виділяються в елементному стані (Pb, Cu, Cd, Bi, Ag);
- елементи, що виділяються у вигляді оксидів (Co, Cr, Fe, Mn);
- елементи, що виділяються у вигляді оксидів, гідроксидів, сплавів (Ba, Ca, Mg, Mo, Ti, V).

Метод застосовують для виділення мікрокомпонентів із розчинів, природних та стічних вод.

Практичне значення має використання ртутного катода для виділення відносно великої кількості одного або й кількох основних металів сплаву від мікродомішок, які залишаються у розчині. На ртутному катоді зі ступенем вилучення понад 95 % (навіть у кислому розчині) виділяють більшість металів: Ag, Au, Bi, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Ni, Pd, Po, Pt, Re, Sn, Tl, Zn.

Недоліки ртутного електрода: токсичність (відокремлення від Hg часто проводять через відгонку ртуті). Зручнішими є електроди з платини та графіту.

Загальна оцінка методу. Електрогравіметричний аналіз має високу точність 0,1−0,2 %, відносно просту апаратуру вимірювання, не потребує стандартів.

При електрогравіметричному визначенні катіонів металів із відносно великих об’ємів розчину метод дає змогу провести розділення, концентрування та гравіметричне визначення значно швидше й точніше ніж класична гравіметрія. В аналітичній практиці електрогравіметричні методи аналізу найчастіше використовують у заводських лабораторіях на металургійних, машинобудівних та інших підприємствах, де використовують леговані сталі та різноманітні сплави. Для прикладу наведемо виплавку сталі в мартенівській печі. Як сировину в мартенівську піч загружають чавун, брухт, легуючі добавки та при продувці гарячим повітрям збагаченим оксигеном випалюють надли-

шок Карбону. Експрес аналіз хімічного складу одержаного продукту можна провести напівкількісним спектральним методом аналізу за допомогою стилоскопа безпосередньо в цеху, а точний кількісний аналіз проводять саме електрогравіметричним та іншими електрохімічними методами в лабораторії.

Недоліки методу електрогравіметрії: низька селективність, відносна тривалість, відсутність видимих переваг над звичайною гравіметрією.

4.2. Кулонометрія

Кулонометрія ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, яку затрачено на електроосадження, у загальному випадку – на проведення процесу електрохіміного відновлення або окиснення. Обов'язкова умова визначення − відсутність побічних реакцій на робочому електроді. Оскільки кількість електрики визначається добутком

$$Q = I \cdot t, \qquad (129)$$

то існує два різновиди кулонометрії – амперостатична – коли при постійній фіксованій силі струму вимірюється час проведення електрохімічної реакції та потенціостатична, коли при постійному фіксованому значенні потенціалу електрохімічної системи вимірюється власне кількість електрики за допомогою електронних інтеграторів струму, кулонометрів або графічно.

Пряма кулонометрія – це кількісний електроліз на одному з електродів (за умови відсутності конкуруючих реакцій) і вимірювання кількості електрики, яку витратили.

Різновиди:

- відновлення катіонів металів: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$;
- анодне окиснення металу, який попередньо виділили електролізом з досліджуваного розчину (інверсійна вольт-амперометрія): $Me = Me^{n+} + n\bar{e}$.

Вимірюють кількість електрики, яку витратили на розчинення металу з поверхні платинового електроду. Цей метод застосовують тоді, коли важко уникнути конкуруючих реакцій на стадії електролітичного відновлення. Так, наприклад, визначають U, V, Ge, Cr, Sb, Se і т. д.

4.2.1. Електроліз при контролюючому потенціалі

Електроліз при контролюючому потенціалі катоду або аноду здійснюють в умовах підтримання постійного потенціалу чарунки. Електроліз при контролюючому потенціалі (потенціостатичний режим поляризації) дає змогу повного вилучення визначуваних компонентів від інших навіть без незначних різниць потенціалів електровиділення (0,10−0,15 В).

Крім електродів, що вже попередньо згадували, найчастіше використовують: платинові (у вигляді сітки, краще циліндричної форми) – велика поверхня та хороше переміщення розчину та ртутні катоди (коли концентрують електронеактивні мікроелементи, катіони або аніони в присутності активної матриці.

Густина струму повинна бути I_0 = 0,005−0,05·10^4 А/$м^2$. Чим менша величина I_0, тим кращі умови для формування осаду – пряма аналогія зі швидкістю додавання реагенту-осадника в разі звичайного осадження. Чим більша величина I_0, тим більший потенціал виділення водню. При цьому газ, який виділяється, приводить до утворення пухких губчастих осадів, які неміцно тримаються на поверхні електрода та здатні захоплювати домішки з розчину. У такому разі використовують ртутний катод і перемішують розчин. Тоді густина струму може бути і до 1 А/$м^2$. Тому вибирати густину струму слід відповідно до компромісу між програням у часі електровиділення (у разі зменшення густини струму) і погіршенням якості осаду (при збільшенні густини струму).

Використання деполяризатора усуває перебіг побічних електродних реакцій, у першу чергу, реакцію виділення H_2, що дає можливість проводити електроліз за більшої величини густини струму.

Поляризація – збільшення потенціалу анодних ділянок поверхні та зменшення потенціалу катодних ділянок. Це приводить до зниження швидкості корозії металів. На катодних ділянках спостерігається деполяризація, тобто приєднання надлишкових електронів речовинами з великою хімічною спорідненістю до електронів – оксигену, іонами H^+, молекулами H_2O. Залежно від складу електроліту та природи металів на катодних ділянках при корозії можливі два види поляризації:

– воднева:

а) у кислому середовищі, pH < 7: метали від «Mn……Sn» в ряду стандартних електродних потенціалів;

б) у нейтральному середовищі, pH = 7: активні метали «Li……Al».

– *киснева:*

а) нейтральне середовище: «Mn……Pb»;

б) кисле середовище: метали: «Cu……Ag»;

в) в окислювальному середовищі – аніони окиснювачі: CrO_4^-, $Cr_2O_4^{2-}$, NO_3^-, MnO_4^-.

Наприклад, деполяризатор NO_3^- на катоді відновлюється до аміаку за потенціалів, нижчих за потенціал відновлення гідроген-іону. Додавання до досліджуваного розчину комплексоутворювачів приводить до зниження в розчині рівноважної концентрації іона елемента, який електроосаджується, сприяє покращенню якості осаду. Блискучі осади можна одержати лише електролізом із комплексних сполук. Комплексоутворювачі часто використовують для керованої зміни потенціалу виділення і матриці, і мікроелементів.

4.2.2. Електроліз при контролюючій силі струму

Під час електролізу хімічна реакція протікає в напрямку, який протилежний самочинному, при цьому на електрохімічну чарунку накладено постійну напругу від зовнішнього джерела. Чарунка складається з двох електродів, які контактують із розчином.

Якщо прикладений потенціал менший рівноважного потенціалу $E_{прикл} \prec E_{рівн}$, то загальна напруга, накладена на чарунку, розподіляється так:

$$\boxed{E_{прикл} = E_a - E_к + I \cdot R}, \qquad (130)$$

де $E_к$, E_a – потенціал аноду та катоду, I – сила струму, R – опір.

Потенціал кожного електрода розглядається як сила рівноважного потенціалу зворотної реакції та перенапруги.

Перенапруга – різниця між напругою розкладу та рівноважною електрорушійною силою.

$$\eta = U_{рівн} - E. \qquad (131)$$

Перенапруга на електроді дорівнює різниці між потенціалом виділення та рівноважним потенціалом даного електрода:

$$\eta = \varphi_p - \varphi. \qquad (132)$$

Величина перенапруги на електроді залежить від:

- природи електроліту;
- густини струму (сила струму віднесена до одиниці поверхні електрода);
- складу розчину та інших факторів.

Перенапруга при виділенні металів значно нижча, ніж при виділенні газів. Зі значною перенапругою виділяються гідроген і оксиген на різних металах.

Рівноважний потенціал залежить від:

- стандартного потенціалу електрохімічної реакції, що протікає на електроді;
- активностей відповідних речовин біля поверхні електрода.

У процесі електролізу, тобто в процесі осадження металу, потенціал електрода падає при зменшенні концентрації окисненої форми (C_{Ox}) (C_{ox}) катіону металу в розчині. У реакції $Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$, де *Ox* та *Red* (окиснена та відновлена) форми в розчині, швидкість електродної реакції залежить від прикладеного потенціалу, а співвідношення концентрацій *Ox* та *Red* форми можна виразити співвідношенням Нернста:

$$E_{прикл} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{\mathrm{Re}\,d}}. \qquad (133)$$

Повноту протікання електролізу можна передбачити, виходячи з прикладеного потенціалу та рівняння Нернста. Якщо врахувати, що на початку концентрація *Ox* форми дорівнює $C_{Ox,i}$; E^0 – стандартний електродний потенціал; V – об'єм розчину; x – частка *Ox* форми, відновленої до *Red* форми при потенціалі електроду E, то при рівновазі число моль *Ox* форми становлять $V \cdot C_i \cdot (1 - x)$, тоді число моль *Red* форми рівне $V \cdot C_i \cdot x$, тобто:

$$E_{прикл} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{V \cdot C_i \cdot (1-x)}{V \cdot C_i \cdot x}\right) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-x}{x}. \qquad (134)$$

Наприклад, при ступені проходження реакції відновлення *Ox* до *Red* форми, яка дорівнює 99,99 % (x = 0,9999), потенціал робочого електрода дорівнює:

$$E_{прикл} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg\left(\frac{0{,}0001}{0{,}9999}\right) \approx E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg 10^{-4},$$

тобто став на 236/nмВ від'ємніший, ніж E^0 за 25 ºС.

При врахуванні ступеня електровідновлення можна розрахувати зсув потенціалу при даному ступені протікання електролізу. Звідси випливає, що зміну електродного потенціалу внаслідок електролізу слід ураховувати при використанні електролізу для *селективного* визначення металів.

В електрогравіметрії слід ураховувати зміну електродного потенціалу в процесі протікання електролітичної реакції.

Нехай C_A та C_B – вихідні концентрації компонентів А і В, відповідно, а E_A^0 та E_B^0 – окисно-відновний потенціал відповідних напівреакцій. Якщо $E_A^0 \succ E_B^0$, то в припущенні, що обидві півреакції оборотні, умова для селективного розділення (x = 0,9999) дорівнює:

$$E_A^0 - \frac{0{,}059 \cdot 4}{n} = E_B^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg C_B, \qquad (135)$$

$$\Delta E = \frac{0{,}059}{n}(4 + \lg C_B). \qquad (136)$$

У розглянутому випадку ступінь протікання електродної реакції залежить від рівноважних умов, але швидкість електролізу мала за потенціалів, знайдених за рівнянням Нернста. Швидкість електролізу, як і слід було очікувати, зростає при підвищенні прикладеного до електрода потенціалу та досягає граничного значення при потенціалі, що відповідає плату на кривих сила струму − напруга. Тому потенціал електролізу зазвичай вибирають на основі кривих (експериментальних) струм-напруга для мікроелектродів, знятих в умовах, близьких до умов проведення електролізу.

Селективність методик електролітичного розділення залежить від складу фонового електроліту, який вибраний для електролізу. Для розділення двох $Ox - \mathrm{Re}d$ систем із близькими значеннями E^0 (наприклад: ΔE^0 < 236 мВ за 25 ºС) покращити розділення, можна добавивши комплексоутворюючий ліганд, що зв'язує іони одного з металів. При цьому спостерігається зсув значення E^0 $Ox - \mathrm{Re}d$ системи у від'ємну ділянку значень. Цей підхід можна використати для розділення Cu(II) й Bi(III) ($E_{Cu}^0 = 0{,}345$ мВ, $E_{Bi}^0 = 0{,}320$ мВ). За pH 6 у тартратному буфері можна провести кількісне електророзділення цих іонів металів. Осадженню металів часто заважає виділення H_2, що можна легко усунути, зробивши розчин більш лужним.

Теоретична різниця стандартних потенціалів, потрібна для визначення одного іону в присутності іншого, становить 240 мВ за 25 ºС для однозарядних іонів та 120 мВ за 25 ºС для двозарядних іонів.

Гальваностатичний режим електролізу використовують при відокремленні макрокомпонентів, особливо в тих випадках, коли потенціали відновлення макрокомпонентів позитивніші, ніж потенціали відновлення визначуваних мікрокомпонентів. Тут у міру виділення елемента з розчину струм потрібно поступово зменшувати, беручи до уваги зміну потенціалу катода в процесі електролізу. Його використовують для групового відділення відносно матриці.

Амперостатичні кулонометричні дослідження проводять за постійної сили струму, а тому кількість електрики обчислюють, визначаючи час проведення електрохімічної реакції з формули $Q = I \cdot t$.

Цей метод більш чутливий, ніж потенціостатична кулонометрія, адже силу струму регулюють із великою точністю, а час вимірюють секундоміром або електрохронометром.

У досліджуваному розчині катодного простору відбувається електрохімічна реакція:

$$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0,$$

в анодному просторі:

$$H_2O = 1/2\,O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}.$$

Дослідження проводять при $I < I_{гр}$, щоб уникнути можливості протікання конкуруючих реакцій.

Одночасно з уключенням електричного струму в системі включають секундомір. Є і спеціальні електронні прилади – гальваностати, які автоматично регулюють або підтримують постійну силу струму електрохімічної чарунки незалежно від зміни її опору.

Проблемою є встановлення кінця електрохімічної реакції. Найчастіше використовують індикаторні методи фіксації кінцевої точки реакції. Час зсуву потенціалу за $\tau = const$ у дифузійному режимі пропорційний концентрації. Тому можна працювати за методом калібрувального графіку $E = f(\tau)$, а метод має назву хронопотенціометрії. З його допомогою визначають товщину металічного покриття, оксидних плівок методом їх анодного розчинення. Тому найбільшого поширення для досліджень із високою точністю набуло амперостатичне кулонометричне титрування.

При кулонометричному титруванні за допомогою електрохімічної реакції генерується титрант, а у розчині з ним відбувається відпо-

відна реакція з досліджуваним іоном. Використовують для визначення високого вмісту низки елементів за похибки аналізу 0,1−0,5 %.

Переваги амперометричного титрування:

- універсальність, експресність;
- висока чутливість 10^{-6}−10^{-8} М;
- висока точність I = 10^{-7}−10^{-8} А, ε = 0,1−0,05 %;
- відсутність еталонів;
- можливість автоматизації процесу;
- можливість дослідження мутних і забарвлених розчинів.

4.3. Інверсійна вольтамперометрія

Конкурентоздатними серед методів концентрування є вольтамперометричні методи. Важливою їх перевагою є низькі межі виявлення, відтворюваність результатів, експресність, можливість одночасного визначення кількох компонентів у багатокомпонентній системі, доступність апаратури. Форма вольтамперометричної кривої залежить від типу та характеру електродного процесу, що дає змогу вивчити його механізм. Застосування органічних комплексоутворюючих реагентів у методах вольтамперометрії дає змогу підвищити чутливість та селективність визначення. Чутливість визначення іонів металів можна значно підвищити, застосовуючи метод інверсійної вольтамперометрії. Є декілька варіантів методу. Але у всіх варіантах перша стадія процесу – попереднє електрохімічне концентрування речовин, які визначаються, що приводить до суттєвого підвищення чутливості аналізу. Здебільшого замість токсичного ртутного електрода використовують твердий електрод із будь-якого матеріалу, частіше зі спектрально-чистого графіту, просоченого епоксидною смолою з поліетиленполіаміном. Метод дає змогу визначати не тільки полярографічно активні іони, але також іони, які не піддаються прямому полярографуванню.

1952 р. Баркер висунув ідею концентрування досліджуваних іонів електрохімічним способом:

$$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me\,.$$

на ртутній краплі або в тонкій плівці ртуті на металічній чи графітовій підложці катоду з подальшим обертанням (інверсією або

перезарядкою) катоду на анод і дослідженням анодного розчинення одержаної амальгами, а відповідно методи основані на цьому принципі назвали інверсійні вольтамперометричні методи.

Процес накопичення відбувається за потенціалу, який відповідає граничному струму електролізу (рис. 4, зліва). Склад одержаного концентрату − домінувальний фактор у загальній точності вимірюваного аналітичного сигналу.

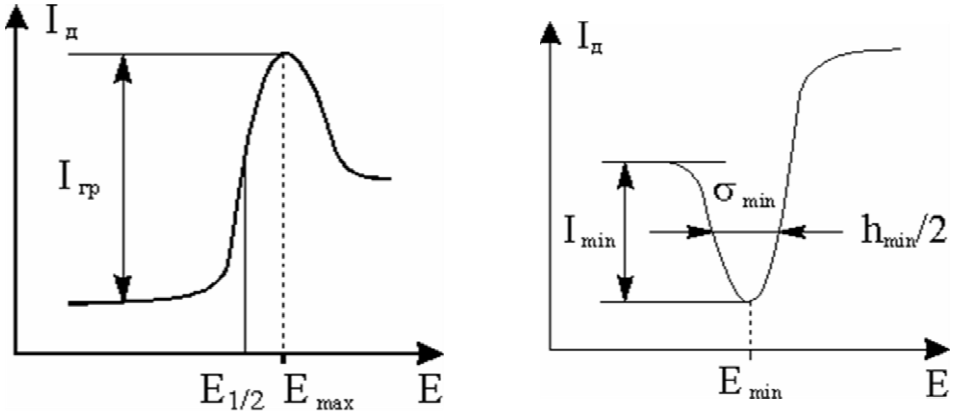


Рис. 32. **Зліва – вигляд полярограми в інверсійному вольтамперометричному методі; справа – інтегральна полярограма при анодному розчиненні**

При анодному розчиненні інтегральна полярограма має такий вигляд (рис. 4, справа), тому що величина $I_{гр}$ спочатку падає до мінімуму, а потім зростає. Глибина піку h_{min} пропорційна концентрації досліджуваного іона. E_{min} – потенціал мінімума піка, який визначається природою іона. Іноді в обчисленнях як аналітичний сигнал використовують ширину піка при його піввисоті.

За вихідної концентрації досліджуваного іона в розчині C_i~10^{-9} М час практично повного накопичення катіона на електроді становить близько 1 год, процес анодного розчинення протікає досить швидко, при цьому чутливість методу, порівняно із звичайною полярографією, зростає в 10^3-10^4 разів і становить 10^{-9}–10^{-10} М. В аналітичній практиці цим методом визначають мікроконцентрації Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni, органічні речовини.

На цьому принципі засновані, наприклад, методики визначення аргентуму в металічному кадмії; меркурію та аргентуму – в оксалатах амонію чи калію; кадмію, плюмбуму, купруму – в цинку, кобальту – в молібдаті амонію та ін. Метод інверсійної вольтамперометрії чутливий щодо визначень аж до 10^{-9}–10^{-10} М багатьох неорганічних і органічних речовин. Для покращення відношення I_F/I_C у цьому методі

використовують попереднє концентрування речовини, що визначається, на поверхні індикаторного електрода. Електроліз проводять при потенціалі струму відновлення або окиснення речовини при енергійному перемішуванні розчину. Для повного виділення речовини з розчину потрібно було б дуже багато часу, що не підходить для аналізу, тому електроліз ведуть упродовж строго визначеного часу (≤5 хв). При цьому виділяється пропорційна частина речовини, що аналізують. При закінченні цього часу електролізу виключають мішалку, після цього вмикають розгортку потенціалу та реєструють вольтамперограму.

Якщо в процесі аналізу речовину накопичували у вигляді продукту відновлення (наприклад, $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$), то при розгортці потенціалу реєструють анодний струм окиснення отриманого продукту:

$$Pb(Hg) - 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + Hg\,, \qquad Pb(Hg) \text{ – амальгама.}$$

Цей варіант методу називають анодною інверсійною вольтамперометрією.

Є варіант методу – катодна ІВА-метрія. У цьому разі речовина концентрується на електроді у вигляді продукту окиснення. Наприклад, марганець можна концентрувати у вигляді MnO_2 за потенціалу струму окиснення марганцю (II) до марганцю (IV).

Ртутний електрод у вигляді висячої краплі застосовують для визначення іонів металів, які добре розчиняються в ртуті (Tl, Cu, Pb, Zn, In), або аніонів, що утворюють малорозчинні сполуки з меркурієм (S^{2-}, SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-).

На поверхні графітових і склокарбонових електродів можна концентрувати іони багатьох металів, що відновлюються при не дуже високих потенціалах. Перевага плівкових електродів перед стаціонарним ртутним крапельним електродом полягає в тому, що сконцентрований упродовж одного і того ж часу метал збирається в тонкому шарі ртуті, яка покриває електрод. У процесі анодного розчинення практично весь сконцентрований метал переходить у розчин тоді, як помітна частина металу дифундує в глибину ртутної краплі й не бере участі у процесі анодного розчинення.

Для визначення декількох речовин у суміші електроліз проводять за потенціалу попереднього струму найбільш важко відновлюваної речовини. При правильному виборі фонового електроліту на інверсійній амперограмі спостерігаються роздільні піки компонентів суміші.

Великий інтерес представляє сучасний різновид інверсійної вольтамперометрії – адсорбційна інверсійна вольтамперометрія. Цей метод ґрунтується на попередньому адсорбційному концентруванні визначуваного компонента на поверхні електрода з подальшою реєстрацією вольтамперограми отриманого продукту. Таким чином можна концентрувати велику кількість органічних речовин, а також іони металів у вигляді комплексів із органічними лігандами, особливо нітроген-, і сульфуровмісними. Концентрування проводять упродовж строго визначеного часу за потенціалу максимальної адсорбції. Як індикаторний застосовують стаціонарний ртутний і електроди з карбонових матеріалів. Найкращі для цих цілей хімічно модифіковані електроди: наявність реакційних груп, закріплених на електроді, покращує концентрування визначуваної речовини на поверхні електрода і, в результаті, чутливість визначення підвищується.

При використанні диференційного імпульсного режиму реєстрації вольтамперограми можна досягнути межі визначення на рівні 10^{-10}–10^{-11} М. Метод застосовують для визначення великої кількості органічних і неорганічних речовин, які не можуть бути сконцентровані електролітично і здатні сильно та з відтвореністю адсорбуватися на електроді. Різні види інверсійні вольтамперометричних методів основані на дослідженні:

а) катодних або анодних вольтамперограм – інверсійна вольтамперометрія;

б) залежності потенціал − час – інверсійна хронопотенціометрія;

в) залежності сили граничного струму від часу: $I_{гр} = f(t)$ – інверсійна хроноамперометрія та хронокулонометрія.

Методи електрохімічного концентрування:

І тип – процес відновлення катіона на поверхні ртутного чи твердого електрода:

$$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me,$$

$$Me^{n+} + m\bar{e} \rightarrow Me^{(n-m)+}.$$

ІІ тип – окиснення або відновлення іонів перемінної валентності з утворенням малодисоційованих сполук на поверхні електрода:

$$Me^{n+} + m\bar{e} \rightarrow Me^{(n-m)+},$$

$$Me^{(n-m)+} + (n \pm m)A^{-} \rightarrow MeA_{(n-m)} \downarrow,$$

де $Me^{(n\ -\ m)+}$ – елемент у різному ступені окиснення; A^- – компонент розчину: OH^-, неорганічний або органічний реагент, здатний давати з катіоном малорозчинну сполуку.

III тип – включає стадію поверхневої адсорбції за участю поверхнево активних речовин, які утворюють із досліджуваними іонами комплексні сполуки:

$$nA^-_{р-н} - \rightarrow nA^-_{адс},$$

$$Me^{n+} + nA^-_{адс} \rightarrow [MeAn]_{адс},$$

$$[MeAn]_{адс} + n\bar{e} \rightarrow Me + nA^-{}_{адс},$$

де A – ПАР, які суттєво полегшують і прискорюють адсорбцію катіона на гідрофобній поверхні електрода, а тому їх використовують для прискорення процесу концентрування.

IV тип – уключає хімічну взаємодію з матеріалом електрода;

V тип – уключає хімічну реакцію з допоміжним електродом.

У методах електрогравіметрії, кулонометрії, ІВА електроосадження − обов'язковий етап аналізу, тому їх розглядають як гібридні методи аналізу.

4.4. Внутрішній електроліз

Внутрішній електроліз – електроосадження на одному з електродів гальванічного елемента. За своєю суттю нічим не відрізняється від електролітичного виділення зі зовнішнім джерелом струму.

Для його здійснення потрібно мати два електроди з різних металів, наприклад $Pt-Zn$, з'єднати їх і занурити в досліджуваний розчин. Між католітом й анолітом установлюють пористу перегородку або анод, покривають колодієм (розчин колодію в етері) для зменшення його розчинення під час електрохімічної реакції. Роль катода відіграє менш активний метал (Pt), а анода – більш активний (Zn). Змінюючи матеріал анода та склад електроліту в анодній камері, досягають певної вибірковості осадження мікроелементів із рідкої фази. Цей метод практично застосовують для відокремлення та визначення мікрокількостей Cu та Ni.

Цементація – процес витіснення металів із розчинів, оснований на електрохімічній реакції між металом-цементатором й іоном металу, який витісняють:

$z_2 Me_1^{z_1} + z_1 Me_2^{z_2} \leftrightarrow z_2 Me_1^0 + z_1 Me_2^{z_2}$, де z_1, z_2 – заряди іонів.

Метод цементації полягає у відновленні компонентів (зазвичай малих кількостей) на металах із достатньо негативними потенціалами (Al, Zn, Mg) або на амальгамах електровід'ємних металів.

Під час цементації відбувається витіснення мікроелементів із розчинів чистими металами. При цьому метал, який виділяється, відкладається безпосередньо на металі, що використовують для його витіснення.

Цементація досить вибірковий метод. За місцем металу в ряду напруг наперед можна точно встановити, які метали будуть осаджені, а які залишаться в розчині. Кожен метал здатний витісняти із солей усі інші, які в ряду напруг розміщені правіше нього.

Цементатори використовують у вигляді порошків. Чим менше зерно цементатора, тим швидше вилучається мікрокомпонент із розчину. Оскільки самі цементатори часто містять домішки металів, які вилучають, потрібно проводити «холостий дослід».

Відновлені метали зазвичай розчиняють у невеликому об'ємі певного реагенту разом із цементатором, при цьому відбувається концентрування іонів визначуваних металів. Можна використовувати сильні окисники, які дають змогу переводити в розчин визначуваний метал без значного розчинення цементатора. Проте слід ураховувати, що при використанні деяких кислот, наприклад HNO_3, на поверхні цементатора може утворитися оксидна плівка, що заважатиме нормальному протіканню процесу цементації.

Цементацію використовують у гідрометалургії кольорових і рідкісних металів для: очищення розчину, що містить основний метал від домішок, наприклад розчинів $ZnSO_4$ (цинкового електроліту) від домішок Cu, Cd, Tl цементацією на цинку або ж для виділення основного металу з розчину (наприклад вилучення купруму цементацією на ферумі, золота на цинку, індію на цинку або алюмінію).

4.4.1. Термодинаміка протікання процесу цементації

Цементацію часто називають внутрішнім електролізом. Термодинамічна можливість протікання цементації визначається співвідношенням величин електродних потенціалів. Метал, який витісняє, повинен мати більш негативний електродний потенціал, ніж той, який витісняється.

$$E_{Me_2} \prec E_{Me_1}.$$

Оскільки відповідно до виділення металу змінюється його концентрація, а отже, і значення потенціалу, процес протікатиме до встановлення рівноваги:

$$E_{Me_2} = E_{Me_1} \text{ або } E^0_{M_1} + \frac{RT}{n_1 F}\ln a^{z_1}_{Me_1} = E^0_{M_2} + \frac{RT}{n_2 F}\ln a^{z_2}_{Me_2},$$

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

$$\lg \frac{a^{1/z_1}_{Me_1}}{a^{1/z_2}_{Me_2}} = \frac{(E^0_{Me_2} - E^0_{Me_1})F}{2{,}3Rt}, \qquad (137)$$

де E_{Me_1} та E_{Me_2} – стандартні потенціали Me_1 та Me_2; $a^{z_1}_{Me_1}$ та $a^{z_2}_{Me_2}$ – активності іонів металів у розчині. За даною формулою обчислені рівноважні відношення активностей іонів для різних пар металів (табл. 23).

Таблиця 23

Електродні потенціали металів і рівноважні співвідношення $a_{Мв_1} / a_{Мв_2}$ для двох пар двовалентних металів

Метал		E^0		$a_{Мв_1} / a_{Мв_2}$
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	$1\cdot10^{-33}$
Fe	Cu	-0,440	+0,34	$1{,}3\cdot10^{-27}$
Ni	Cu	-0,230	+0,34	$2{,}0\cdot10^{-20}$
Zn	Ni	-0,763	-0,23	$5{,}0\cdot10^{-19}$
Cu	Hg	-0,340	+0,798	$1{,}6\cdot10^{-16}$
Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3{,}2\cdot10^{-13}$
Zn	Fe	-0,763	-0,440	$8{,}0\cdot10^{-12}$
Co	Ni	-0,270	-0,23	$4{,}0\cdot10^{-2}$

З табл. 23 випливає, що деякі метали можна практично повністю виділити з розчинів (наприклад міць на цинку й феруму, нікол на цинку). Однак слід урахувати, що термодинамічна рівновага часто не досягається внаслідок кінетичних труднощів. Наприклад, ферум практично не цементується на цинку за кімнатної температури, оскільки швидкість процесу мала. Або, наприклад, In^{3+} (нормальний потенціал $E^0_{In/In^{3+}} = -0{,}34B$) не цементується на цинку за високої концентрації іонів SO_4^{2-}, що зумовлено зв'язуванням іонів In^{3+} у комп-

лекс $[In(SO_4)_2]^-$. Це призводить до зсуву потенціалу індію в негативну сторону та малої швидкості процесу, яка залежить від різниці потенціалів цементуючого елемента й того, який цементують.

Для концентрування цементацією можна використовувати не тільки тверді метали, а й різні амальгами, що розширює можливості цього методу, оскільки як цементатор можна використовувати навіть такий електронегативний метал, як Na, який, як відомо, не може бути застосований у водних розчинах.

4.4.2. Механізм і кінетика цементації

При зануренні металу-цементатора в розчин, що містить іони металу, який витісняють, починається електрохімічна взаємодія, у результаті якої утворюються ділянки поверхні, покриті металом, який витісняють – катодні ділянки. Одночасно виникають анодні ділянки, де протікає зворотний процес – іонізація атомів металу, який витісняють.

Атоми на поверхні металу енергетично нерівноцінні. Відмінність у рівнях енергії можуть бути пов'язані з присутністю сторонніх атомів у твердому розчині, періодичними флуктуаціями (коливаннями), зумовленими тепловими коливаннями атомів, дефектами кристалічної гратки. Катодні ділянки, очевидно, будуть виникати в точках поверхні з вищим електродним потенціалом. Оскільки катодні й анодні ділянки сполучені, то електрони від анодних ділянок перетікають до катодних, де відбувається розряд іонів металу, який витісняють.

Зовнішнім ланцюгом такого короткозамкненого елемента слугує електроліт, омний опір якого залежить від концентрації іонів у розчині.

Після утворення катодних ділянок осадження металу продовжується переважно на цих ділянках, і впродовж осадження основної маси металу анодні та катодні ділянки розмежовані. Осадження металів на ділянці, що вже утворилася, більш енергетично вигідне, оскільки не потребує затрати енергії на утворення зародків нової фази.

Цементація відбувається в послідовних стадіях:

- доставка іонів до катодної поверхні (й відводу іонів від анодної поверхні) через дифузійний і подвійний шар;
- електрохімічне перетворення (тобто розряду іонів на катодних ділянках, іонізації на анодних).

Електрохімічне перетворення у свою чергу проходить через проміжні стадії. Так, катодний процес включає:

- дегідратацію іона та його сорбцію на поверхні;
- розряд іону з утворенням атома металу;
- утворення зародка кристалізації та його добудови до кристалічної решітки металу, який цементують.

Стадії анодного процесу:

- іонізація атома з утворенням іона металу, сорбованого на поверхні;
- гідратація сорбованого іона та його десорбція;
- транспорт іону від поверхні в об'єм розчину.

Контролювальна стадія процесу цементації залежить від величини й характеру електродної поляризації. *Поляризацією* називають зміщення потенціалу електрода від рівноважного значення, що відбувається під час проходження струму через гальванічний елемент. Явище поляризації пояснюється тим, що відвід електронів від аноду й їх притік до катоду відбувається зі значно більшою швидкістю, ніж електродні реакції (розряд іонів на катоді або іонізація на аноді) і дифузійні процеси підводу та відводу іонів.

Поляризація буває:

- *катодна* (підвід електронів швидший ніж швидкість розряду катіонів і накопичення негативних зарядів зміщує потенціал у негативну сторону);
- *анодна* (швидкість переходу іонів, які утворюються в розчині, менша від швидкості відводу електронів, що приводить до накопичення позитивного заряду та зміщення потенціалу в позитивну сторону);
- *концентраційна* (викликана малою швидкістю доставки іонів порівняно зі швидкістю їх розряду, що приводить до виникнення зворотної концентраційної е.р.с.);
- *хімічна* (зумовлена меншою швидкістю розряду іонів (або іонізації) стосовно до швидкості доставки їх до поверхні електрода).

4.4.3. Швидкість цементації

Швидкість цементації може змінюватися із часом через зміну концентрації металу, що витісняють в розчині, і поверхні катодних й анодних ділянок.

Тому процес цементації від початку до кінця не можна описати одним рівнянням. Залежність швидкості цементації від часу наведена на рис. 33.

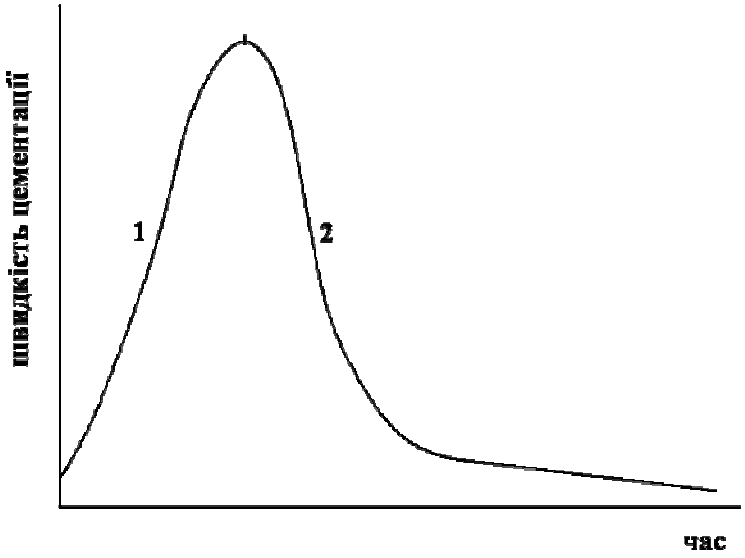


Рис. 33. **Загальний характер зміни швидкості цементації із часом**

Ділянка 1 (відносно короткий час) – швидкість цементації зростає із часом, який відповідає формуванню катодних ділянок; ділянка 2 – швидкість цементації зменшується відповідно до зміни концентрації та зменшення анодної поверхні.

Оскільки цементація може протікати в кінетичній, дифузійній і проміжних ділянках, питома (обернена) швидкість процесу може бути описана загальним рівнянням гетерогенного процесу:

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{K}}, \qquad (138)$$

де C_0 – концентрація іонів Me_1 в об'ємі розчину; D – коефіцієнт дифузії; δ – ефективна товщина дифузійного шару; K – константа швидкості електрохімічної реакції.

У випадку $\frac{1}{K} \triangleright \frac{\delta}{D}$ здійснюється кінетичний режим; $\frac{1}{K} \triangleleft \frac{\delta}{D}$ – дифузійний режим. Для багатьох випадків кінетику цементації описують рівнянням першого порядку:

$$K = \frac{2{,}3 \cdot V}{\tau \cdot S} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \qquad (139)$$

де V – об'єм розчину; S – поверхня; C_0 – початкова концентрація Me, що витісняють; C_τ – концентрація в часі.

За V та S постійних: $$K = \frac{1}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (140)$$

де $K = \frac{K_S}{2{,}3 \cdot V}$. Цьому рівнянню підчиняється цементація кобальту та купруму на цинку, купруму на ніколу.

Рівняння першого порядку описує також і дифузійну кінетику, наприклад цементацію золота на цинку із ціанідного розчину (процес лімітується дифузією крупних іонів $[Au(CN)_2]^-$. У цьому разі лімітування процесу зворотної дифузії витікає з малого значення енергії активації (2−3 ккал/моль).

При проведенні цементації паладію на купруму було встановлено, що за низьких температур (25−45 ºС) цементація протікає в кінетичній області (енергія активації 9,5 ккал/моль, швидкість цементації не залежить від перемішування), а за 65 ºС у дифузійній області (енергія активації 2,0 ккал/моль, швидкість цементації залежить від перемішування).

Підвищення температури не у всіх випадках покращує цементацію. Так, збільшення температури пришвидшує цементацію купруму на цинку, а сповільнює осадження кадмію.

У кінці процесу цементації часто спостерігається розчинення металу, який осадили. Менше піддаються окисненню, а також розчиненню більш грубозернисті осади. Агрегації частинок осаду сприяє присутність у розчині ПАР (наприклад клею).

Швидкість цементації залежить від величини питомої поверхні й активності металу, який цементують.

Цементація деяких металів на цинку (наприклад Co, Ni, Fe) покращується в присутності іонів електропозитивних металів у розчині (Cu, Sb). Дія купруму пояснюється утворенням електрохімічних пар Cu−Zn, що приводить до виділення Co, Ni, Fe на катодних ділянках із меншою перенапругою, що виникла. У присутності сурми процес пришвидшується внаслідок утворення інтерметалідів (Cu_3Sb чи Cu_2Sb).

4.4.4. Способи й апаратура проведення цементації

Способи проведення цементації:

1. Цементація порошкоподібними металами (цинковий пил, порошок Fe і Ni). Інколи цементацію проводять на цинкових або алюмінієвих листах (наприклад In на Al). Цементацію порошками часто

проводять у каскаді апаратів із мішалками. Розчин і дозована кількість цементатора неперервно поступає в перший апарат, пульпа послідовно проходить апарати каскаду.

2. Цементатори з киплячим шаром порошку й пульсацій ними колонами. Киплячий шар металу-цементатора створюється потоком розчину, що поступає в нижню частину апарату. Інтенсифікації процесу та зниженню розходу порошка сприяють:

- велика поверхня металу-цементатора;
- висока швидкість перемішування твердих частинок відносно рідини внаслідок неперервної циркуляції частинок;
- неперервне оновлення твердої фази.

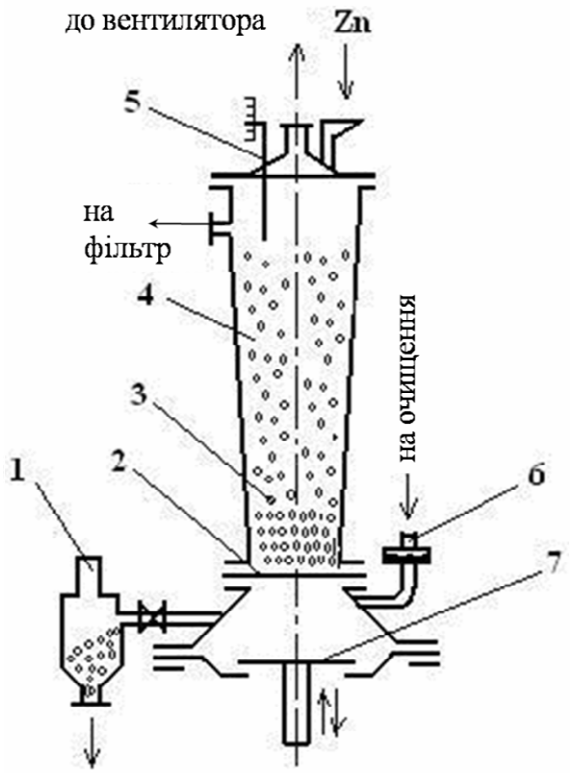


Рис. 34. **Схема цементаційної колони з пульсаціями: 1 – збирач дрібного матеріалу, 2 – решітка, 3 – постель, 4 – корпус, 5 – вказівник рівня границі, 6 – клапан, 7 – діафрагма**

Цементацію проводять у цементаційних колонах із пульсаціями (рис. 34). Високоефективними є пульсаційні апарати. Розчин, що підлягає очищенню, попадає в нижню частину колони, проходить через шар гранул металу-цементатора й виходить із верхньої частини колони. За допомогою діафрагми розчину та шару гранул сповіщають коливальні рухи, що збільшує швидкість досягнення їх відносно один одного та сприяє знятю металу з поверхні гранул. Продукти цементації виносяться з колони з потоком розчину. Промисловий пульсаційний апарат для очистки цинкового електроліту від купруму і кадмію за об'єму 1000 см^3 пропускає 30 дм^3/год розчину, при цьому концентрація купруму знижується з 2−6 г/мл до концентрації слідів.

4.4.5. Цементація на амальгамах

Амальгами – розчини металу в ртуті. Більшість металів добре розчинна в ртуті, й лише деякі мають обмежену розчинність. Розчинність деяких металів у ртуті наведено в табл. 24.

Таблиця 24

Розчинність деяких металів в ртуті (25 °С)

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

Найчастіше для цементації використовують цинкову амальгаму, в деяких випадках – натрієву. Переваги амальгам:

1. На ртуті й амальгамах висока перенапруга виділення водню. Тому на амальгамах можлива цементація металів, яким би за відсутності ртуті заважало б виділення водню.

2. Потенціали виділення ряду металів на ртуті зсунуті в електронегативну сторону порівняно з потенціалом їх виділення на катоді з того ж металу, що дає змогу селективно цементувати метали.

3. Перемішування амальгам дає змогу постійно обновляти її поверхню, а при цементуванні на твердому металі поверхня цементуючого металу зменшується відповідно до осадження цементуючого металу.

На відміну від електродних потенціалів системи $Me^z \rightarrow Me^0$, електродний потенціал системи $Me(Hg) - ze^- \leftrightarrow Me^z + Hg$ описують рівнянням

$$\boxed{E = E_1^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Me^z}}{a_{Me(Hg)}}}, \qquad (141)$$

де $a_{Mв(Hg)}$ – активність металу на амальгамі; E_1^0 – нормальний потенціал амальгамного електрода (за активності $a_{Mв}$ в розчині й активності металу в амальгамі, які дорівнюють 1).

Розділ 5. Сорбційні методи

Сорбцію широко використовують для розділення та концентрування речовин. Сорбційні методи, зазвичай, забезпечують хорошу селективність розділення, високі значення коефіцієнтів концентрування.

Процесом сорбції порівняно легко керувати, оскільки, змінюючи умови експерименту, можна здійснювати кількісну сорбцію-десорбцію та контролювати цей процес. Для виконання сорбційних методів не потрібно складного обладнання, екстремальних умов, тому методи цієї групи зручні для проведення робіт у польових умовах, їх легко комбінувати з методами подальшого визначення компонентів. Сорбційні методи відрізняються високою технологічністю та простотою автоматизації. Можна автоматизувати не тільки операцію концентрування, а й саме визначення, наприклад у хроматографічних і проточно-інжекційних методах.

Найвищі значення коефіцієнтів концентрування досягаються при визначенні мікрокомпонентів безпосередньо у фазі сорбенту з використанням атомно-емісійного, атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного методів.

Переваги сорбційних методів аналізу:

- процесом сорбції відносно легко керувати (варіюючи умови експерименту, можна здійснити кількісну сорбцію-десорбцію та контролювати цей процес);
- для здійснення сорбційних методів не вимагається складного приладового оформлення, екстремальних умов, їх легко поєднувати з методами подальшого визначення компонентів;
- сорбційні методи відрізняються високою технологічністю і легкістю автоматизації. Можна аналізувати не тільки операцію концентрування, а й саме визначення, наприклад у хроматографічних і проточно-інжекційних методах.

При іонообмінному концентруванні відбувається обмінна адсорбція: натомість адсорбованих іонів у розчин переходить еквівалентна кількість інших іонів, які входять спочатку до складу застосованого адсорбенту.

Механізм іонного обміну відбувається так:

1. Дифузія іона до частинки іонообмінника.
2. Дифузія вглиб іонообмінника до його активних центрів.
3. Обмін із іоном іонообмінника.

4. Дифузія витісненого іона до поверхні частинки іонообмінника.

5. І, нарешті, його дифузія в розчин.

При перемішуванні розчину переміщення іонів до поверхні та від поверхні частинки сорбенту відбувається швидко, і ці стадії істотно не впливають на швидкість установлення рівноваги (за винятком дуже розбавлених розчинів). Проте дифузія іонів у самій частинці сорбенту відбувається поволі та практично не залежить від перемішування розчину. Тому рівновага встановлюється не миттєво, а впродовж декількох хвилин або навіть години, залежно від розмірів іонів, які обмінюються, та щільності частинки іонообмінника.

5.1. Сорбція, абсорбція, адсорбція, капілярна конденсація, іонний обмін

Сорбція – процес поглинання газів, пари та розчинених речовин твердими або рідкими поглиначами на твердому носієві (сорбентами).

Класифікація сорбційних методів заснована на відмінності в механізмі взаємодії речовин із сорбентами. У чистому вигляді кожний із наступних механізмів, зазвичай, не реалізується, й зазвичай спостерігаються змішані механізми. Розрізняють:

- адсорбцію (фізична адсорбція та хемосорбція);
- розподіл речовин між двома фазами, що не змішуються (розчинник і рідка фаза на сорбенті);
- капілярну конденсацію – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні пари речовини;
- іонний обмін.

При фізичній адсорбції взаємодія молекул сорбованих речовин із поверхнею сорбенту визначається, головно, дисперсійними силами, викликаними впорядкованим рухом електронів у молекулах, які зближаються. Такий механізм характерний для сорбції на активному вугіллі. Для деяких сорбентів, наприклад кремнеземів, оксиду алюмінію, цеолітів, мають значення електростатичні сили: орієнтаційні сили, що проявляються при адсорбції полярних молекул на поверхні, яка має постійний електростатичний заряд, й індукційні сили, зумовлені появою в сорбованих молекулах дипольних моментів, наведених зарядами поверхні чи появою дипольних моментів у сорбенті, наведених диполями сорбованих молекул. Фізична адсорбція зворотна.

При сорбції води, спиртів, кетонів, амінів й інших сполук на сорбентах, поверхня яких покрита гідроксо- та оксогрупами (наприклад кремнезем, оксид алюмінію), у доповнення до неспецифічних (дисперсійних і електростатичних) взаємодій проходить утворення комплексів із міжмолекулярним водневим зв'язком. У цьому разі може здійснюватися змішаний механізм.

Нарешті, сорбція може супроводжуватись виникненням між сорбованими речовинами та поверхнею міцного хімічного зв'язку з подальшим утворенням нової хімічної сполуки на поверхні (хемосорбція). Такий механізм здійснюється на природних і синтетичних сорбентах із іоногенними та хелатоутворюючими групами. На відміну від фізичної адсорбції, хемосорбція зворотна не повністю.

Адсорбція – процес поглинання молекул із газового або рідкого середовища *поверхнею (зовнішньою та внутрішньою) твердої речовини.*

Залежність кількості речовини, адсорбованої з газуватої або рідкої фази (C_a), від її концентрації в розчині (C) *у стані рівноваги* за сталої температури називають ізотермою адсорбції. Загальне рівняння, що описує ізотерму:

$$C_a = f(C). \qquad (142)$$

В ідеальному випадку ізотерма адсорбції має лінійну форму й описується рівнянням

$$C_a = D \cdot C, \qquad (143)$$

де D – коефіцієнт розподілу речовини, за допомогою якого можна кількісно описати ступінь розподілу речовини між двома фазами у стані рівноваги. Коефіцієнт розподілу знаходять у статичних умовах й обчислюють за формулою

$$D = \frac{C_a}{C}, \qquad (144)$$

де C_a – кількість речовини у твердій нерухомій фазі у стані рівноваги, *моль/кг* (*ммоль/г*); C – концентрація речовини у рухомій фазі у стані рівноваги, *М*.

Коефіцієнт розподілу речовини між двома фазами, одна з яких тверда, має розмірність $м^3$/кг або $см^3$/г. Він залежить від хімічної природи адсорбенту й адсорбату та від температури.

За малих рівноважних концентрацій адсорбату величина C_a пропорційна концентрації C, що відповідає рівнянню ізотерми адсорбції Генрі, яка має лінійний характер:

$$C_a = Г, \qquad (145)$$

де *Г – коефіцієнт Генрі (коефіцієнт розподілу).*

Коефіцієнт Генрі не залежить від концентрації адсорбату і є сталою величиною за сталої температури. Речовини, які краще адсорбуються на певному адсорбенті, мають більші значення коефіцієнта Генрі.

Речовину, на поверхні якої відбувається концентрування іншої речовини, називають адсорбентом, а яка вилучається з газової або рідкої фази й утримується на поверхні, – адсорбатом.

Адсорбенти (нерухома фаза) є тонкодисперсними неорганічними або органічними матеріалами з питомою поверхнею понад 50 $м^2/г$. Грубодисперсні макропористі адсорбенти мають розміри гранул у межах 0,01−1,0 мм і питому площу поверхні 400−800 $м^2/г$. Розміри гранул високодисперсних адсорбентів, наприклад аеросилів, виготовлених на основі кремнезему, коливаються в межах 0,1−1,0 мкм, їх питома поверхня – 100−700 $м^2/г$.

Адсорбенти повинні виявляти такі основні властивості:

- хімічну інертність відносно компонентів суміші та рухомої фази;
- відсутність каталітичної активності;
- селективність;
- механічну стійкість;
- лінійність ізотерми адсорбції, що забезпечує сталість утримуваного об’єму за різних концентрацій адсорбату;
- доступність.

Термін *адсорбент* часто розуміють як тільки тверде тіло. Проте адсорбентом може бути рідка фаза – в емульсіях, і навіть газоподібна – у пінах. Для практичного застосування адсорбції потрібні адсорбенти з розвиненою поверхнею.

Тверді адсорбенти – тіла, які володіють розвиненою системою пор, пов’язаних один із одним і зі зовнішнім середовищем, унаслідок чого їх загальна поверхня досить велика й може досягати 1000 $м^2/г$ сорбенту. Для порівняння вкажемо, що звичайне монолітне тверде тіло володіє поверхнею порядку 0,01−0,001 $м^2/г$ (залежно від гладкості поверхні). Розвинена поверхня досягається багатьма шляхами, у тому числі й коагуляцією колоїдних систем, висушуванням агрегатів різної щільності упаковки, що утворилися. При цьому частково зберігається розвинена поверхня колоїдних систем. За М. М. Дубініним, пори твердих сорбентів можуть бути розділені на три групи:

- мікропори; їх розмір прирівнюється за величиною з ефективним радіусом дії міжмолекулярних сил (ширина менше 20 А), поверхневий шар розвинений не повністю;
- перехідні (або мезо-, тобто середні), пори від 20 до 200 А завширшки;
- крупні (або макро-) пори, сорбція в яких багато в чому зумовлена капілярними силами, що виникають за рахунок викривлення сформованого поверхневого шару (пори з радіусом понад 200 А).

Відповідно, тверді адсорбенти поділяються на дрібно-, середньо- і крупнопористі, залежно від переважаючого в них виду пор.

У техніці як адсорбенти використовують, зазвичай, пористі тіла із сильно розвиненою внутрішньою поверхнею – активоване вугілля, силікагелі, активні Al_2O_3, цеоліти. Пористі адсорбенти містять мікропори (еквівалентний радіус $r < 0{,}7$ нм), супермікропори ($0{,}7 < r < 1{,}5$ нм), мезопори ($1{,}5 < r < 100$ нм) і макропори ($r > 100$ нм). Мікро- і супермікропори при адсорбції можуть заповняться повністю, у мезо- й макропорах утворюється мономолекулярний або полімолекулярний шари адсорбованої речовини (моно- й полімолекулярна адсорбція − відповідно); за високого відносного тиску в мезопорах може відбуватися капілярна конденсація.

Тиск насиченої пари адсорбенту повинен бути невеликим, а температура кипіння досить високою. Адсорбенти повинні володіти також високою термічною стійкістю, низькою корозійною активністю й бути недорогими.

Процес адсорбції відбувається в результаті дії міжмолекулярних сил притягання. Взаємодія за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса та водневого зв’язку призводить до фізичної адсорбції, яка не впливає на стан поверхні адсорбента. У разі фізичної адсорбції речовини елюються придатною рухомою фазою без їх руйнування.

Слід зазначити, що взаємодія між адсорбентом й адсорбатом має переважно кооперативний характер і найвагоміший внесок різних сил адсорбції в загальний процес розподілу речовин між фазами залежить від хімічної природи взаємодіючих компонентів адсорбційної системи.

Адсорбція речовин при досягненні стану міжфазової рівноваги залежить від:

- температури;
- хімічної природи (спорідненості до сорбенту) й концентрації або тиску газу адсорбату;
- хімічної природи, структури та площі поверхні адсорбенту.

Зазвичай, адсорбція – процес екзотермічний, тому з підвищенням температури величина адсорбції зменшується. Чим більша площа поверхні адсорбенту, а також концентрація адсорбату, тим більша величина адсорбції. Отже, змінювати час утримування речовини в колонці можна, змінюючи температуру та пористість адсорбенту.

Проявлення спорідненості до сорбенту особливо помітне при адсорбції кількох речовин, оскільки можливим є витіснення одних сорбованих речовин іншими, які мають більшу спорідненість, хоча, можливо, і меншу концентрацію.

Процес, зворотний адсорбції, називається *десорбцією*; його здійснюють через витіснення адсорбату іншими речовинами (десорбентами), при підвищенні температури, пониженні тиску.

Адсорбцію широко використовують у сорбційній техніці, вона лежить в основі очищення, осушення, розділення газів і рідин і ін.

Абсорбція – процес поглинання речовини з рідкої або газової фази всім *об'ємом твердого тіла або рідиною*. Речовину, яка поглинає (абсорбує) компоненти, називають абсорбентом, а яка поглинається з газової або рідкої фази, – абсорбатом.

Відповідно до *закону розподілу Нернста за сталої температури у стані рівноваги відношення концентрацій речовини у рідких фазах, які не змішуються між собою, є величиною сталою:*

$$\frac{C_2}{C_1} = D = const\,, \qquad (146)$$

де C_1 і C_2 – концентрація речовини у фазах, *М*; D – коефіцієнт розподілу (безрозмірна величина).

Коефіцієнт розподілу не залежить від концентрації речовини, яка розподіляється між двома рідкими фазами, за умови однакового її молекулярного стану в обох фазах. Не залежить він також від об'ємів контактуючих фаз. Коефіцієнти Γ і D характеризують один і той самий рівноважний стан розподілу речовини між двома фазами.

При контакті рідкої фази, яка містить розчинену речовину, з іншою рідкою фазою, що не змішується з першою і в якій цієї речовини немає, відбувається перехід речовини з однієї фази в іншу. Процес розподілу триває доти, доки відношення концентрації речовини в обох фазах не досягне сталої величини, яка залежить від хімічної природи обох фаз (розчинників) та природи речовини, що розподіляється між ними.

Абсорбція газів – об'ємне поглинання газу або пари рідиною (абсорбентом), що приводить до утворення розчину. Зворотний процес називається десорбцією і використовується для виділення з розчину поглинутого газу та регенерації абсорбенту.

Кожний абсорбент (наприклад вода, метанол, рідкий нітроген, водні розчини етаноламінів, карбонатів металів, лугів і кислот) здатні поглинати в помітних кількостях лише певні речовини, що дає змогу використовувати абсорбцію для розділення або очистки газових сумішей (наприклад для виділення цільових компонентів із природного чи попутного нафтових газів, газів крекінгу та піролізу, для очищення синтез-газу від CO_2) або для отримання готового продукту (наприклад, HNO_3 і H_2SO_4 при поглинанні водою відповідно NO_2 і SO_3). Розрізняють фізичну абсорбцію, коли абсорбент є інертним середовищем стосовно газу, і абсорбцію, за якої компонент, що поглинається, хімічно взаємодіє з абсорбентом.

У хімічній технології абсорбція частіше всього реалізується як частина абсорбційно-десорбційного циклу, проте стадія десорбції може бути відсутньою, якщо в результаті абсорбції отримують готовий продукт або регенерація абсорбенту економічно невигідна.

Швидкість масообміну при абсорбції газів визначається коефіцієнтом масопередачі $K_г$, зв'язаним із коефіцієнтом масовіддачі в газовій $\beta_г$ і рідкій $\beta_р$ фазах і з константою фазової рівноваги (my_x):

$$my_x = \frac{y_A^*}{x_A}, \qquad (147)$$

(y_A^* – рівноважне значення мольної частки поглинутого компонента A в газі, x_A – мольна частка компонента A в рідині) співвідношенням

$$\frac{1}{K_г} = \frac{1}{\beta_г} + \frac{mx_y}{\beta_р}, \qquad (148)$$

отриманому за припущення рівноваги фаз на поверхні їх зіткнення за умови $my_x = const$ *(закон Генрі)*, що виконується для ряду практично важливих систем у широкому діапазоні зміни концентрацій і справедливе для будь-яких систем за достатньо малої зміни x_A і робочої концентрації y_A компонента A в газі.

Хемосорбція – поглинання речовини поверхнею твердого тіла, за якого між адсорбованими молекулами й твердим тілом виникає хімічна взаємодія. Іноді хемосорбцію розуміють також як абсорбцію, яка супроводжується хімічною реакцією між молекулами сорбованої

речовини та поглинаючим середовищем. Теплота хемосорбції прирівнюється з тепловими ефектами хімічних реакцій і може досягати 500 кДж/моль; тому десорбція утруднена й хемосорбція часто практично незворотна. При хемосорбції можливі істотні зміни адсорбованих молекул (їх дисоціація, набуття ними або продуктами дисоціації електричного заряду та ін.). Хемосорбція нерідко протікає дуже швидко, причому її швидкість може суттєво залежати від температури, що засвідчує про наявність активаційного бар'єру. Значення енергій активації хемосорбції можуть становити 40–80 кДж/моль. Характерна особливість хемосорбції – її специфічність, тобто чутливість до хімічної природи адсорбенту та чистоти поверхні. Хемосорбовані молекули утворюють на поверхні мономолекулярний шар; ізотерми хемосорбції на однорідних поверхнях часто описують рівнянням Ленгмюра, на неоднорідних – рівнянням Фрейндліха. *У* гетерогенному каталізі хемосорбцію трактують як окрему стадію, що передує власне хімічному перетворенню. Хемосорбцію використовують при глибокому очищенні газових сумішей, в електровакуумній техніці тощо.

Капілярна конденсація – зрідження пари в капілярах, щілинах чи порах адсорбентів. Відбувається за умови змочування рідиною поверхні конденсації та внаслідок пониженого тиску насиченої пари p над вгнутим меніском порівняно з тиском насиченої пари p_s над плоскою поверхнею рідини за тієї ж температури T. Кількість утримуваної капілярними силами рідини залежить від радіуса кривизни r поверхні розділу рідина-пара згідно з рівнянням Кельвіна:

$$\frac{p}{p_s} = \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{rRT}\right), \qquad (149)$$

де σ – поверхневий натяг; $\bar{V}$ – молярний об'єм рідини; R – універсальна газова стала. Гранична кількість рідини досягається при $p = p_s$, що відповідає плоскій поверхні розділу (заповнення всіх пор рідиною).

Капілярній конденсації передує адсорбція пари на поверхні конденсації. Капілярна конденсація починається за такого значення рівноважної кількості адсорбованої речовини, за якого утворюється меніск рідини з радіусом кривизни r_0, понад 2−3 діаметри молекули. Капілярна конденсація може спостерігатись не тільки в системах рідина−пара, а і в бінарних рідких сумішах, які заповнюють пористе тіло, поблизу критичних точок змішування, а також у промерзаючих пористих тілах за наявності прошарувань незамерзаючої води на вну-

трішній поверхні пор. Капілярну конденсацію використовують для вловлювання пари пористими сорбентами. Велику роль капілярна конденсація відіграє також у процесах сушки, утримування вологи ґрунтами, будівельними та іншими пористими матеріалами. За $p/p_s < 1$ від'ємний капілярний тиск може утримувати разом частинки, змочені рідиною, забезпечуючи міцність таких структур. У разі незв'язних пористих тіл можлива їх об'ємна деформація під дією капілярних сил. Так, ріст капілярного тиску − причина значного зсідання таких пористих тіл при їх висушуванні. Капілярна конденсація є причиною прилипання частинок пилу до твердих поверхонь, руйнування пористих тіл при заморожуванні сконденсованої в порах рідини.

Іонний обмін. У найзагальнішому сенсі іонний обмін розуміють як реакції обміну іонами між різними речовинами – електролітами. Хімічні реакції можуть бути гомеофазними, тобто такі, що протікають в однорідному середовищі. Є ще безліч гетерофазних реакцій, у яких реагувальні речовини спочатку перебувають у різних фазах, і перебіг реакції пов'язаний із перенесенням речовин між фазами. У вужчому сенсі під іонним обміном мають на увазі обмін утвореними при дисоціації електролітів іонами між фазами гетерогенної системи, принаймні одна з яких володіє особливими властивостями й називається іонітом.

При сорбції із суміші двох або більше речовин, які сорбуються, між ними спостерігається конкуренція за місце в сорбенті, взаємне витіснення. Вона посилюється під час насичення сорбенту – при повному його заповненні. Конкуренція особливо важлива, коли сорбційною здатністю володіють лише певні «активні» місця в об'ємі або на поверхні сорбенту. У ділянці насичення сорбенту конкуренцію між молекулами сорбату часто можна описати рівнянням хімічної (квазіхімічної) реакції взаємного витіснення (обміну). За наявності на поверхні або в об'ємі сорбенту заряджених сорбційних місць (зарядів) на них відбувається сорбція протилежно заряджених частинок – іонів. За наявності в системі різних сортів іонів протилежного знаку спостерігається конкуренція між ними за сорбційне місце, яка і є іонним обміном.

5.2. Основні типи сорбентів

Класифікація сорбентів ґрунтується на відмінності механізму взаємодії речовин із сорбентом. Сорбенти поділяють на адсорбенти й абсорбенти.

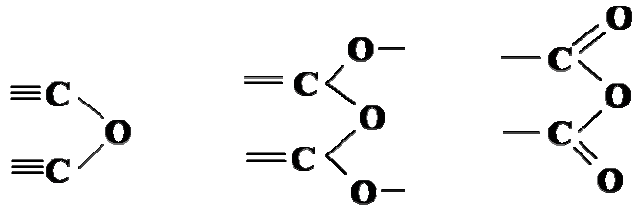
Розрізняють сорбенти, поверхня яких вкрита гідрокси- та окси-групами (кремнезем, оксид алюмінію), природні та синтетичні сорбенти з іоногенними та хелатоутворюючими групами, сорбенти з хімічно привитою «рідкою» фазою (сорбенти з привитими довгими алкільними або алкілсілильними групами). За типом взаємодії з водою сорбенти поділяють на гідрофільні та гідрофобні.

5.2.1. Активоване вугілля

Згідно із сучасними уявленнями *активоване вугілля* – щільні кристалічні агрегати, що мають вельми розвинену поверхню, систему внутрішніх каналів і мікропор.

Адсорбційна здатність вугілля особливо чутлива до структури мікропор. Особливо активними центрами на поверхні вугіллі є ребра та кути. Вуглеводні, присутні у вугіллі, не екстрагуються розчинниками та не видаляються при дегазуванні. У зв'язку із цим припускають, що вони хімічно пов'язані з граничними атомами карбону в кристалітах.

Для пояснення механізму адсорбції на вугіллі запропоновано декілька теорій, що припускають дію: ван-дер-Ваальсових сил, утворення хімічних комплексів, електрохімічну взаємодію. Згідно з теорією поверхневих хімічних сполук на поверхні вугілля є три типи оксидів:



оксид А оксид Б оксид В

За звичайних температур поверхня вугілля покрита оксидом Б. При окисленні поверхні утворюється оксид В (окислене вугілля). Наявність оксидів кислого (В) й основного (А і Б) характеру додає амфотерний характер поверхні вугілля при поглинанні кислот і лугів і визначає адсорбційні властивості вугілля в розчинах електролітів. У водних розчинах оксиди гідратуються з утворенням OH^--груп. Оксиди А і Б у реакціях проявляють аніонообмінні властивості, заміщаючи гідроксидні групи на аніони кислотних залишків:

$$=C(OH)_2 + 2Na^+ + 2Cl^- \Leftrightarrow =CCl_2 + 2Na^+ + 2OH^-.$$

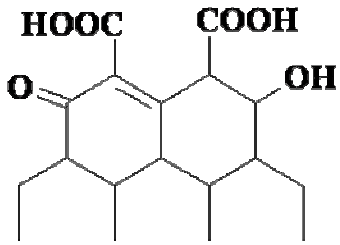
Оксид В проявляє в реакціях катіонообмінні властивості, заміщаючи катіон водню на катіон металу:

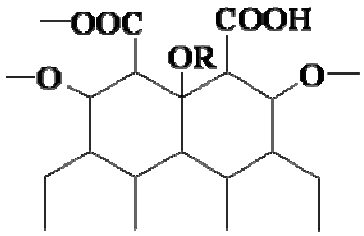
$$=COOH + Na^+ + Cl^- \Leftrightarrow =COONa + H^+ + Cl^- .$$

Звичайне активне вугілля добре поглинає сильні кислоти та не поглинає луги, окислене – навпаки. Активоване вугілля використовують у промисловості для сорбції ренію, золота, молібдену, аргентуму, меркурію, купруму лужних і лужноземельних металів.

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до окисленого активного вугілля. Воно може бути виготовлене в лабораторії за методиками із застосуванням окислювачів. Його переваги: легко регенеруються, стійке до хімічної, термічної та радіаційної дії, забезпечує високий ступінь вилучення мікродомішок.

Зі збільшенням ступеня окислення вугілля росте абсолютний вміст функціональних груп всіх типів і посилюються їх кислотні властивості, що пояснюється їх взаємним впливом і відмінністю в розміщенні шестичленних вуглеводневих кілець. І. А. Кузин і Б. К. Страшко припускають наявність не менш чотирьох типів структур у поверхневому шарі вугілля, у яких функціональні групи відрізняються за ступенем кислотної дисоціації. На їх думку, вибірковість вугілля проявляється до іонів, які утворюють комплексні або нерозчинні сполуки з органічними кислотами.





Загалом можливість сорбції іонів на вугіллі визначається відносним положенням іонів у ряді адсорбованості: $NH^{4+} < Na^+ < Rb^+ << Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} < Pb^{2+} < Al^{3+} < La^{3+} << Cu^{2+} << Fe^{3+}$.

Активне вугілля отримують дією парів H_2O або CO_2 на неактивне за 850−950 °С. При цьому частина вугілля вигоряє й отримується активне вугілля, пронизане тоненькими порами з радіусом менше 1 нм. Поверхня покрита, головно, оксидними групами, причому через неоднорідність складу оксидів на поверхні фізична адсорбція може супроводжуватись і катіоно-, і аніонообмінними процесами. Особливе місце займають, як зазначали вище, окиснене активне вугілля, яке є селективним поліфункціональним катіонообмінником. Вони

дуже стійкі до хімічних, термічних і радіаційних впливів, їх легко отримати та регенерувати.

Активне вугілля використовують як ефективний сорбент для виділення плюмбуму з атмосферного повітря; Ca, Ba, і Sr із концентрованих розчинів лугів, солей та інших систем; Cr, Mo, і V із води, розсолів ртутного електролізу. Зазвичай, визначення елементів закінчується безпосередньо в концентраті або після розкладу сорбенту, що містить сорбовані компоненти, дією нітратної кислоти. Визначення проводять спектрофотометричним методом, прямим спалюванням концентрату в каналі спектрального карбонового електрода або концентрат опромінюють потоком нейтронів і визначають рентгенфлуоресцентно. Ефективність може бути покращена при додаванні в досліджуваний розчин комплексоутворюючих сполук.

Активне вугілля є достатньо ефективним для виділення біологічно активних речовин різноманітних класів із сироватки та плазми крові, сечі, жовчі й екстрактів різних органів. Для відбору проб повітря широко використовують вугілля різних марок. Основну роль у процесі екстракції відіграють мікропори. Але якщо адсорбент пронизаний мікропорами великої довжини, то адсорбція проходить повільно, оскільки шлях проходження абсорбованими молекулами в мікропорах дуже великий. Якщо ж мікропори пересікаються мікропорами, то шлях коротшає і швидкість адсорбції зростає. Якщо швидкість адсорбції залежить переважно від структури пор, по яких адсорбуючі речовини рухаються до мікропор, то вона може бути значно підвищена методом подрібнення вугілля, – це зменшує шлях переміщення молекул. Адсорбційна ж здатність є функцією структури мікропор.

Подрібнення вугілля може лише незначно підвищити його поглинальну здатність. Відповідно класифікації IUPAC у вугіллі слід розрізняти пори таких розмірів: макропори – $r > 25$ нм; мезопори – $1 < r < 25$ нм; мікропори – $0{,}4 < r < 1$ нм і субмікропори − $r < 0{,}4$ нм. Кращі сорти вугілля, використані для адсорбції домішок із повітря, мають площу граничної поверхні близько 1000 м^2/г , причому 70−75 % поверхні містить пори в діаметрі менше 2 нм.

Активне вугілля з кокосового горіха набув статусу майже універсального твердого сорбенту. Вугілля з нафти менш активне, але його також часто застосовують для пробовідбору. Вугілля − дуже ефективний сорбент, його зазвичай використовують для вловлювання з

повітря парів неполярних органічних сполук. Вугілля може концентрувати й полярні речовини, але ці полярні речовини дуже важко вилучаються із сорбенту. Проте багато органічних сполук, що є реакційно здатними, полярними чи легкоокислюваними, наприклад хлорпропен, ацетатна кислота чи ацетон, можуть бути успішно зібрані в трубці з активним вугіллям і після того достатньо кількісно вилучені з цього сорбенту.

5.2.2. Карбонові сорбенти

Сорбційні характеристики активного вугілля дають змогу вилучати з повітря більшість відомих органічних сполук. Проте у вугілля є два головні недоліки – воно добре сорбує вологу, що понижує сорбційну ємність концентратів, а вилучення з вугілля багатьох летких органічних речовин ускладнене, особливо під час термодесорбції. В останньому випадку доводиться нагрівати пастку до 250−450 °С, що частіше всього призводить до артефактів за рахунок термодеструкції підконтрольних компонентів.

Від цих недоліків позбавлені інші карбоновмісні сорбенти – графітовані сажі (Карботрапи й Карбопаки) та карбонові молекулярні сита (Карбосиви й Карбоксени), що все частіше застосовуються у сорбційних пастках замість активного вугілля. За фізичними властивостями вони подібні до природного вугілля, проте мають значно меншу поверхню (5–100 $м^2/г$), і тому з їх поверхні легше десорбувати сконцентровані домішки летких органічних речовин, а при термодесорбції розклад речовини аналізу мінімальний. Наприклад, метил форміат не може бути вилучений із кокосового чи нафтового вугілля, у той час, як ефективність його вилучення із Карбосиву В досягає 80 %.

Крім того, ці сорбенти гідрофобні, а та мінімальна кількість вологи, що поглинається ними з повітря у процесі пробо відбору, практично не впливає на стан концентрату й не змінює чутливість детектора.

Термічну графітовану сажу отримують обробкою звичайної сажі у вакуумі, інертному газі чи відновлюваній атмосфері за 300 °С. Цей неспецифічний адсорбент не містить на своїй поверхні центрів незворотної адсорбції і не утримує сполуки низької молекулярної маси – метан, оксиди карбону і пари води. Для вилучення адсорбованих на сажі домішок можна застосовувати температуру до 400 °С, при цьому сам адсорбент не розкладається. Проте варто враховувати можливість

розкладу аналізованих домішок, тому температуру десорбції не потрібно піднімати вище 200−250 °С для уникнення артефактів. У подібних випадках можна скористатися вилученням аналіту з пастки з допомогою екстракції, оскільки карбоновмісні сорбенти нерозчинні в органічних розчинниках.

Комерційні сорбенти на основі графітової сажі (Карботрапи й Карбопаки) − ідеальний гідрофобний матеріал для заповнення концентраторів, здатних уловлювати із забрудненого повітря дуже широкий перелік сполук – від летких органічних речовин C_4 –C_5 до поліхлорованих дифенілів та інших органічних сполук із молекулами великих розмірів.

Карбонові молекулярні сита (Карбоксиви й Карбоксени) отримують термічним розкладом полімерів, наприклад полівінілденхлориду. Вони не менш гідрофобні, ніж графітовані сажі, і слугують для вловлювання газоподібних вуглеводнів C_1−C_2 і багатьох летких органічних речовин C_2−C_5. У табл. 25 наведено характеристики деяких карбонвмісних сорбентів.

Таблиця 25

Сорбційні характеристики графітових саж

Адсорбент	**Питома поверхня, *м²/г***	**Гранична температура використання, *°С***	**Застосування**
Карботрап	100	Вище 400	Сорбція летких органічних речовин C_4−C_8
Карботрап С	10	400	Уловлювання великих молекул C_9−C_{30}
Карботрап F	5	175	Те саме
Карбопак В	100	500	Сорбція ЛОС
Карбопак С	10	500	Сорбція великих молекул C_9–C_{30}
Карбопак F	5	175	Те саме

Гідрофобні властивості Карботрапів дають змогу їм сорбувати мінімальну кількість води навіть за відносно високої вологості повітря. Висока питома поверхня Карботрапу (100 $м^2$/г) робить його ефективним сорбентом для вловлювання з повітря багатьох летких органічних речовин C_4–C_8, особливо органічних сполук C_5–C_8. Незначна площа поверхні в Карботрапів С і F (10 і 5 $м^2$/г) дає змогу використовувати ці сорбенти як ідеальний матеріал для пасток для концентрування високомолекулярних сполук.

Для вилучення сорбованих на Карботрапах летких органічних речовин можна застосувати і екстракцію розчинниками, і термодесорбцію, причому ефективність десорбції може сягати 100 %. Карботрапи мінімально втрачають масу за температури до 400 °С і вище.

Карбопаки B, C і F за властивостями аналогічні Карботрапу, Карботрапу С і Карботрапу F − відповідно, але мають дрібнішу зернистість, що дає змогу здійснювати пробовідбір на Карботрапи із суттєво вищою швидкістю потоку повітря. Трубки, наповнені Карбопаками, мають менший діаметр (1−2 мм) й застосовують для повторного концентрування або для пробовідбору з дуже малою швидкістю потоку (наприклад менше 20 $см^3$/хв).

Карбоксиви (сферичні карбонові молекулярні сита) мають більшу площу поверхні (800−1000 $м^2$/г) і пори розміром 15−40 ангстрем і являють собою відмінні сорбенти для вловлювання з повітря молекул незначних розмірів, як вуглеводи C_2. Перераховані вище якості карбоновмісних сорбентів зумовили їх використання в стандартних офіційних методиках для визначення в повітрі і низько-, і високомолекулярних летких органічних речовин.

Карбоновмісні сорбенти − чудовий матеріал для заповнення багатошарових пасток, що дають можливість в одній пробовідбірній трубці з кількома сорбентами уловлювати з повітря і легкі, і важкі домішки. Великі молекули вловлюються першим шаром адсорбенту, що перешкоджають їх контакту з матеріалом, що може незворотно їх адсорбувати або сприяти сповільненій десорбції. Невеликі молекули потому вловлюються наступними шарами адсорбента. Прикладом такого сорбента може бути Карботрап 300, найбільш популярний як матеріал для пробовідбору.

Одна з таких пасток, які містить два шари сорбентів – Карботрап і Карбоксен 1000, включена в методику ТО–17 (EPA, США), призначену для визначення в атмосферному повітрі ЛОС і високомолекулярних органічних сполук різних класів. Повітря спочатку проходить через шар Карботрапу (вловлюються високомолекулярні сполуки), а потім через шар Карбоксену 1000 (поглинаються легко летучі домішки, що пройшли через перший шар без змін). Час пробовідбору 1 година. Волога практично не затримується в пастці, і пробу десорбують безпосередньо в хроматографічну колонку. При аналізі за цією методикою синтетичної суміші зі 41 летких органічних речовин (за відносної вологості повітря 47 і 85 %) Сн склала 0,5 ppb.

Інші різновиди карбонових молекулярних сит – Карбоксени − аналоги Амберсорбів ХЕ-47 і ХЕ-340, але технологія виготовлення Карбоксенів дає змогу з їх допомогою досягнути більших об'ємів до проскоку (ніж у Амберсорбів) для багатьох летких органічних речовин. Карбоксен 564 використовують для моніторингу летких органічних сполук C_2–C_5. Карбоксен 563 за своїми можливостями подібний до попереднього сорбенту, але в нього нижча сорбційна ємність, ніж у Карбоксену 564. Карбоксен 569, навпаки, володіє більшою сорбційною ємністю за Карбоксен 564.

5.2.3. Пористі полімерні сорбенти

Пористі полімерні сполуки (ППС) використовують для пробовідбору так само широко, як і активне вугілля. Коли вугілля і силікагель не прийнятні для концентрування домішок із повітря через погане їх вилучення, низький об'єм до проскоку або недостатню стабільність при зберіганні проби, альтернативою цим сорбентам при вловлюванні полярних органічних сполук, чутливих до гідролізу, є пористі полімери, такі як хромосорби, полісорби, порапаки та ін.

Пористі полімерні сорбенти відносно інертні, гідрофобні й зазвичай володіють великою площею поверхні. Більшість ППС погано утримує легколеткі сполуки, а також воду та пари розчинників, але ця здатність є перевагою, якщо пробовідбір проводять в атмосфері, що містить високі концентрації парів води та розчинників. У табл. 26 перераховані сполуки, для концентрування яких докладно вивчені пробовідбірні властивості ППС.

Таблиця 26

Сполуки, які вловлюються на ППС

Полімерний сорбент	Домішки, які концентруються	Полімерний сорбент	Домішки, які концентруються
Тенакс GC	Алілгліцидовий ефір 2-амінопіридин Дифеніл Нітрогліцерин Жовтий фосфор	Хромосорб 101 Хромосорб 104 Хромосорб 108 Хромосорб 103	Фосдрин Гептахлор н – Бутилмеркаптан 1-Хлор-1-нітропропен Мурашина кислота
Амберліт ХАД-2	Анізидин (орто- і пара-) етилсилікат Метилметакрилат Нікотин Нітроетан Хінон	Порапак Q Хромосорб 105	Фурфуриловий спирт Метилхлоргексанон Нітрометан

Пористі полімерні сорбенти найбільш успішно використовують для поглинання з повітря токсичних речовин великої молекулярної маси та таких нелетких речовин, як пестициди. Вони можуть бути застосовані й для відбору багатьох сполук, для яких існують методи уловлювання домішок за допомогою активного вугілля та силікагелю. Більша частина обмежень, пов'язана з використанням ППС, зумовлена зміною їх властивостей від партії до партії. При детальному виборі сорбенту й умов пробовідбору потрібно проводити тести на ефективність вилучення та зміну сорбційної ємності для одного й того ж сорбенту, що належать до різних партій виробництва.

Слід відзначити деякі недоліки даних сорбентів:

- витіснення в процесі відбору більш летких сполук, особливо CO_2;
- незворотна абсорбція деяких сполук, наприклад амінів і гліколей;
- реакції окислення, гідролізу та полімеризації проби;
- забруднення сорбенту в результаті хімічних реакцій у присутності реакційно здатних газів і парів (оксиди нітрогену та сульфуру, неорганічні кислоти);
- утворення нових сполук у результаті реакцій і термодесорбції;
- обмежена сорбційна ємність;
- термічна нестабільність;
- обмеження об'єму проби, швидкості аспірування та часу відбору.

Однак виражена селективність до деяких класів органічних сполук, гідрофобність і можливість отримання представницької проби й легкість та повнота термічної десорбції сконцентрованих домішок зумовили широку популярність цих сорбентів при вловлюванні із забрудненого повітря найрізноманітніших речовин.

5.2.4. Колонкові сорбенти

Для концентрування домішок із повітря для газорідинної хроматографії успішно застосовують короткі колонки з насадкою. Для них характерна велика кількість рідкої стаціонарної фази (НРФ, нерухома рідка фаза), що сприяє тривалому утриманню домішок, які концентруються на сорбенті. Для повного вловлювання на таких сорбентах низькокиплячих сполук потрібне охолодження пастки, а для вилучен-

ня домішок використовують лише термодесорбцію проби. Це є недоліком подібних систем.

Перевага колонкових сорбентів − можливість широкої зміни їх селективності, яку визначають природою нерухомої рідкої фази. До сорбентів цього типу належать і хроматографічні колонки, заповнені адсорбентом із високорозвиненою поверхнею, модифікованою незначною кількістю стаціонарної фази або полімером. Для відбору проб і концентрування легких органічних сполук із повітря застосовують також капілярні колонки великого діаметра із силіконовою нерухомою фазою, яку наносять на внутрішню поверхню капіляру.

Останніми десятиліттями з'явилися сорбенти, у яких нерухома фаза хімічно пов'язана з твердим носієм. Їх інколи називають «молекулярними щітками» й застосовують для вловлювання з повітря висококиплячих забруднювачів: пестицидів, гербіцидів, поліароматичних вуглеводнів. Прикладом такого сорбенту може слугувати порасил С з фенілізоціанатом.

Сорбція домішок на поверхні таких сорбентів, що мають переважно спеціальне застосування, проходить у результаті процесів розчинення й орієнтації молекул органічних сполук у тонкому шарі НРФ на поверхні твердого носія. Незначна кількість НРФ на дезактивованому твердому носії дає змогу десорбувати сконцентровані на таких сорбентах домішки висококиплячих сполук значною кількістю розчинника.

5.2.5. Силікагель

Силікагель й оксид алюмінію зазвичай використовують у пробовідборі, коли потрібно сконцентрувати з повітря домішки полярних сполук. Силікагель − полярний адсорбент, оскільки його поверхня містить гідроксильні групи. Пари води дуже сильно адсорбуються силікагелем, який утримує атмосферну вологу ефективніше за всі інші речовини. Це приводить до дезактивації сорбенту і проскоку аналізованих сполук при фронтальному концентруванні. Спорідненість до вологи обмежує застосування силікагелю, хоча в сухому повітрі він може бути відмінним сорбентом.

Різні марки силікагелів, які являють собою зневоднену силікатну кислоту, здатні, як і активне вугілля, ефективно вловлювати з повітря домішки шкідливих речовин. Проте цей адсорбент (питома поверхня

від 100 до 800 $м^2/г$) застосовують у практиці аналізу повітря рідше, ніж вугілля чи полімерні сорбенти. Це пов'язано з його гідрофільністю, що приводить до значного пониження сорбційної ємності адсорбента при аналізі вологого повітря.

При концентруванні домішок мікропористий силікагель більш ефективний за широкопористий. Оптимальне застосування адсорбенту з діаметром пор від 0,3 до 2 нм, з питомою площею поверхні від 100 до 200 $м^2/г$ і густиною 0,7−0,8 $г/см^3$.

Сфери застосування силікагелю, як і активного вугілля, дуже широкі. Концентраційні трубки із цим адсорбентом успішно застосовують для вилучення з повітря мікродомішок амінів, нітросполук, парів органічних розчинників і складних суміші вуглеводнів, металоорганічних сполук, які володіють високою канцерогенною активністю диметилсульфату, парів пестицидів, диоксиду карбону та багатьох інших сполук органічної та неорганічної природи за допомогою спектральних, хроматографічних і електрохімічних методів аналізу.

5.2.6. Молекулярні сита

Молекулярні сита (цеоліти) − ефективні адсорбенти, але вони суттєво відрізняються від адсорбентів інших типів, оскільки лише «поглинають» молекули, що проходять через їх мікропори. Ефект поглинання ґрунтується на фізичних властивостях уловлюваних молекул (геометричних розмірах): цеоліти селективно утримують сполуки, які за своїми геометричними розмірами відповідають вікнам молекулярних сит (молекулярно-ситовий розподіл молекул різних розмірів).

Цеоліти застосовують переважно для вилучення з повітря домішок токсичних неорганічних речовин, оскільки більшість органічних сполук незворотньо адсорбується ними. Виключення складають лише такі легколеткі речовини, як акролеїн, формальдегід та деякі сульфурорганічні речовини, які вловлюються у трубках із цеолітом 13Х, активованими у вакуумі за 400 °С. Сконцентровані домішки витісняють методом термодесорбції за 240 °С або екстракцією льодяною водою.

Молекулярні сита одні з небагатьох сорбентів, придатних для ефективного поглинання з повітря мікродомішок газоподібних неорганічних речовин. Цеоліти 5А та 13Х застосовуються для концентрування оксидів нітрогену, а ще краще застосовувати для цього сито

13Х, покрите триетаноламіном. Як з'ясувалося, цеоліт 5А добре поглинає слідові кількості сульфурводню і діоксиду сульфуру, причому цей адсорбент краще за цеоліт 13Х сорбує сульфурводень. Молекулярні сита 5А вже давно застосовують в охолодженій рідким нітрогеном пастці для концентрування мікродомішок одного з головних забрудників атмосфери – оксиду карбону. Повного вловлювання СО на цьому сорбенті можна досягнути й за кімнатної температури, застосовуючи цеоліти типу Y, у яких катіони натрію заміщені катіонами аргентуму.

Цей спосіб концентрування оксиду карбону з наступним газохроматографічним аналізом десорбованих домішок уже застосовують у практиці промислово-санітарного аналізу. На цеоліті 3А можна вибірково концентрувати мікродомішки етанолу й аміаку для наступного їх визначення хроматографічним чи колориметричним методом, а цеоліт, який містить іони кадмію (II), − прекрасний адсорбент для вилучення з повітря дуже малих кількостей сульфурводню. Методом УФ-спектрофотометрії можна визначити до 0,25 мкг H_2S.

5.2.7. Оксид алюмінію

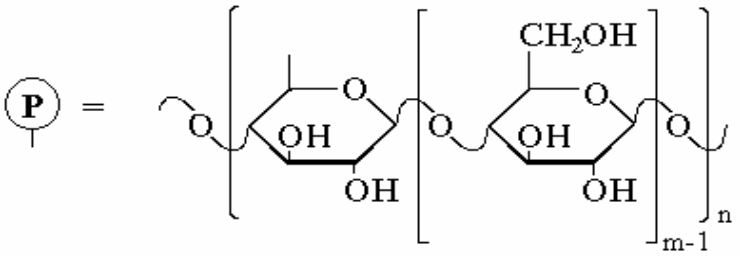
Оксид алюмінію – адсорбент із великими порами (до 100 Е). Він добре відділяє легкі насичені вуглеводні з C_1−C_5 від ненасичених. Дуже корисний для моніторингу й часто застосовується як осушувач.

Як і цеоліти, оксид алюмінію рідко застосовують при відборі проб повітря. Ним заповнюють концентратори для вловлювання полярних сполук (визначення етанол амінів у видихуваному повітрі), бензолу або газоподібних вуглеводнів. В останньому випадку вуглеводні з C_2−C_4 добре затримуються пасткою лише при охолодженні сорбенту до -80 ˚С. Аналогічну проблему можна розв'язати й за допомогою охолодженої капілярної колонки, стінки якої зі середини покриті оксидом алюмінію. Для вилучення з адсорбенту низькокиплячих вуглеводнів застосовують термодесорбцію за 120−150 °С, а полярні сполуки екстрагують полярними розчинниками.

5.2.8. Целюлоза

Целюлоза – природний полімер, хімічний склад та будова макромолекул якого визначається особливостями біохімічного синтезу. Полімер складається з глюкопіранозних ланцюгів із середнім попе-

речним перерізом 32,8 Å. Молекули целюлози містять від 100 до 36 000 ланцюгів, тому вони не однакові за довжиною, їх кінцівки не збігаються.



Фрагмент молекули целюлози (n= (2000 ÷16000) / m, m = 10 ÷300)

Молекули розміщені паралельно одна одній у вигляді кристалічних пучків завширшки 50–100 Å й з'єднані між собою переважно водневим зв'язком вільних гідроксильних груп. Пучки частково впорядковані, частково дірчасті (на 70−80 % кристалічні, на 20−30 % аморфні). Кристалічні частини макромолекул складаються з обмежених утворень, які мають форму ґратки, з пустотами між ними. Аморфні частини макромолекул розміщені не строго паралельно, між ними теж з'являються пустоти.

У фільтрувальному папері волокна, отримані зі стінок рослин, сплющені, вони утримуються між собою за допомогою сил тертя і водневих зв'язків між роздрібленими волокнами; водневий зв'язок утворюється при висушуванні вологого аркуша. У папері пори проходять між волокнами та в їх середині. Для отримання хроматографічного паперу використовують переважно бавовну. Бавовняні волокна нагадують скручені стрічки, посеред яких проходить широкий канал. Діаметр волокон становить 0,015−0,040 мм, а їх довжина залежить від ступеня подрібнення зерна.

Целюлоза володіє високою проникністю та великою питомою поверхнею. Це полегшує її модифікацію та забезпечує добрі кінетичні характеристики сорбентів, отриманих на її основі. Питома поверхня волокон целюлози змінюється від 0,3 до 1,7 $м^2/г$.

Поверхня волокна целюлози, яка набухла під впливом різних рідких середовищ, збільшується багаторазово. Це зумовлено, здебільшого, структурними змінами, які відбуваються в самій целюлозі. Як целюлозні сорбенти застосовують порошкоподібні, волокнисті та особливо часто – сорбенти у вигляді паперу. У тест-визначеннях смужку індикаторного паперу занурюють у розчин на деякий час або розчин для аналізу прокачують через реакційну зону паперу. Для цього використовують різноманітні пристрої для концентрування.

Приклад пристрою у вигляді шприца з насадкою наведено на рис. 35. Смужка паперу фіксується в спеціальному отворі діаметром 6 мм. Розчин для аналізу можна сконцентрувати приблизно в 1000 разів, якщо через реакційну зону індикаторної смуги прокачувати 20 $см^3$ розчину за 5 хв.

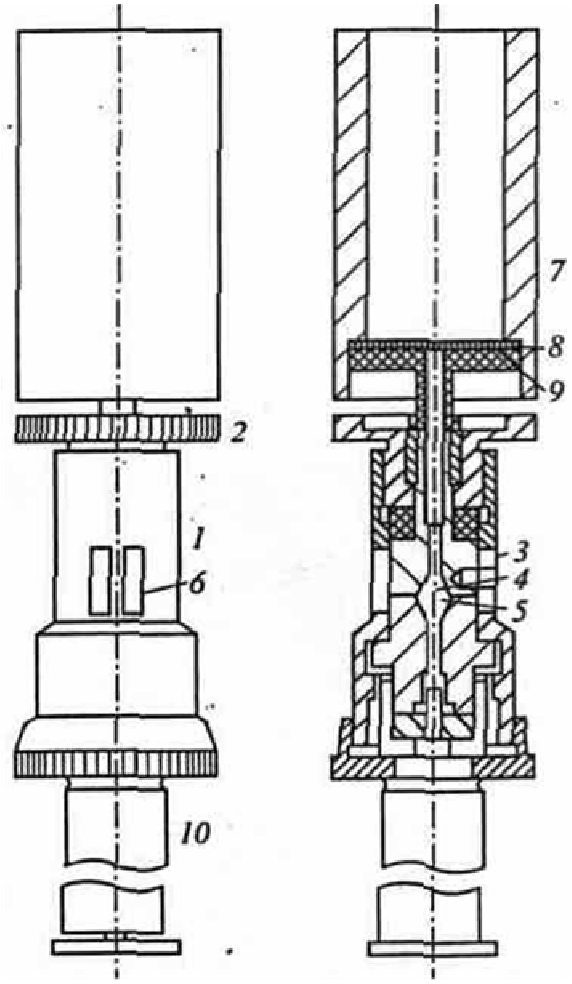
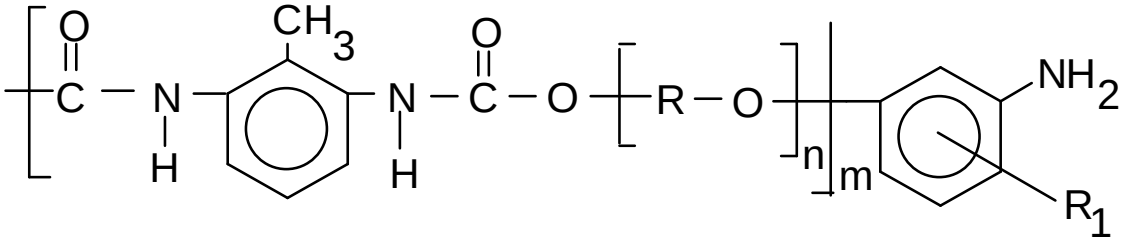


Рис. 35. **Пристрій для концентрування розчинів на індикаторному папері. Склад: 1 – корпус; 2 – обертова вставка; 3 – вікно в стінці корпусу; 4 − конічне розширення каналу центрального штока; 5 – конічне розширення каналу втулки; 6 – фіксатор в отворі й ніші корпусу напроти вікна; 7 – роз'ємне пристосування для фільтрації; 8 – воронка; 9 – фільтр; 10 – контрольна камера шприца**

5.2.9. Пінополіуретани

Пінополіуретани (ППУ) – спінені поліуретани. У побуті ці матеріали називають поролонами. Пінополіуретани характеризуються мембранною коміркoвою структурою полімерної матриці, що містить функціональні групи: уретанові (−NHC(O)O−), амідні (−C(O)−NH−), прості етерні (−O−), складні етерні (−C(O)−O−), січові (−NH_2−C(O)−NH_2−),

кінцеві толуїдинові ($-C_6H_3(CH_3)NH_2$), а також ароматичні ($-C_6H_4-$) й аліфатичні ($-CH_2-$) радикали.



Фрагмент молекули пінополіуретану ($-[R-O]_n-$ – етерна ланка, R_1 = 2−CH_3, 6−CH_3)

Пінополіуретани отримують за реакцією поліконденсації ізоціанатів із поліолами (гліколями, триглами, простими та складними поліетерами) з подальшим спіненням полімерної маси вуглекислим газом. Розрізнюють ППУ на основі простих або складних етерів. При промисловому синтезі як вихідні речовини найчастіше використовують прості або складні поліетери з кінцевими ОН-групами та молекулярною масою 400−6000, а також суміш 2,4- і 2,6-толуїлендиізоцианатів у співвідношенні 65:35 або 80:20.

Взаємодія між багатоатомним спиртом та ізоціанатом призводить до утворення уретанових угруповань та є реакцією розвитку ланцюга (рівняння а). Одним із продуктів реакцій (б) і (в) є вуглекислий газ, за рахунок якого здійснюється спінення ППУ. У момент завершення реакції залишаються ізоціанатні (частіше толуїленізоціанатні) групи, які легко гідролізуються та перетворюються на кінцеві толуїдинові групи.

$$R^1 - N = C = O + R^2 - OH \rightarrow R^1 - NH - C(O) - O - R^2, \quad \text{(а)}$$

$$R^1 - N = C = O + H_2O \rightarrow [R^1 - NH - C(O) - OH] \rightarrow R^1 - NH_2 + CO_2, \quad \text{(б)}$$

$$R^1 - N = C = O + R^1 - NH_2 \rightarrow R^1 - NH - C(O) - NH - R^1 + CO_2. \quad \text{(в)}$$

Коміркова мембранна структура, а також сполучення різноманітних гідрофобних і гідрофільних активних центрів та реакційно здатних кінцевих груп значною мірою зумовлює унікальні сорбційні властивості пінополіуретанів. Наявність системи комірок-пор забезпечує доступ речовин, що сорбуються, усередину сорбенту. Речовини добуваються не тільки за рахунок адсорбції, а також і за рахунок абсорбції, у зв'язку із чим ємність ППУ виявляється значною (питома поверхня 0,007−0,035 $м^2/г$).

Серед інших властивостей ППУ потрібно відзначити високу ефективність у сполученні з універсальністю (сорбують речовини

різних класів); легкість – їх уявна густина складає 0,015−0,045 г/см^3; термічну стабільність – розкладаються за температури, вищої за 180 °С; хімічну стійкість – розчиняються лише в концентрованих кислотах H_2SO_4 та HNO_3, окиснюються лужним розчином $KMnO_4$, стійких до органічних розчинників; відносну дешевизну та доступність.

5.2.10. Волокнисті матеріали

Волокнисті матеріали, наповнені іонообмінниками, отримують через формування волокон із суспензії, що містить розчин поліакрилонітрилу в диметилформаміді та дрібнодисперсних катіоно- чи аніонообмінників різних типів. При продавлюванні такої суспензії крізь фільтри утворюються тонкі поліакрилнітрильні волокна, у середині яких містяться частки іонообмінника-наповнювача. Далі волокно обробляють розчином реагенту, відбувається його закріплення на іонообміннику.

Зазвичай сорбент отримують у вигляді шаруватих пластин завтовшки 0,1−0,2 мм білого або світло-жовтого кольору, з яких вирізають диски, квадрати, стрічки та ін. Отримані сорбенти стійкі в сильнокислих, нейтральних та слабколужних середовищах і можуть бути використані і в статичному, і в динамічному режимі. Під час роботи в динамічному режимі диски діаметром 10 або 20 мм вкладають шарами; немає потреби поміщувати їх у спеціальні колонки. Селективні властивості волокнистих сорбентів визначаються природою наповнювача. Непогана фільтруюча здатність волокнистого каркаса та маленький розмір часток забезпечує можливість сорбції аналітів за високої швидкості пропускання розчину через шар сорбенту.

Отже, тканини з іонообмінними групами виступають не тільки місцем протікання реакції, а й сорбентом, що концентрує іони, які визначаються. Це підвищує чутливість реакції та відділяє визначуваний компонент від більшої частини супутніх компонентів.

5.2.11. Кремнеземи та ксерогелі

Кремнеземи (силікагелі, силохроми, аеросили, пористе скло) належать до неорганічних сорбентів на основі аморфного SiO_2. Вони не зазнають набухання, забезпечують досить високу швидкість масообміну, володіють хімічною стійкістю і механічною міцністю. По-

верхня кремнезему досить реакційноздатна. Це дає змогу отримувати велику кількість різноманітних модифікованих матеріалів, які володіють хімічною індивідуальністю іммобілізованої сполуки та властивостями кремнезему як твердого тіла.

Ксерогелі кремнієвої кислоти отримують, використовуючи золь-гель-синтез, який ґрунтується на гідролізі вихідної сполуки у водно-етанольному розчині. Серед вихідних сполук для отримання матеріалів на основі кремнезему поширені тетраметоксисилан та тетраетоксисилан. Ці реагенти можуть гідролізуватися та конденсуватися за відносно м'яких умов (кімнатна температура, атмосферний тиск). Наведені нижче рівняння реакцій гідролізу та поліконденсації тетраметоксисилану:

$$Si(OCH_3)_4 + nH_2O \rightarrow \equiv Si(OCH_3)_4 - n(OH)_n + nCH_3OH,$$

$$\equiv SiOH + HOSi\equiv \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + H_2O,$$

$$\equiv SiOCH_3 + HOSi\equiv \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + CH_3OH.$$

Як пришвидшувач гідролізу використовують гексафторсилікат або фторид амонію. Упродовж золь-гель-процесу в'язкість розчину збільшується відповідно до перетворення золю (колоїдної суспензії) на гель із жорсткою пористою структурою. Тривалість гелеутворення може змінюватися в широких межах – від секунд до місяців залежно від експериментальних умов (співвідношення $Si:H_2O$, типу та концентрації каталізатора й вихідної сполуки). Схематично основні етапи золь-гель-процесу ілюструє така схема.

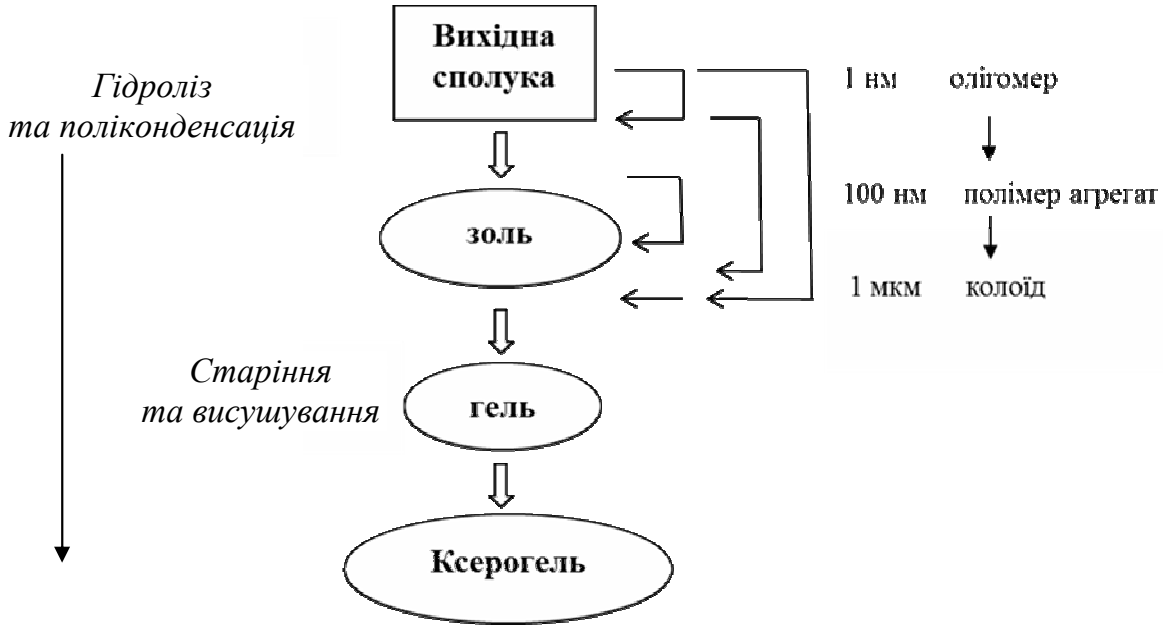


Схема основних етапів золь-гель-процесу

Отриманий вологий гель висушують за допомогою мікрохвильового випромінювання різної потужності (300−1000 Вт), що суттєво впливає на час висушування. Процедура висушування, яка призводить до утворення ксерогелю, суттєво впливає на морфологічні особливості кінцевої сполуки, її пористість та площу поверхні. Оптичні властивості гелів, отриманих у присутності фториду та гексафторсилікату амонію, різні: гелі, які отримано в присутності гексафторсилікату амонію, прозорі; гелі, приготовані з використанням фториду амонію, – непрозорі.

5.2.12. Органічні іоніти, їх класифікація і властивості

Після освоєння виробництва синтетичних іонообмінних смол сфера застосування неорганічних іонообмінників суттєво знизилась. Іонообмінні смоли − високополімерні сполуки, які містять фіксовані іоногенні групи та еквівалентну їм за зарядом кількість протиіонів. Протиіони легко рухомі й переходять із іоніту в зовнішнє середовище в обмін на еквівалентну кількість інших іонів такого ж знака.

Залежно від характеру іоногенних груп іонообмінники класифікують на катіонообмінники, аніонообмінники, амфотерні іонообмінники, електронообмінники, селективні іонообмінники й обмінники зі спеціальними властивостями. Вони, своєю чергою, підлягають класифікації за здатністю до дисоціації тих іоногенних груп, які містять у собі. У табл. 27 наведено види наявних іонітів та їх основі властивості.

Катіонообмінні смоли (катіоніти) містять кислотні групи: сульфогрупу, карбоксильну й ін. Рухомий іон водню кислотних груп здатний обмінюватися на інші катіони, що містяться в розчині, наприклад, за реакцією:

$$2R - SO_3^- H^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow (R - SO_3)_2 Mg + 2H^+ ,$$

де R – полімерна матриця.

Аніонообмінні смоли (аніоніти) містять у своїй структурі реакційноздатні основні групи. Найбільш поширені аніоніти з групою четвертної амонієвої основи з хлоридом або гідроксидом як противоіону: $R{-}CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$, $R{-}CH_2N(CH_3)_3{+}OH^-$ (хлоридна та гідроксильна форма аніоніту). Функціональна група $-CH_2N(CH_3)_3^+$ –

відносно сильна основа. Слабоосновні аніонітні смоли часто містять вторинні або третинні аміногрупи.

Таблиця 27

Види іонітів і їх властивості

Іоніт	Вид	Функціональні групи	Матриця	Форма зерен
Кат-іоніти	Сильно-кислотні, pK <= 1−2	$–C_6H_4$, $–SO_3H$	полістиролова	бісер
	Фосфо-кислотні	$–C_6H_4PH(O)OH$, $–C_6H_4PO(OH)_2$, $–CH_2PO(OH)_3$	феноло-формальдегідна	гранули
	Карбо-ксильні поліакрилові	=CHCOOH, −CH(COOH)−CH(COOH)–	поліметакрилова або поліакрилова	бісер
	Карбо-ксильні конден-саційні	$–CH_2COOH+–C_6H_4OH$, $–C_6H_4COOH+–C_6H_4OH$	–	
	Хелатні смоли	$–C_6H_4N(CH_2COOH)_2$, $–CH_2 N(CH_2COOH)_2$, $–C_6H_4 NH(CH_2COOH)$	полістирольна	бісер
Аніоніти	Сильно-основні, pK ≈ 1-2	$–N^+(CH_3)_3$, $–N=(CH_3)_2·C_2H_4OH$	полістирольна	бісер
	Сильно-основні піридинові та сульфонові	$–C_6H_4N^+R$, $–SR_2$	полістиролова	бісер
	Середньо-основні	$–NH_2$, =NH, ≡N, $–N^+R_3$	полістиролова, вінілпіридинова, епосиполіамінова, поліетиленполіамінова, конденсаційна	бісер або гранули
	Слабо-основні полімери-заційні та конден-саційні, pH 7−8	$–NH_2$, =NH, ≡N	–	гранули

До аніонітів належать також спеціальні смоли (смоли-адсорбенти, редокс-смоли, біполярні смоли, суміші смол, папери імпрегновані іонообмінними смолами, рідкі іоніти, макропористі смоли, ізопористі смоли, ядерні марки смол, аналітичні та хроматографічні сорти смол, смоли-каталізатори).

Амфоліти – іоніти, які містять закріплені кислотні й основні групи і в певних умовах виступають або як катіоніти, або як аніоніти. Біполярні смоли майже не поглинають неелектроліти й слабо утримують електроліти. Цю властивість використовують для групового розділення речовин. На відміну від механічних сумішей катіоніту й аніоніту, біполярні смоли можна практично повністю звільнити від адсорбованих іонів простою промивкою колонки. Синтезовані бі-функціональні смоли містять сульфо, карбоксильні та фенольні групи. Такі іонообмінники використовують і в сильнокислих розчинах, і в лужних.

Електрообмінники – редоксиди, придатні для проведення окисно-відновних реакцій.

Селективні іонообмінники містять такі групи, які реагують тільки з невеликою кількістю іонів (із одним, в ідеальному випадку).

Обмінники зі спеціальними властивостями – знебарвлюючі.

Іонообмінники, які містять лише один тип функціональних груп, називають монофункціональними або гомоіонними. Смоли, що містять більше одного типу функціональних груп здатних до обміну, – поліфункціональними іонообмінниками. Поліфункціональні іонообмінники мають переваги, особливо в методах розділення.

Тип функціональних груп визначає робочий діапазон pH розчинів, у яких іоніти проявляють іонообмінні властивості. Сильнокислотні катіоніти та сильноосновні аніоніти практично не мають обмежень у кислотності чи лужності розчинів. Слабкокислотні катіоніти та слабкоосновні аніоніти функціонують лише в нейтральних та, відповідно, у лужних і кислих розчинах. Середньокислотні катіоніти й середньо основні аніоніти додатково охоплюють відповідні діапазони слабко кислих і слабколужних розчинів. Слабкокислотні катіоніти та слабкоосновні аніоніти, окрім іонообмінного механізму сорбції, проявляють схильність до донорно-акцепторної взаємодії зі сорбованою речовиною. Технічні характеристики деяких іонообмінників наведено в табл. 28.

Таблиця 28

Технічні характеристики деяких іонообмінників

Марка	Активна група	Розмір частинок, *мм*	Обмінна ємність сухого іонообмінника, *ммоль/г*	
			0,1 н HCl	**0,1 н NaCl**
Аніоніт АВ-17-8	$[N^+(CH_3)_3]Cl^-$	0,3−1,2	3,4−4,3	2,8
Аніоніт ЕДЕ-10П	$-N^+(R_1,R_2,R_3)$, ≡N, =NH	0,4−1,8	8,0−9,5	1,0
Аніоніт АВ-16ГС	N^+, ≡N, =NH	0,4−1,6	8,0−10,5	1,2–2,0
Аніоніт АН-2Ф	N^+, ≡N, -NOH	0,4−2,0	7,5	–
Аніоніт АН-1	=NH, NH_2	0,4−2,0	4,5–5,5	–
Аніоніт АН-31	$^+$,≡N, =NH, OH^-	0,4−2,0	9,5	–
Катіоніт КУ-1	$-SO_3H$, OH^-	0,4−2,0	4,2	2,0
Катіоніт КУ-2-8	$-SO_3H$	0,3−1,2	–	4,9−5,1
Катіоніт КБ-4	−COOH	0,3−1,5	–	8,5−10,0
Катіоніт КБ-4П-2	−COOH	0,2−1,0	–	9,5−10,5
Катіоніт Duolit ES-463	$C_6H_4-PO(OH)_2$	0,3−1,2	6,6	–
Амфоліт Retardion 11 A 8	$-N^+(CH_3)_3$, −COOH	0,1−1,3	1,2	–

На сьогодні отримано іонообмінні смоли, які містять складні функціональні групи (*хелатні іоніти*). Вони характеризуються високою селективністю стосовно іонів визначуваних металів. Порівняно з іншими іонітами іонообмінні смоли відрізняються високою обмінною ємністю. Для сульфокатіонітів ємність дорівнює зазвичай 4−5 мг·екв./г, у середньо- та слабкоосновних іонітів повна ємність дуже різноманітна – від 2 до 11 мг·екв./г. Сильнокислі аніоніти мають ємність у межах 2−5 мг·екв./г смоли.

5.2.12.1. Природа матриці іонітів

Більшість іонообмінників – тверді нерозчинні поліелектроліти аморфної або кристалічної структури. Іоногенні групи закріплюються на молекулярному каркасі – матриці.

За хімічною природою іонообмінні матриці поділяють на органічні, неорганічні й мінералоорганічні. За походженням – на природні та синтетичні. Найбільш поширений клас – органічні іонообмінники,

а найбільше застосовуються синтетичні. До іонообмінників належать також хімічно активоване вугілля, деревина, торф, целюлоза.

Як матрицю для створення різних сорбентів використовують неорганічні носії, які володіють всіма необхідними основними ознаками:

- висока механічна стійкість;
- незмінність об'єму в різних рухомих фазах;
- малий опір масообміну, що потрібно для досягнення високої ефективності розділення;
- можливість відтворюваного отримання вузьких фракцій дрібнодисперсних частинок із заданою геометричною структурою;
- висока термічна й достатня гідролітична стабільність.

Неорганічні іонообмінники мають матрицю, яка складається з атомів елемента зв'язаного оксидними, фосфатними, ціанідними фрагментами. Найбільше значення мають алюмосилікати (пермутити, молекулярні сита), у кристалічній гратці яких існують порівняно великі пустоти. Найчастіше такі силікати застосовують для необоротного поглинання іонів. Їх недолік – мала стійкість у кислому середовищі. Високою селективністю володіють іоніти на основі гідратованих оксидів чи гідроксидів деяких елементів IV−VI груп періодичної системи Д.І. Мендєлєєва, наприклад $SnO_2 \cdot nH_2O$ селективно сорбує Li^+ і F^-, $Sb_2O_5\ nH_2O$ – іони Na^+.

Мінерально-органічні іоніти складаються з органічного іоніту на мінеральному носії з неорганічного іоніту. У такому разі додаються корисні властивості обох видів іонітів. В органічних іонітах як матрицю застосовують фенолформальдегід, нафталіно-формальдегід, полістирол, вінілпіридин, епоксиполіамін, поліакрил й поліметакрил.

Полімерною основою для найбільш поширених сильнокислотних катіонітів і сильноосновних аніонітів є співполімер стиролу та дивінілбензолу, де дивінілбензол відіграє роль зшивки ланцюгів лінійного стиролу (гелева структура іонітів). Відносний уміст дивініл бензолу (ступінь прошивки) − одна з важливих характеристик іонітів. Вибір оптимального ступеня зшивки полімерної матриці визначається двома факторами. Збільшення вмісту дивініл бензолу приводить до зменшення набухання і, відповідно, до зменшення коливань об'єму сорбенту при вимірюванні складу розчинів, що є позитивним фактором. З іншого боку, підвищення жорсткості каркасу іоніту спричиняє зниження коефіцієнтів дифузії і, як наслідок, зниження швидкості встановлення іонообміну. Можливість об'ємної іонообмін-

ної сорбції макромолекул з'являється в результаті надання матриці пористої структури. Це досягається введенням у процесі синтезу спеціальних пороутворювачів – аліфатичних вуглеводів. Зміна умов синтезу дає змогу отримати іоніти з різним розміром пор і загальною пористістю. Створення іонітів на основі макропористих співполімерів стиролу та дивініл бензолу суттєво розширило межі застосування іонообмінних методів розділення, у той самий час не витісняючи іоніти звичайної гелевої структури, унаслідок притаманної їм вищої обмінної ємності та нижчої собівартості.

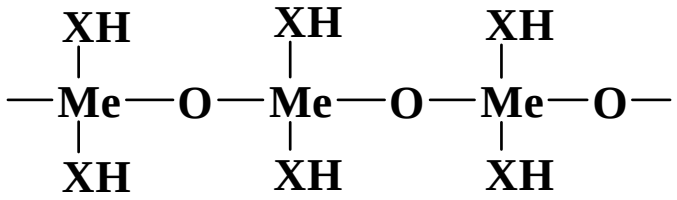
5.2.12.2. Шляхи підвищення селективності розділення іонів за допомогою органічних іонітів

Селективність сорбції залежить від умов сорбції: pH розчину, концентрації і стану сполуки в розчині, сольового фону, присутності комплексоутворюючих речовин. Закріплення на полімерній матриці будь-яким способом груп атомів чи молекул органічних реагентів, властивості яких відомі, дає змогу отримати сорбенти, які володіють підвищеною селективністю. Хелатоутворюючі органічні реагенти взагалі не обов'язково закріплювати на сорбентах хімічним шляхом. Їх можна закріпити на поверхні іонообмінника у вигляді шару протиіонів або механічно стиснути комплексоутворюючий реагент із інертною матрицею.

Покращення ефективності розділення і концентрування може бути проведено через добавляння в досліджуваний розчин комплексоутворюючих речовин. Наприклад, мікрокількості Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb при аналізі металічного аргентуму та нітрату талію можна відділити у вигляді стійких комплексів із ксиленовим оранжевим сорбцією активним вугіллям, розміщеним у вигляді шару на фільтрі.

5.2.13. Неорганічні іонообмінники та їх основні типи

Іонообмінні властивості проявляють багато малорозчинних неорганічних сполук природного й синтетичного походження: оксиди, гідроксиди, солі мінеральних кислот, оксигенвмісні кислоти, гетерополікислоти та їх солі, алюмосилікати, сульфіди, ціаноферати. Селективні неорганічні іоніти відрізняються від органічних тим, що носієм іоногенних груп у них є неорганічний скелет.



Деякі з неорганічних іонітів природного походження, та більшість – штучного. Серед вивчених неорганічних іонообмінників переважають катіоніти. Аніонітів зовсім небагато, зокрема апатит $3Ca_3(PO_4)_2CaClF$, меркарбід $[C_6Hg_6O_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$, гідроксид цирконію $[ZnCr(OH)_6]Cl \cdot 2H_2O$. Це зумовлено великим розміром аніонів, упаковка яких визначає структуру кристалічної решітки неорганічних кристалів. Є також багато амфотерних іонітів, які, залежно від кислотності середовища та від умов синтезу, володіють або катіоно- або аніонообмінними властивостями.

Неорганічні іонообмінники поділяють на:

1. Іонообмінники з кристалічною будовою. До них належать:
   - аюмосилікати з двовимірною шаруватою структурою (глини, шаруваті цеоліти) і тривимірною сітчастою структурою (цеоліти);
   - несилікатні сполуки (солі гетерополікислот).
2. Іонообмінники з неявною кристалічною будовою, аморфні речовини.
   - гідроксиди багатовалентних металів;
   - кислі солі багатовалентних металів і багато основних кислот.

Неорганічні іонообмінники класифікують на чотири основні типи:

І тип: оксигідратні іонообмінними. Переважну більшість мінеральних і синтетичних іонообмінників належать до першого типу. Оксигідратні сорбенти відповідають загальній формулі

$$(OH)_xM_yE_zO_{p-x} \cdot nH_2O,$$

де M і E – елементи III−VI груп періодичної системи. За значень *z*, починаючи від 0 цій формулі, відповідають прості та змішані оксиди, гідроксиди, оксигенвмісні кислоти й гетерополікислоти та їх солі. Як іонообмінники вони частіше проявляють здатність до обміну іонів водню на іони металу. До іонообмінників цього типу, які часто застосовують, належать фосфомолібдат амонію, сурм'яну та олов'яно-кремнієву кислоти, гідратовані диоксиди цирконію, титану, стануму.

ІІ тип: сульфідні іонообмінники. Сульфідні сорбенти відповідають загальній формулі $M_xE_yS_z$ і представляють собою індивідуальні або змішані сульфіди. Експериментально доведено, що на поверхні

сульфідів спостерігається підвищена концентрація H_2S та іонів HS^-. Сорбція проходить із заміщенням М чи Е на іони інших халькофільних елементів. Сульфідні сорбенти проявляють вибірковість до *d*-елементів, які здатні утворювати малорозчинні сульфіди. Практично можуть використовуватись тільки як колектори при концентруванні.

III тип: ціанофератні іонообмінними. Ціанофератні сорбенти $ME_y[Fe(CN)_6]_z$, де *M* – зазвичай однозарядний іон, а *E* – двозарядний, які проявляють обмінні властивості за рахунок здатності до заміщення однозарядного іона М. Найбільш широке застосування зі сорбентів цього типу знайшли змішаний ціаноферат К і Со, який проявляє вибіркову селективність до іонів Cs, і дає змогу проводити його концентрування з морської води. Можливості аналітичного застосування обмежені через необоротність сорбції.

IV тип: сорбенти на основі гетерополярних солей. Сорбенти на основі гетерополярних солей $BaSO_4$, LaF_3 здатні до обміну металів й утримуванню іонів у дефектах структури кристалів.

До цього переліку можна додати металосорбени.

Найбільш важливі представники природних неорганічних іонообмінників − цеоліти. До них належать такі мінерали, як шабазит $(CaNa_2)(Si_2AlO_6)_2 \cdot 6H_2O$, стильбіт $(Na,Ca)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$, натроліт $Na_2[Al_2Si_30_{10}] \cdot 2H_2O$. Цеоліти мають зазвичай тривимірну «каркасну» структуру й містять до 50 % від загального об’єму кристалу пустот і каналів.

Через обмеженість розмірів на цеолітах здатні до обміну лише відносно невеликі іони, наприклад іони лужних, лужноземельних металів, іони ніколу, кобальту, цинку. Обмінна ємність у найпоширенішого в природі цеоліту – клиноптинолу − становить 2,2 мг-екв./г. Часто на цеолітах спостерігається неповний обмін іонів унаслідок недоступності певних центрів іонного обміну для певних іонів. У таких випадках ємність сильно залежить від температури.

Цеоліти – типові мікропористі сорбенти, краще сорбують полярні речовини. Тому їх застосовують як чудові осушувачі газів і рідин. Цеоліти успішно застосовують у складі мийних засобів, в атомній промисловості як поглинач ^{137}Cs, у процесах розділення іонів.

У глинистих мінералах частіше всього трапляється шарувата решітка, яка складається із силіційоксигенових тетраедрів й алюмооксигенових октаедрів, накладених один на одного та утворюючих елементарний пакет. Кристали глинистого мінералу складаються з

десятків і сотень таких елементарних пакетів, зібраних у стопки й утримуваних разом Ван-дер-Ваальсовими силами міжмолекулярного притягання та частково водневими зв'язками. Розрізняють мінерали типу 1:1 (в елементарному пакеті міститься 1 октаедричний та 1 тетраедричний шар) і 2:1 (містить 2 тетраедричних шари). У решітках мінералів типу 1:1 ізоморфного заміщення практично нема, тому їх негативний заряд невеликий і зумовлений дисоціацією функціональних груп ≡SiOH, =AlOH, що утворюють на краях, кутах і місцях злому пакетів. Елементарні пакети 2:1 заряджені негативно в результаті часткового ізоморфного заміщення в тетраедричному шарі чотиризарядного силіцію на тризарядний алюміній.

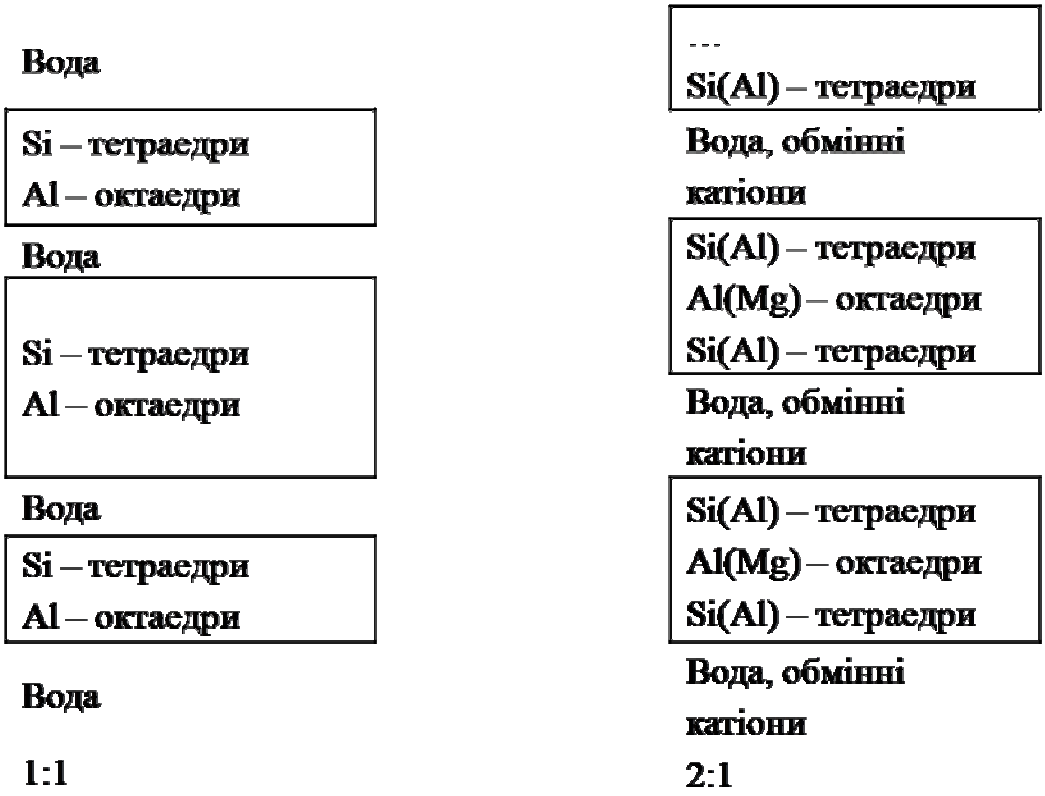


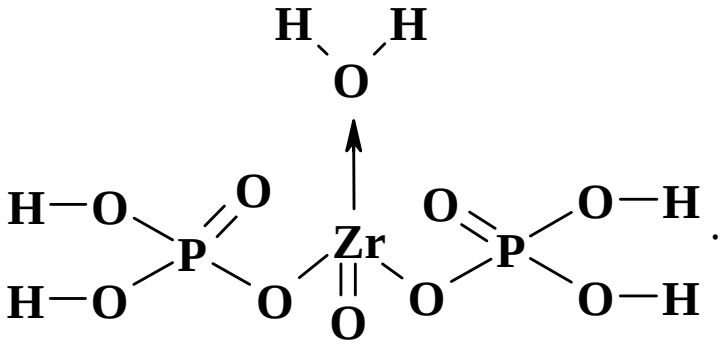
Схема будови набухлих слоїстих кристалів глинистих мінералів типу 1:1 і 2:1

Кристали мінералів досить дрібні й є колоїдними частинками. Унаслідок високої дисперсності мінерали мають велику поверхню і є хорошими сорбентами й наповнювачами. Обмінна ємність різна й коливається від 10 (каолініт) до 100−140 мг·екв/100 г (монтморилоніт, вермікуліт). Усі глинисті мінерали проявляють високу селективність до K^+, NH^{4+}, Rb^+, Cs^+. Оскільки дрібнокристалічність утруднює використання таких іонітів, їх часто зв'язують із допомогою певних речовин. Так отримують гранули, папери, волокнисті матеріали й навіть зерна сорбентів звичайних органічних смол.

Синтетичні неорганічні іонообмінники отримують на основі алюмосилікатів – пермутитів − із загальною формулою

$$Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mNa_2O \cdot pH_2O.$$

Під час визначення слідів елементів часто використовують іонообмінну целюлозу та синтетичні неорганічні іонообмінники на основі чистих сполук. Синтезований клас неорганічних іонообмінників на основі фосфатів цирконію та титану, які мають таку структуру:



Залежно від умов отримання цирконілфосфатний іонообмінник може мати полімерну аморфну структуру або кубічну кристалічну решітку. Такі іонообмінники володіють високою селективністю до ряду іонів, таких як ураніл-іони UO_2^{2+}, і дають змогу відділити його від продуктів поділу урану (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce, Pu^{4+} і т. д.).

На сьогодні більшість синтезованих іонітів використовують в аналітичній і препаративній хімії, щоб полегшити розділення відносно невеликих кількостей елементів, які важко розділити, або для отримання чистих речовин і препаратів.

5.2.14. Комплексоутворюючі сорбенти

Чітка межа між органічними іонообмінниками та комплексоутворюючими сорбентами відсутня. Схильність до утворення донорно-акцепторних зв’язків проявляється вже в середньокислотних і середньоосновних аніонообмінниках. Навіть функціональні групи сильноосновних аніонітів можуть утворювати координаційні зв’язки із сорбованими ацидокомплексами. Здатність до комплексоутворення посилюється при переході до слабкоосновних, слабкокислотних й, особливо, поліфункціональних іонітів із різними комбінаціями кислотних та основних груп: =NH, ≡N, =CO, −COOH, ≡C−OH, $-PO(OH)_2$. Такі іоніти мають ознаки хелатоутворюючих сполук: наявність кислотних і основних груп.

Комплексоутворюючі сорбенти – зшиті полімери тривимірної структури, які володіють комплексоутворюючими чи одночасно комплексоутворюючими та іонобмінними властивостями. Закріплення тим чи тим способом на полімерній матриці групи атомів чи молекул органічних реагентів, властивості яких добре відомі, дає змогу отримувати сорбенти, що володіють підвищеною селективністю.

Як полімерні матриці для синтезу сорбентів використовують різні сполуки: полімери лінійної й просторової будови, отримані поліконденсацією та полімеризацією, природні органічні полімери, наприклад целюлозу та синтетичні волокна. Одночасно з традиційними для органічних іонітів полімерними матрицями використовують силікагелі, що забезпечують постійність геометричних розмірів гранул сорбенту.

Селективність комплексоутворюючих сорбентів визначається переважно природою комплексоутворюючих груп, які вони містять. Крім того, селективність сорбції залежить від умов сорбції: pH розчину, концентрації та стану сполуки у розчині, присутності комплексоутворюючих сполук і сольового фону.

Відомо багато хелатоутворюючих сорбентів, які можуть бути використані для вибіркового концентрування та розділення компонентів. Підбором сорбенту з визначеною хелатоутворюючою групою й умовами сорбції можна досягнути потрібного значення величини коефіцієнта розподілу.

Залежно від природи та структури матриці комплексоутворюючі сорбенти ділять на сорбенти з привитими групами на полімерній основі та неорганічній матриці, полімерні гетероланцюгові сорбенти, сорбенти з нековалентною модифікацією комплексоутворюючими реагентами.

На сьогодні отримані сорбенти, які повторюють комплексоутворюючі властивості всіх основних типів хелатоутворюючих екстрагентів.

Підвищити ефективність і селективність сорбції можна за допомогою використання комплексоутворювачів. Суть методу зводиться до переважної адсорбції комплексних іонів на поверхні вугілля, порівняно з простими. Комплексоутворювачі змінюють природу мікродомішок і переводять їх в більш сорбуючу форму. Оскільки величина адсорбції макрокомпонента (електроліту) значно менше адсорбції комплексу (неелектроліту), цей метод дає змогу проводити

тонке очищення речовин від мікродомішок із насичених по макрокомпоненту розчинів.

Ступінь й ефективність розділення при застосуванні комплексоутворювача визначають:

- константою нестійкої комплексу (найбільш сорбуючою здатністю володіють комплекси, які утворюють з іонами металів міцні важкорозчинні сполуки);
- природою та будовою ліганду;
- зарядом комплексу.

Як комплексоутворювачі використовують α-нітрозо-β-нафтол, диметилгліоксим, 8-оксихинолін, дитизон, купферон, фосфорорганічні ефіри, діетилдитіокарбамінат натрію.

5.2.15. Переваги й недоліки органічних та неорганічних іонообмінників

Органічні іоніти володіють високою обмінною ємністю і стабільністю в роботі. Синтетичні смоли володіють цілим рядом підвищених фізичних властивостей, які можна задавати під час розроблення схеми їх синтезу.

Іонообмінні смоли мають хороші кінетичні характеристики в поєднанні з хорошими фільтраційними властивостями, високу хімічну стійкість в агресивних умовах, задовільну механічну стійкість, універсальність дії. За окремими показниками смоли поступаються деяким іншим іонообмінникам: цирконієвим іонітам – за радіаційною і термічною стійкістю, а також за селективністю щодо лужних і лужноземельних металів; іонообмінним целюлозам – за проникністю для макромолекул і м’якості умов сорбції і десорбції; поверхнево-шаровим іонообмінникам – за придатністю для ВЕРХ.

Неорганічні іоніти мають більшу стійкість до дії високих температур та іонізованого випромінювання. За допомогою неорганічних іонітів, зокрема цеолітів, є можливість виділяти іони, які часто виділити іншими методами дуже складно. Цеоліти використовують для видалення розчиненого феруму, марганцю і твердості. Проте загальна мінералізація проби повинна складати не менше 80 мг/мл, оскільки відбувається руйнування алюмосилікатного каркасу цеоліту. Така ж ситуація й з pH проби, вона повинна становити не менше 6.

5.2.16. Підготовка іонообмінників до роботи

Перед використанням іонітів:

- їх розділяють на фракції через просіювання через сито з певними отворами. Для аналітичних цілей застосовують іонообмінники з розміром зерен 0,2−0,5 мм;
- очищають від домішок. Товарні іонообмінники зазвичай містять домішки металів Fe^{3+}, Cu^{2+} Ca^{2+}, а також низькомолекулярні та розчинні продукти;
- переводять у необхідну іонну форму, застосовуючи для цього розчини відповідних реагентів (розчин НС1 для перекладу катіонообмінника в H^+-форму, розчин лугу для переведення аніонообмінника в ОН-форму, розчин хлоридів або інших розчинних солей для отримання відповідних сольових форм (Na^+-форма, Cl^--форма і т. д.) і воду, яка не містить домішок. Іонообмінник буде заряджений в ту або ту форму, якщо концентрації реагенту на вході в колонку з іонообмінником і в елюаті рівні.

Регенерацію іонообмінників найчастіше проводять хімічним методом, який полягає в обробці іонообмінника реагентами, що містять витісняючий іон. Катіонообмінники регенерують соляною кислотою, а також розбавленими розчинами нітратної і сульфатної кислот:

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

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

Аніонообмінники можна регенерувати розчином гідроксиду натрію. Швидкість регенерації підвищується в разі нагрівання розчину, що регенерує.

5.3. Способи іммобілізації реагентів на твердій матриці

Процес введення реагентів у фазу сорбенту (на поверхню, в об’єм) називається іммобілізацією. Направлена зміна хіміко-аналітичних властивостей сорбенту за рахунок іммобілізації реагентів має назву модифікування (або модифікація) сорбенту.

Для закріплення аналітичного реагенту на сорбенті використовують два основних прийоми:

- синтетичний спосіб – за рахунок ковалентного щеплення реагенту модифікатора на поверхні сорбенту (хімічна іммобілізація);
- фізична (нековалентна) іммобілізація, яка включає імпрегнування (просочення) матриці розчином модифікатора та закріплення реагенту на поверхні носія за рахунок адсорбції, дисперсійної, електростатичної, диполь-дипольної взаємодії, а також утворення водневого зв'язку за участю функціональних груп сорбенту.

5.3.1. Фізична іммобілізація

Сорбція може здійснюватись і в статичних, і в динамічних умовах. У першому випадку зразок сорбенту перемішують у розчині реагенту з подальшим висушуванням носія, у другому – розчин реагенту пропускають під тиском через сорбент. Процес може бути й багатостадійним, що пов'язано або з іммобілізацією другого реагенту, або з потребою створення захисного шару. Багатостадійне просочування сорбенту використовують також і за потреби синтезу на ньому аналітичного хромогенного реагенту.

Слабка фіксація адсорбційно закріплених водорозчинних реагентів на поверхні носія може призводити до їх часткового змивання при контакті з розчином. Такі сорбенти мало придатні для роботи в динамічних умовах. Це є основним недоліком фізичної іммобілізації реагентів.

Малорозчинні у воді реагенти переважають, тому що з ними утворюються більш стабільні при зберіганні тест-форми та вони мало вимиваються з тест-матриці при контакті з досліджуваною рідиною.

Для модифікації властивостей іммобілізованих органічних реагентів можуть бути використані поверхнево-активні речовини різного типу. При цьому вони можуть утворювати іонні асоціати, які є більш чутливими і, у деяких випадках, більш вибірковими реагентами.

Фізична іммобілізація на папері. Целюлоза сорбує сполуки різноманітної природи – гідрофобні та гідрофільні. Це пов'язано з наявністю високорозвинутої сітки субмікрокристалічних капілярів, мікро- та макропор, а також високим ступенем декристалізації целюлози, що свідчить про послаблення міжмолекулярної взаємодії по всій структурі волокна. Вода, проникаючи в структуру волокна, руйнує водневий зв'язок між молекулами целюлози, що призводить до збільшення числа активних гідроксогруп, здатних до утворення

водневого зв'язку зі сполуками, що містять оксиген, нітроген і сульфур. Потім неполярні й полярні молекули речовин поступово витискають воду та заповнюють увесь внутрішній простір між ланцюгами, забезпечуючи таким чином достатньо міцне закріплення сполук на поверхні целюлози.

Реагентні індикаторні папери отримують просоченням фільтрувального паперу сумішшю реагенту з буферними розчинами, маскувальними агентами, закріплювачами, змочувателями. Той самий реагент можна використовувати для визначення різних аналітів у сполученні з різними маскувальними агентами.

Іноді перед іммобілізацією реагентів папір змочують у воді й підсушують. Такий прийом призводить до повнішого витіснення води із субмікроскопічних капілярів целюлози й до розпушення волокон. Потім папір обробляють розчинами реагентів, наприклад розчином диметилгліоксиму, для подальшого визначення ніколу, розчином дитізону для визначення аргентуму, кадмію, гідраргіруму, плюмбуму, цинку.

Фізична іммобілізація на пінополіуретанах. У сорбційно-фотометричних і тестових методах частіше використовують пінополіуретани на основі простих етерів. З листа полімеру вирізають або вибивають кубики, циліндри, циліндричні диски, таблетки. Для очищення від домішок пінополіуретан витримують упродовж години в розчині HCl або H_2SO_4, потім послідовно промивають водою до pH 5−6 й ацетоном, після чого висушують до повітряно-сухого стану. Зберігають у темному зачиненому місці.

Для іммобілізації реагентів на ППУ звичайно використовують фізичний спосіб, оскільки хімічне закріплення, яке здійснюється при синтезі ППУ, – процес дуже трудомісткий. Сорбцію реагентів здійснюють у статичних умовах, для цього струшують або перемішують визначену кількість кубиків чи таблеток ППУ в розчині реагенту.

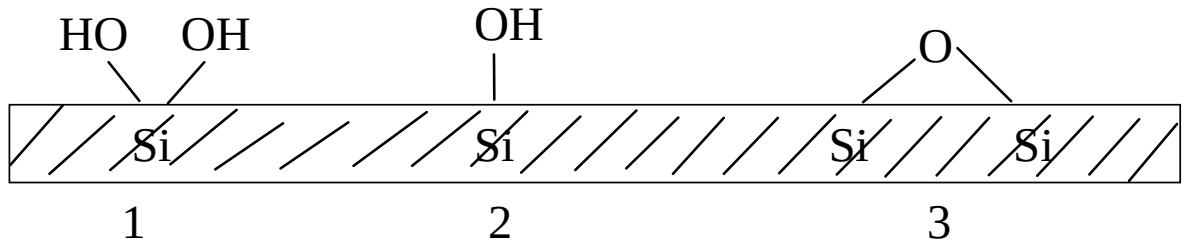
Іноді перед іммобілізацією реагентів (наприклад дифенілкарбазиду, диметилгліоксиму) для гідрофобізації поверхні пінополіуретану проводять попереднє пластифікування сорбенту три-н-октиламіном, що покращує утримання і рівномірний розподіл реагентів у фазі сорбенту.

Фізична іммобілізація в желатиновій плівці. Желатин як мікропориста речовина володіє досить розвиненою поверхнею, завдяки чому під час контакту з водним розчином у його масив проникає і

розчинник, і розчинені хімічні реагенти. Вода, проникаючи в желатиновий масив, викликає його ізотропне набрякання.

При виборі умов іммобілізації реагентів у желатинову плівку (особливо органічних сполук) потрібно враховувати їх заряд і гідрофобність. Зарядна сітка желатинового гелю повніше зв'язує протилежно заряджені форми реагентів. Наприклад, при pH 1 в безбарвну плівку вилучається з розчину аніонна форма індикатору бромкрезолового зеленого, який забарвлює плівку в жовтий колір, а при pH 7 – катіонна форма індикатору нейтрального червоного, що забарвлює плівку в червоний колір.

Фізична іммобілізація на кремнеземах. На поверхні немодифікованого кремнезему встановлено наявність як мінімум трьох типів груп: силанольних, силандіольних, силоксанових. Виходячи з загальноприйнятої моделі адсорбції на поверхні кремнезему – моделі водневого зв'язування, силоксанові групи не беруть участі в процесах адсорбції, силандіольні групи – малоактивні, найбільш хімічно активні силанольні групи.



Основні типи груп на поверхні кремнеземів: силандіольні (1), силанольні (2), силоксанові (3)

Імпрегнування, або просочення кремнеземної матриці, здійснюють переважно концентрованим розчином реагенту в леткому розчиннику з подальшим видаленням розчинника у вакуумі за умов кімнатної або вищої температури. Модифікацію здійснюють у статичному та в динамічному режимах.

Для підвищення стійкості до вимивання реагентів, які сорбують на кремнеземі, використовують силікагелі з попередньо адсорбованими на їх поверхні високомолекулярними четвертинними амонієвими сполуками, наприклад хлорид тринонілоктадециламмонію. Такі сорбенти володіють аніонообмінними властивостями. Хлорид-іони можуть вступати в реакцію обміну, наприклад з аніонним барвником метиловим оранжевим. При цьому утворюється порошок червоного кольору.

Як один із засобів фізичної іммобілізації може бути метод золь-гель-синтезу, який є універсальним способом отримання модифікованих кремнеземів. Порівняно з матеріалами, отриманими за допомогою адсорбції з водних розчинів, золь-гель-метод дає змогу отримувати матеріали з вищою гідролітичною стійкістю. Це вдається внаслідок унікальних можливостей регулювання розміру пор матеріалу, змінюючи умови синтезу. Реагенти, які іммобілізують, залежно від розчинності вводять у суміш у вигляді водного або етанольного розчину або у вигляді седиментаційно стійкої етанольної суспензії (отриманої під впливом ультразвуку).

Модифіковані ксерогелі були використані для численних тест-визначень органічних і неорганічних сполук як порошки або наповнювачі індикаторних трубок при аналізі вод та інших рідин.

5.3.2. Хімічна іммобілізація

При іммобілізації реагентів за рахунок ковалентного зв'язування як носії частіше використовують папір і силікагелі. Основна перевага модифікованих сорбентів, створених через ковалентне щеплення реагентів, − хімічна й механічна стійкість. Такі сорбенти можна використовувати багаторазово після руйнування продукту реакції, що утворюється при визначенні промиванням кислотою або водою. Однак багатостадійність і складність синтезу, токсичність реагентів, невелика їх доступність і, відповідно, висока собівартість обмежує застосування таких систем.

Хімічна іммобілізація на папері. При створенні реагентних індикаторних паперів із заданими властивостями обирають реагенти, молекули яких мають певні замісники, структуру, розмір, конфігурацію, дентатність, полярність і стехіометрію взаємодії. На схемі наведено приклад хімічної іммобілізації кислотно-основного індикатору на епоксидованому папері.

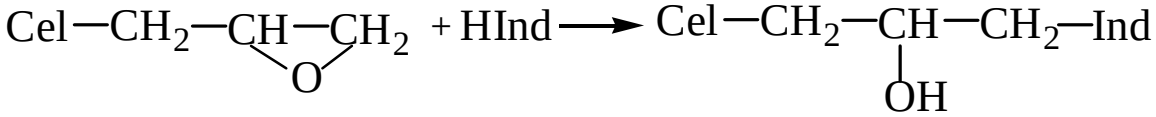


Схема закріплення кислотно-основного індикатору на епоксидованому папері

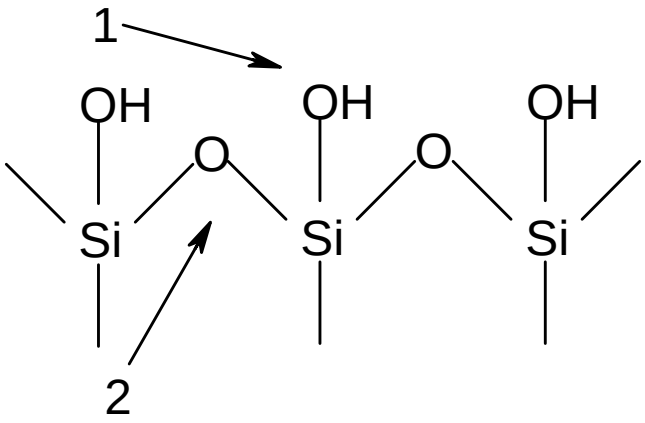
При хімічному закріпленні індикатору на папері точність оцінки pH підвищується. Тести для визначення pH добре зарекомендували

себе при аналізі природних і стічних вод, технологічних розчинів і біологічних рідин.

Епоксидований хроматографічний папір використовують для іммобілізації формазанів і гідразинів із різноманітними групами. Відзначено, що при хімічній іммобілізації формазанів фактор вибірковості підвищується у 2 рази порівняно з фізичною сорбцією, підвищується можливість утворення комплексів складу 1:1. Це пояснюють тим, що внутрішні порожнини реагенту стають доступними малій кількості іонів.

Хімічна іммобілізація на кремнеземах. Синтез ковалентно модифікованих кремнеземів досить складний і трудомісткий. Він уключає обробку носія сполуками, що містять фрагменти, здатні до реакцій конденсації з поверхневими силанольними групами.

Реакції хімічного модифікування кремнезему відбуваються через прививки до його поверхні органічних сполук різної природи. При прививці достатньо густого шару таких сполук поверхня кремнезему екранується. Реакції хімічного модифікування можуть бути проведені і за силанольними, і за силоксановими групами. При цьому з поверхнею кремнезему хімічно зв'язуються як вуглеводневі групи -R, де R – це алкіл-, алкеніл-, арил-, алкіларильні та інші групи.



Поверхня силікагелю: 1– силанольна та 2– силоксанова групи

Для приєднання модифікованих груп безпосередньо до атомів силіцію поверхні кремнезему проводять попереднє хлорування цієї поверхні, оскільки зв'язок Si–Cl слабший, ніж зв'язок Si–O. Для хлорування поверхонь використовують такі реагенти, як $SOCl_2$, S_2Cl_2, $COCl_2$, CH_3COCl. Наприклад, при використанні тіонілхлориду відбувається така реакція:

$$\equiv Si - OH + SOCl_2 \rightarrow \equiv Si - Cl + SO_2 + HCl\,.$$

Для повного проходження цієї ендотермічної реакції її проводять без води за температури, яка вища за температуру кипіння $SOCl_2$. Після хлорування органічні групи R можуть бути приєднані за реакцією Гріньяра:

$$\equiv Si-Cl+MeR\rightarrow\equiv Si-R+MeCl.$$

Аміногрупи безпосередньо зв'язуються з поверхневими атомами силіцію, діючи на попередньо хлоровану поверхню аміаком і солями амонію за досить високих температур:

$$\equiv Si-Cl+NH_3\rightarrow\equiv Si-NH_2+HCl,$$

$$\equiv Si-Cl+NH_4Cl\rightarrow\equiv Si-NH_2+2HCl.$$

Органічні групи −R можна приєднати до поверхні кремнезему через містки:

$$\equiv Si-NH-R, \qquad \equiv Si-O-R, \qquad \equiv Si-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-R-.$$

Поверхневі сполуки типу ≡Si−NH−R отримують дією амінів $H_2N(CH_2)_nX$ (де $n = 1, 2, 3, \ldots$, а X – CH_3, NH_2 або COOH) на хлоровану поверхню за 60−100 °С:

$$\equiv Si-Cl+NH_2(CH_2)nX\rightarrow\equiv Si-NH(CH_2)nX+HCl.$$

Ефіри кремнієвої кислоти типу ≡Si−O−R утворюються при реакції спиртів і з силанольними групами:

$$\equiv Si-O-H+HO-R\rightarrow\equiv Si-O-R+H_2O$$

і з силоксановими групами поверхні

$$\equiv Si-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-+R\rightarrow\equiv Si-OH+\equiv Si-OR.$$

Метилування гідроксильних груп поверхні кремнезему можливе при взаємодії поверхневих силанольних груп із метанолом або діазометаном:

$$\equiv Si-OH+CH_3OH\rightarrow\equiv SiOCH_3+H_2O,$$

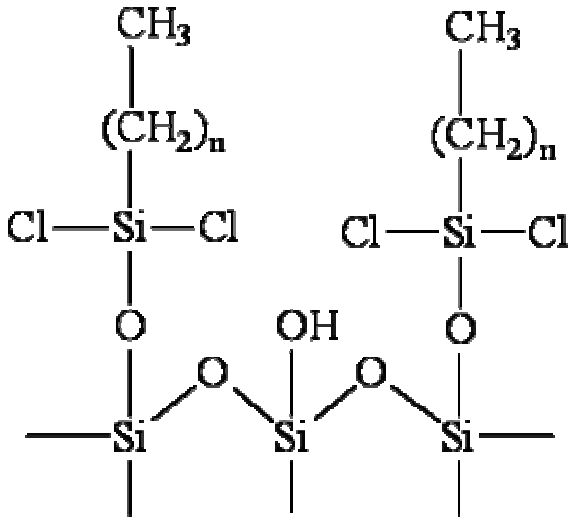
$$\equiv Si-OH+CH_2N_2\rightarrow\equiv SiOCH_3+N_2.$$

Утворення ефірного зв'язку можливе при реакції силанольних груп з ацетангідридом і бензоїлхлоридом. Поверхневі сполуки типу ≡Si−O−Si−R отримують реакцією силанольних груп із заміщеними силанами $X_{4-n}SiR_n$, де X – Cl, Br, I, OCH_3, OC_2H_5; $n < 3$, R–CH_3, C_2H_5, $CH{=}CH_2$, C_6H_5:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + X-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OR \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-R + HX\ .$$

Реакції цього типу з монохлордиметилалкілсиланам, трихлоралкілсиланами й дихлордифенілсиланами отримали широке використання. Модифіковані поверхні кремнезему хлорсиланами, які складаються з довгих алкільних груп, алкенільні й арильні або дві-три арильні групи, проводиться в таких розчинниках, як толуен, який має домішки електронодонорних каталізаторів, наприклад триетиламіну. Так, н-алкілтрихлорсилани $CH_3(CH_2)_nSiCl_3$, де n = 7, 10, 12, 14, 17, 20, і арилалкілтрихлорсилани $C_6H_5(CH_2)_nSiCl_3$, де n = 0, 2, 4, 6, реагують із силанольними групами поверхні кремнезему за схемою:

$$\equiv Si-OH + CH_3(CH_2)_nSiCl_3 \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-(CH_2)_n-CH_3 + HCl\ .$$



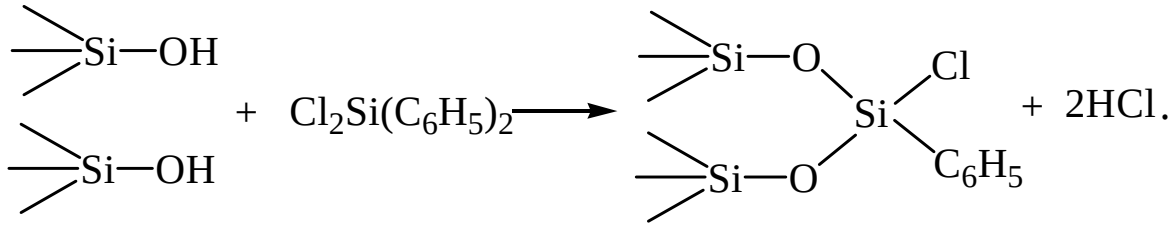
У результаті поверхня кремнезену має вигляд (справа). Поверхнева концентрація привитих н-алкільних груп, починаючи від н-бутильних до н-октадецильних, зазвичай зменшується. Це пов’язано з тим, що за великих значень n алкільні зв’язки набувають конформаційних перетворень, у результаті яких вони вигинаються і переплітаються. Більшою мірою це відбувається при дії на модифіковану поверхню полярних рідин (водних розчинів). Щоб запобігти цьому, для модифікування поверхні використовують фенілхлорсилани, які складаються із жорстких фенольних груп, а саме фенілтрихлорсилан, диметилдихлорсилан і трифенілхлорсилан, а також фенілметилхлорсилани. Реакція з дифенілдихлорсиланом проходить за схемою (за 200 °С):

$$\equiv Si-OH + (C_6H_5)_2SiCl_2 \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-C_6H_5 + HCl$$

з наступним гідролізом залишкового зв'язку Si–Cl:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-C_6H_5 + H_2O \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{OH}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-C_6H_5 + HCl\,.$$

На повністю гідроксильованій поверхні можлива реакція фенілтрихлорсилана з двома силанольними групами тоді, коли у випадку дифенілдихлорсилану і трифенілхлорсилану реакції проходять з однією силанольною групою:



Поверхня кремнезему може бути модифікована й іншими органохлорсиланами. Модифіковані таким чином силікагелі використовують у ВЕРХ. Для більшості випадків потрібно створити вищу концентрацію привитих до поверхні силікагелю модифікованих груп.

На адсорбційні властивості модифікованих силікагелей впливає конформаційна рухливість привитих груп. Значення рухливості зростає відповідно до більшення привитих вуглеводних ланцюгів. Так до поверхні силікагелю часто прививають конформаційно-рухливі октадецильні ланцюги й жорсткі фенольні групи. Найбільша кількість привитих груп на поверхні силікагелю отимується при її модифікуванні диметилхлорсиланом, а найменше – реагентом, який має дві фенільні групи (дифенілдихлорсиланом).

У шарі привитих вуглеводних ланцюгів у модифікованих таким способом силікагелей відбуваються конформаційні зміни. Ці зміни значні при контакті з рідинами й залежать від природи останніх, що важливо для ВЕРХ. Структура привитих довгих алкільних ланцюгів, на відміну від жорстких фенольних груп, залежить від полярності рідини. У неполярних середовищах ці ланцюги утворюють так звані «молекулярні щітки» (схема *а*). Але при збільшені полярності рідини конформаційні зміни довгих алкільних ланцюгів змінюють структуру

й товщину привитого шару таких ланцюгів (схема *b*). На відміну від цього привиті до поверхні жорсткі фенільні групи, забезпечують досить високий уміст вуглеводних атомів в модифікованому шарі. Тому залежно від природи сполучуваної рідини товщина модифікованого шару не змінюється (схема *c*).

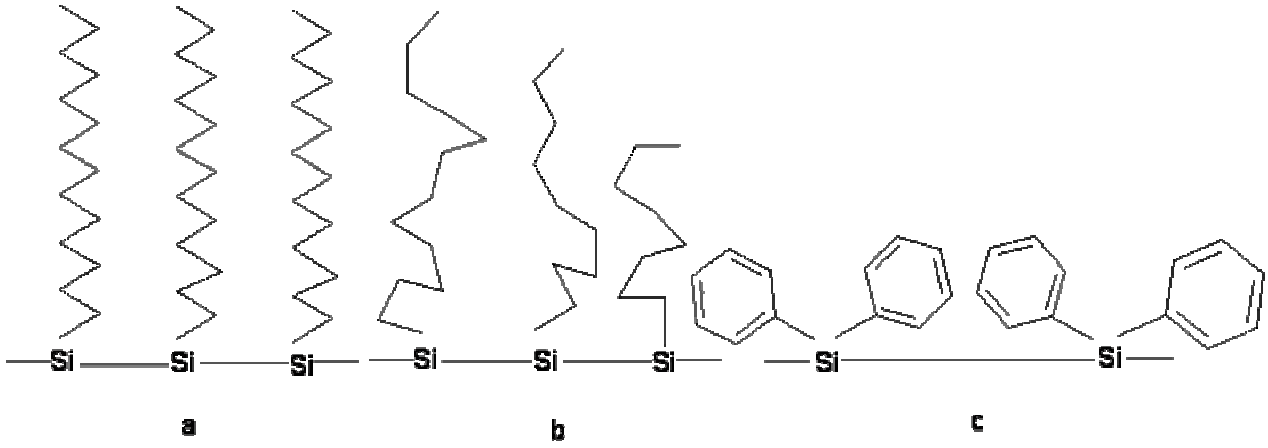


Схема розташування привитих до поверхні кремнезему н-алкільних і фенільних груп при контакті з різними рідинами: вуглеводнем (a), сумішю спирту і води (b), будь-яка із цих рідин (c)

Приклад схеми силанізування поверхні кремнезему в результаті взаємодії силанольних груп із тетраметилкремнієвою кислотою наведено на схемі.

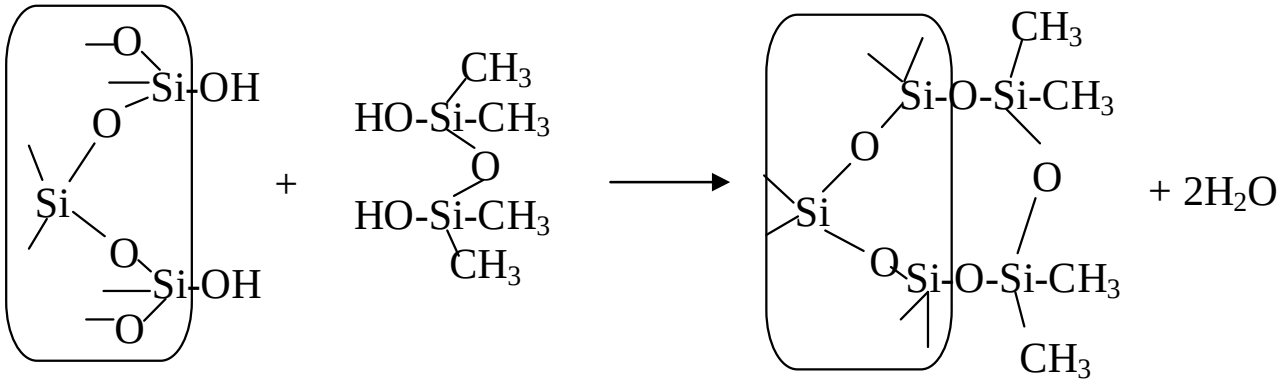
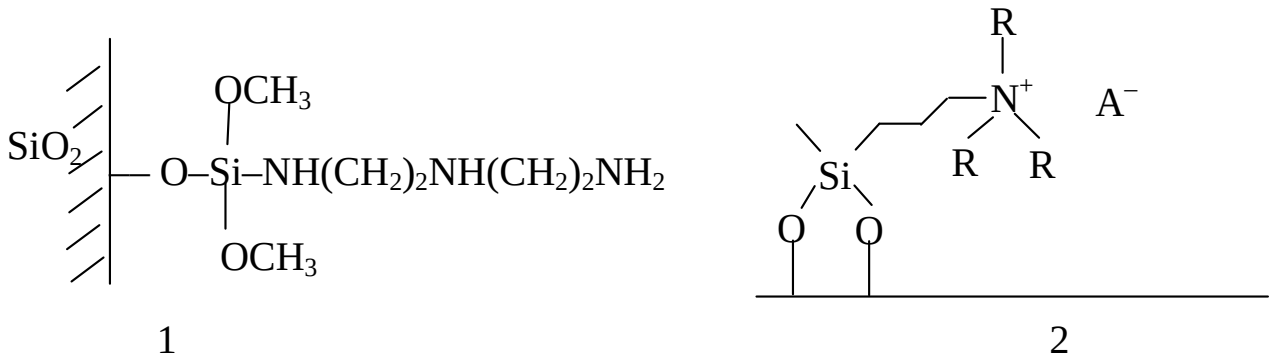


Схема силанізування поверхні кремнезему

Потім послідовно здійснюють декілька синтетичних стадій, у тому числі отримують реагент, що закріплюють, у формі, здатної до взаємодії з поверхнею кремнезему. Можна іммобілізувати тільки ті сполуки, хіміко-аналітичні функціональні групи яких (комплексоутворюючі та інші) зберігають стійкість на всіх стадіях синтезу.

На наступній схемі (див. нижче) представлено фрагменти поверхні кремнеземів із ковалентно прищепленими триетилентриаміном (1) та четвертинною амонієвою основою (2). Перший сорбент

може утворювати міцні комплекси з іонами Cu^{2+}, а другий сорбент проявляє аніонообмінні властивості.



1 2

Фрагменти поверхні хімічно модифікованих кремнеземів, які виявляють комплексоутворюючі (1) й аніонообмінні (2) властивості

Більшість хімічно-модифікованих кремнеземів хімічно та механічно стійка, на них швидко встановлюється рівновага навіть за умов малої концентрації речовин, які визначають ($\leq 10^{-5}$ М), не набрякають у воді та в органічних розчинниках.

За типом модифікатора хімічно-модифіковані кремнезени можна умовно розділити на дві групи:

- сорбенти модифіковані плярними групами; використовують у нормально-фазовій високоефективній рідинній хроматографії;
- алкіл- й арилсиланізовані собенти; використовують в обернено-фазовій високоефективній рідинній хроматографії.

5.4. Іонообмінні рівноваги

Існує значна відмінність між адсорбцією неелектролітів (а також слабких електролітів) і сильних електролітів. Поглинання слабких електролітів і неелектролітів полягає в розподілі їх між зовнішнім розчином та рідиною в порах іонообмінника і описується ізотермами Ленгмюра або Фрейндліха.

При розподілі має значення сітчатість матриці іонообмінника: великі молекули не можуть проникнути через вузькі пори й тому не поглинаються сильноситчастими іонообмінниками або сорбція їх дуже мала. Закономірності адсорбції сильних електролітів інші, оскільки при цьому діють електростатичні сили, які не відіграють ролі при адсорбції слабких електролітів і неелектролітів.

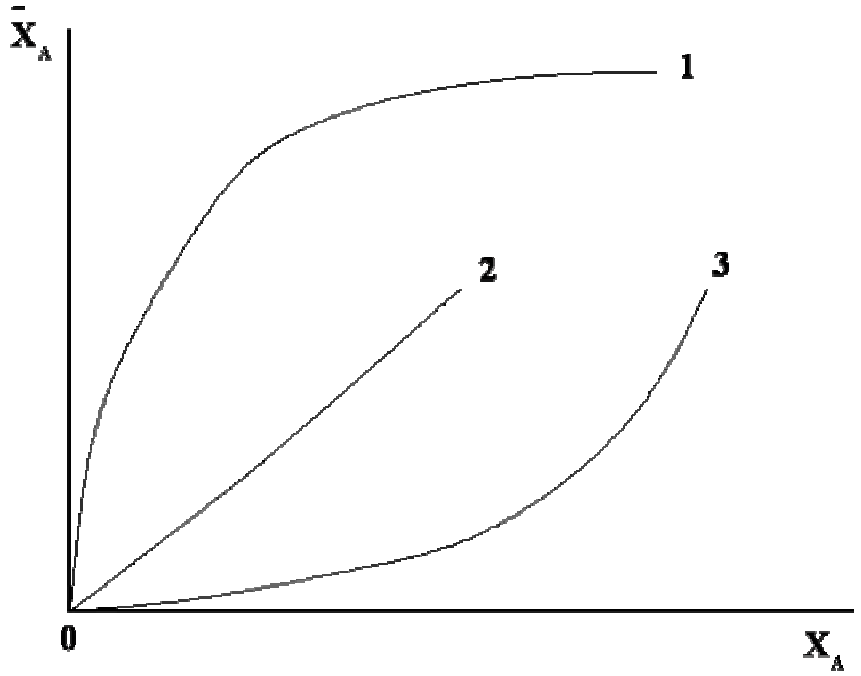


Рис. 36. **Ізотерми іонного обміну для систем із різними значеннями констант рівноваги: 1 – $K_{A/B} > 1$, 2 – $K_{A/B} = 1$, 3 – $K_{A/B} < 1$**

Якщо катіонообмінник, насичений протиіонами *A*, контактує з розбавленим розчином сильного електроліту *AY*, то концентрація катіонів *A* в іонообміннику буде більшою, ніж у розчині, а концентрація аніонів буде більшою в розчині, ніж в іонообміннику.

Тому катіони прагнуть дифундувати з фази сорбенту в розчин, а аніони – з розчину у фазу іонообмінника. У результаті цього процесу на межі розділу фаз виникає різниця потенціалів – потенціал Доннана. При рівновазі прагнення іонів до дифузії через градієнт концентрації, що виник, компенсується дією електричного поля. Різниця потенціалів частково або повністю витісняє електроліт з іонообмінника. Практично іонообмінник, який перебуває в рівновазі з розчином сильного електроліту, завжди містить невелику кількість катіонів, а також еквівалентну їм кількість протиіонів, яка надмірна порівняно з кількістю протиіонів, потрібних для нейтралізації заряду фіксованих іонів. Доннанівський потенціал тим вищий, чим більша різниця концентрацій в іонообміннику та в розчині; він росте зі зменшенням концентрації розчину та зі збільшенням концентрації фіксованих іонів. Значення доннанівського потенціалу обернено пропорційне заряду іона. Якщо іонообмінник насичений багатозарядним іоном, то вже невелика різниця потенціалів компенсує прагнення протівоіонів до дифузії в розчин. Отже, витісненню сильного електроліту з фази іонообмінника сприяють:

- мала концентрація зовнішнього розчину;
- висока ємність;
- великий ступінь поперечної зв'язаності іонообмінника.

Тільки сильна спорідненість іонообмінника до іона електроліту протидіє виключенню електроліту з фази іонообмінника. Рівновага іонного обміну залежить від:

- природи іоногенних груп високомолекулярного каркаса іонообмінника;
- властивостей розчину, тобто від pH середовища;
- природи іонів, що поглинулися;
- концентрації розчину.

Якщо іонообмінник, насичений протиіонами A, помістити в розчин електроліту BY, відбувається обмін іонів. У загальному вигляді іонообмінна реакція між однозарядними іонами й іонами з різними зарядами може бути представлена такими рівняннями:

$$R^-A^+ + B^+ \leftrightarrow R^-B^+ + A^+ \quad \text{та} \quad bR_a^-A^{a+} + aB^{b+} \leftrightarrow aR_b^-B^{b+} + bA^{a+}.$$

5.4.1. Термодинамічна константа рівноваги

Процес іонного обміну обернений і стехіометричний, якщо не ускладнюється побічними реакціями в обох фазах (гідроліз, полімерізація та ін.), і протікає до встановлення стану рівноваги. Іонний обмін описується термодинамічною константою рівноваги:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{B/A}, \tag{150}$$

де ΔG^o – зміна стандартної вільної енергії при повному переводі 1 моль іонообмінника з A-форми у B-форму.

Тому відповідно до закону дії мас для іонообмінних реакцій можна записати термодинамічні константи рівноваги:

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{\overline{B^+}} \cdot a_{A^+}}{a_{\overline{A^+}} \cdot a_{B^+}} \tag{151}$$

$$K_{B/A}^T = \frac{(a_{\overline{B^{b+}}})^a \cdot (a_{A^{a+}})^b}{(a_{\overline{A^{a+}}})^b \cdot (a_{B^{b+}})^a}, \tag{152}$$

де $a_{\overline{A^+}}$, $a_{\overline{B^+}}$, $a_{\overline{A^{a+}}}$, $a_{\overline{B^{b+}}}$ – активності іонів A^+, B^+, A^{a+}, B^{b+} в іонообміннику (рискою позначені іони, що перебувають у фазі іоно-

обмінника; без риски іони, які містяться в розчині при рівновазі; a і b – заряди іонів).

При введенні коефіцієнтів активності у вираз константи рівноваги $K^T_{B/A}$ враховується поправка, зумовлена взаємодією іонів у розчині. Тоді вираз термодинамічної константи рівноваги має такий вигляд:

$$K^T_{B/A} = \frac{[\overline{B^+}]\cdot[A^+]}{[\overline{A^+}]\cdot[B^+]} \cdot \frac{f_{\overline{B^+}} \cdot f_{A^+}}{f_{\overline{A^+}} \cdot f_{B^+}}, \qquad (153)$$

де $[\overline{A^+}],[\overline{B^+}],[A^+],[B^+]$ – аналітичні концентрації індивідуальних компонентів; f_{A^+}, f_{B^+} – коефіцієнти активності.

5.4.2. Концентраційна константа рівноваги

Якщо працюють із малими концентраціями, зазвичай використовують концентраційну константу рівноваги (тобто коефіцієнти активності не враховують):

$$K_{B/A} = \frac{[\overline{B^+}]\cdot[A^+]}{[\overline{A^+}]\cdot[B^+]} \qquad \text{або} \quad K_{B/A} = \frac{[\overline{B^{b+}}]^a \cdot [A^{a+}]^b}{[\overline{A^{a+}}]^b \cdot [B^{b+}]^a}. \qquad (154)$$

Цю константу рівноваги часто називають *коефіцієнтом селективності*.

Коефіцієнт селективності не є постійною величиною і залежить від: властивостей розчину, загальної його концентрації, кількісних співвідношень іонів A^+ і B^+, від температури.

5.4.3. Селективність

За Райхенбергом, селективність – це конкурентна боротьба коіонів (іонів однакового з фіксованою групою знаку заряду) розчину іоногенних груп іонообмінника й молекул води обох фаз (розчину та іонообмінника) за сольватацію протиіону, що обмінюється.

Експериментально встановлені так звані ряди спорідненості або ряди селективності (ліотропні ряди) іонів стосовно іонообмінників. Порядок селективності гідратованих іонів лужних металів на сульфокатіонообмінниках відповідає такому ряду:

$$Li^+ \prec Na^+ \prec K^+ \prec Rb^+ \prec Cs^+ \prec Ag^+,$$

тобто зі зростанням порядкового номера елемента збільшується селективність іона до іоніту. З лужних металів гірше за всіх на

сульфокатіонітах сорбується найбільш гідратований іон літію. Його коефіцієнт селективності умовно прийнятий за 0. Іон Cs^+ має великий коефіцієнт селективності (K = 3,25), і він найменш гідратований.

Для лужноземельних елементів селективність зростає в ряду

$$Mg^{2+} \prec Ca^{2+} \prec Sr^{2+} \prec Ba^{2+}.$$

У випадку іонів із різним зарядом сорбція посилюється зі зростанням величини заряду іона:

$$M^{+} \prec M^{2+} \prec M^{3+} \prec M^{4+}.$$

Ряди спорідненості для аніонообмінників:

$$F^- \prec OH^- \prec Cl^- \prec NO_2^- \prec CN^- \prec Br^- \prec NO_3^- \prec HSO_4^- \prec I^- \prec SCN^- \prec$$
$$\prec ClO_4^- \prec MoO_4^{2-} \prec CrO_4^{2-} \prec SO_4^{2-} \prec PO_4^{3-} \prec AsO_4^{3-} \prec тартрат \prec цитрат.$$

Коефіцієнт селективності обчислюють за експериментальними даними. При обміні іонів однакового заряду коефіцієнт селективності не залежить від одиниць вимірювання концентрації іона в розчині й іоніті. У разі обміну іонів із неоднаковими значеннями зарядів, показники в рівнянні 71 будуть різними, отже, коефіцієнт селективності буде залежати від одиниць вимірювання концентрації в обох фазах. Зазвичай у практиці іонного обміну концентрації розчинів виражають через молярні або еквівалентні концентрації, а у фазі іоніту – через молярні або еквівалентні долі.

Селективність іонообмінника до того або того іона можна оцінюють за допомогою ізотерм обміну, які показують залежність рівноважної концентрації або еквівалентної частки іона в іонообміннику від концентрації або еквівалентної частки його в розчині за заданої температури. Якщо:

1) $K_{B/A}$ = 1 – ізотерма лінійна (ізотерма Генрі). При цьому спорідненість іоніту до іонів, які розділяються, однакова;

2) $K_{B/A}$ > 1 – ізотерма опукла (ізотерма типу Ленгмюра), вона лінійна за малих концентрацій іона в розчині, а за великих концентрацій кількість сорбованої речовини прагне до постійного значення;

3) $K_{B/A}$ < 1 – ізотерма ввігнута.

На селективність іонного обміну впливає:

- температура, оскільки вона може змінювати в’язкість розчину;
- іонна сила розчину (сорбованість іона на іоніті збільшується зі зменшенням іонної сили розчину).

5.4.4. Фактор розділення

Фактор розділення ($\alpha_{A/B}$) – здатність двох іонів до розділення. Він показує співвідношення коефіцієнтів розділення двох реовин, для конкретних умов, за заданої температури:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \qquad (155)$$

де D_A, D_B – концентраційні коефіцієнти розподілу речовин *A* і *B*.

5.4.5. Концентраційний коефіцієнт розподілу

Концентраційний коефіцієнт розподілу (*D*) – відношення загальної (аналітичної) концентрації речовини в іонообміннику до його концентрації в розчині. Виражається в *л/г*:

$$D = \frac{(C_0 - C_{рівн.}) \cdot V}{C_{рівн.} \cdot m}, \qquad (156)$$

де *m* – маса повітряно-сухого сорбенту, *г*; *V* – об'єм досліджуваного розчину, $м^3$; C_0 – концентрація елементу в початковому розчині, *М*; $C_{рівн}$ – залишкова рівноважна концентрація елементу, що вилучають у розчині, *М*.

Концентраційний коефіцієнт розподілу (*D*) одного мікрокомпонента не залежить від присутності іншого. Згідно з гіпотезою Нікольського−Гапона, обмін будь-якої пари іонів протікає незалежно від присутності інших іонів в розчині. Кількість сорбованого іонообмінником мікрокомпонента прямопропорціональна його концентрації в розчині. Для розділення двох іонів потрібно, щоб їх концентраційні коефіцієнти розподілу значно розрізнялися.

5.4.6. Ступінь вилучення

Ефективність концентрування іона можна оцінити ступенем вилучення іона в іоніт *E, %:*

$$E = \frac{\left(C_0 - C_{рівн.}\right)}{C_0} \cdot 100\ \%. \qquad (157)$$

Іонообмінну рівновагу визначають:

- відносною спорідненістю іонів до іонообмінника;
- відносними концентраціями іонів. Це використовують при регенерації іонообмінників: іони з малою спорідненістю до іонообмінника, але більшою концентрацією здатні заміщати іони з великою спорідненістю до іонообмінника.

5.5. Визначення фізико-хімічних характеристик іонообмінників

Залежно від поставленого завдання застосовують два методи проведення іонообмінного процесу:

Статичний (іонообмінник струшують із досліджуваним розчином до встановлення рівноваги, далі розчин відокремлюють від сорбенту й аналізують або розчин, або іонообмінник).

Динамічний (іонообмінник поміщають у колонку й через нього пропускають аналізований розчин, при цьому сорбент поглинає іони. Потім його промивають розчинником або водою для витіснення продуктів іонообмінної реакції, що затрималися між зернами іоніту. Далі проводять елюювання (переведення іона з фази сорбенту в розчин) сорбованих іонів реагентом. За результатами аналізу елюату будують криві елюювання (хроматограми) $C(Me) = f(V)$ і обчислюють фактори розділення іонів.

Іонообмінні смоли нерозчинні у воді, проте при зануренні у воду поглинають її, тобто набухають. Їх набухання протікає по-різному залежно від властивостей смоли та водного розчину, в який вона занурена. Чим більше в структурі смоли гідрофільних іоногенних груп, тим більше іонообмінник схильний до набухання. При малому числі поперечних зв'язків (зшивань) у матриці іонообмінника набухання може досягти великих величин. Навпаки, зі зростанням ступеня зшивання (збільшенням змісту дивінілбензену) іонообмінника об'ємна набухаємість смоли знижується. Поглинена іонітом вода хоча й не здатна його розчиняти, але дещо розтягує матрицю. Отже, від розміру набряклих зерен сорбента й однорідності зерен залежать швидкість фільтрації розчину через шар іоніту та гідродинамічні умови обтікання зерен, які впливають на якість розділення іонів.

Набухання іонообмінників залежить від:

- властивостей іонообмінника й розчину, з яким він контактує (чим більше в структурі смоли гідрофільних іоногенних груп, тим більше схилений іонообмінник до набухання);
- природи іоногенних груп – їх іонізації заряду протиіона і т. д.;
- розмір протиіонів (протиіон, що в гідратованому стані має великий радіус, буде викликати й більше набухання). Якщо як протиіони розглядати лужні метали, то Li^+ за інших рівних умов викликає найбільше набухання, а Cs^+ − найменше;

- заряд протиіонів (набухання зменшується зі збільшенням заряду іона);
- концентрації зовнішнього розчину електроліту (чим менше концентрація, тим більше набухання).

Набухання іонообмінників треба враховувати в аналітичній практиці, оскільки велике збільшення об'єму іонообмінника призводить до незручностей у практичній роботі (порушується, наприклад, упаковка зерен у колонці). Найчастіше для аналізу використовують іонообмінники з порівняно щільною структурою сітки, тобто такі, які не сильно набухають. Як випливає зі сказаного, фазу іонообмінника можна розглядати як більш-менш концентрований розчин, який перебуває під дією пружних сил макромолекулярної сітки, тобто під тиском, яке називається тиском набухання. Тиск набухання обмежує подальше проникнення розчинника в іонообмінник і залежить від тих же чинників, що й набухання. Іонообмінники набухають не тільки у водних, а й у неводних розчинниках, а також у змішаних бінарних водно-органічних розчинах. В останньому випадку важливою обставиною є вибіркове набухання іонообмінника – іонообмінник поглинає обидві складові частини розчинника, але не в тому кількісному співвідношенні, у якому вони містяться в первинному розчині.

Один із методів визначення вмісту води в іонообмінниках заснований на висушуванні зваженого повітряно-сухого іонообмінника до постійної маси (за 105 ºС для катіонообмінників в H^+-формі, за 70−80 ºС для аніонообмінників в OH^- формі). Вологість іонообмінника обчислюють таким рівнянням:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100\ \%, \qquad (158)$$

де g_1 і g_2 – наважка іонообмінника, відповідно, до та після висушування, у *г*.

5.5.1. Повна обмінна ємність

Повна обмінна ємність (ПОЄ) – максимальна кількість іонів, яку може зв'язати іонообмінник. Її визначають за реакціями:

- для катіонообмінників $RH + NaOH \leftrightarrow RNa + H_2O$;
- для аніонообмінників $ROH + HCl \leftrightarrow RCl + H_2O$.

ПОЄ виражається числом молей еквівалентів обмінюваного іона, що відводиться на 1 г сухого обмінника (ммоль-екв./г) або на 1 $см^3$

набряклого іонообмінника (ммоль-экв./см^3) при значеннях pH, відповідних його повній іонізації. Катіонообмінні іоніти мають ємність 4−5 ммоль-екв./г, аніонообмеінні іоніти 3−4 ммоль-экв./г.

Повна обмінна ємність:

- не залежить від концентрації та природи іонів, які обмінюються;
- постійна для даного зразка іоніту;
- може змінюватися під впливом іонізуючого випромінювання, термічної або хімічної дії.

Визначення місткості іонообмінників проводять у статичних або в динамічних (у іонообмінній колонці) умовах.

5.5.2. Статистична обмінна ємність

Статистична обмінна ємність (СОЄ). Обчислення місткості, визначеної в статичних умовах, ведуть за формулою

$$СОЄ = \frac{(C_0 - C_{рівн.}) \cdot V}{m}. \qquad (159)$$

Для визначення СОЄ будують ізотерми сорбції з вилучення визначуваного елемента, використовуючи *метод змінних концентрацій* або *змінних об'ємів*. Обидва методи полягають у визначенні різниці концентрацій елементів у початковому та рівноважному розчинах.

Метод змінних концентрацій: декілька колб (5−7) із наважками підготовленого сорбенту заливають розчинами з різною концентрацією визначуваного елемента за співвідношення Т : Р = (1−4) : 100 і струшують. Після досягнення стану рівноваги розчини відокремлюють від іоніту й визначають в них концентрацію елемента.

Метод змінних об'ємів: однакові наважки іоніту струшують із різними об'ємами розчину з постійною концентрацією досліджуваного елемента.

Ізотерми будують у вигляді залежності між рівноважним умістом елемента в сорбенті й у розчині, тобто кількістю поглиненого елемента одиницею маси іоніту (ммоль/г), і рівноважною концентрацією його в розчині (мМ). На рис. 37 зображено ізотерми сорбції іона сорбентами різних марок. Іоніт 1 володіє найбільшою селективністю до іона, що поглинається, за достатньо високої ємності. Різкий підйом ізотерми сорбції за малої рівноважної концентрації іона в розчині означає можливість достатньо повного його вилучення з розчинів із низьким умістом.

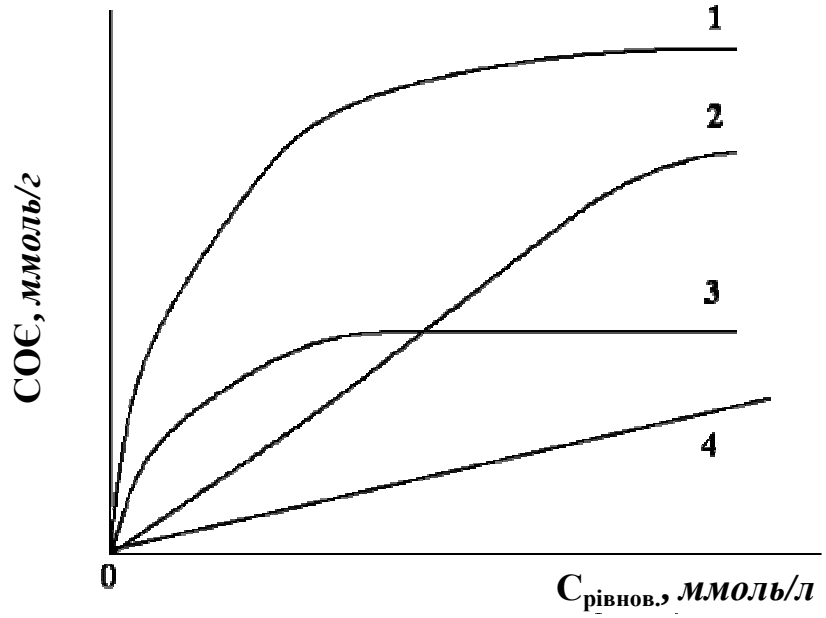


Рис. 37. **Ізотерми сорбції іона сорбентами різних марок**

Іоніт 2 менш селективний і досягає високої ємкості лише за значних рівноважних концентрацій іона в розчині. Іоніт 3 має найбільш поширений вид ізотерми сорбції. Він володіє дещо меншою ємністю в розчинах із високою рівноважною концентрацією, ніж попередні іоніти. Ізотерма 4 швидше за все характеризує процес фізичній сорбції, тому іоніт 4 менш придатний для використання.

Ізотерми сорбції дають змогу графічним методом приблизно обчислити потрібне число ступенів сорбції при проведенні циклу сорбція-десорбція (рис. 38). Для обчислення задаються кінцевою ($C_к$) і вихідною концентраціями іона в розчині (C_0).

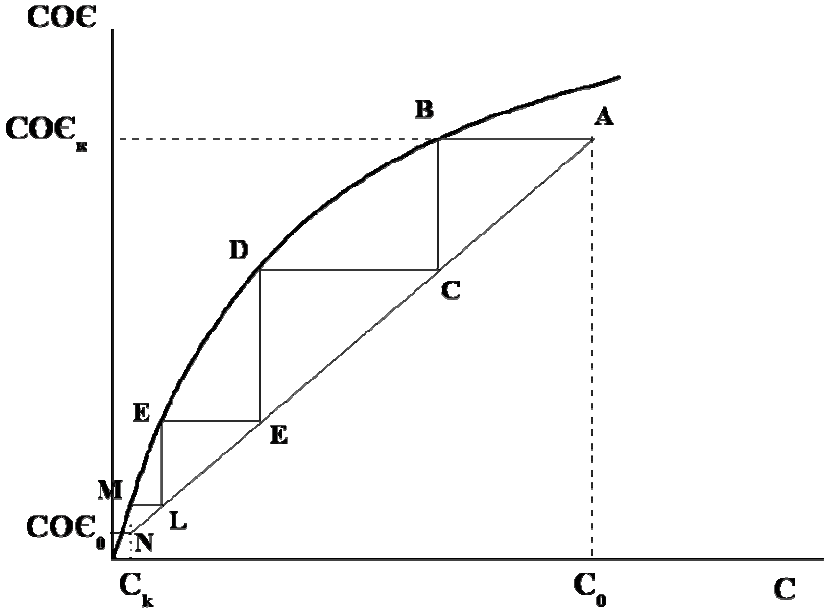


Рис. 38. **Графічний метод розрахунку числа ступенів сорбції для поглинання іона з розчину**

Ступінь насичення іоніту ($СОЄ_к$) зазвичай становить 90−98 % від максимальної ємності *СОЄ*. Після елюювання в іоніті зберігається деяка кількість поглиненого іона (залишкова ємність – $СОЄ_{зал}$, на рис. 10 це є $СОЄ_о$, що і є початковою концентрацією іона в іоніті перед здійсненням наступного циклу сорбції – десорбції.

Перетин перпендикулярів із точок $СОЄ_к$ і $СОЄ_{зал}$ дає точку A, а з точок $СОЄ_{зал}$ і $С_к$ – точку N. Пряма, що сполучає точки A і N, − робоча лінія. Точки A і N повинні розміщуватися всередині опуклої ізотерми. Далі будують ламану лінію ABCDEKLMN, які складається з відрізків прямих, паралельних абсцис (до перетину з ізотермою) і ординаті (до перетину з робочою лінією). Число вертикальних (горизонтальних) відрізків відповідає потрібному числу ступенів сорбції при роботі в статичних умовах (в даному випадку – чотири).

5.5.3. Динамічна обмінна ємність

Ємність іонообмінників у динамічних умовах визначають за вихідними кривими. За ними знаходять повну динамічну обмінну ємність (*ПДОЄ*) і динамічну обмінну ємність до проскоку ($ДОЄ_{пр}$), яка показує кількість поглинених іонів до моменту появи їх в елюаті (чисельно дорівнює площі OABD на рис. 39). Якщо в перших пробах елюату визначуваний елемент був відсутній, тоді

$$ДОЄ_{пр} = \frac{C_o \cdot V_{пр}}{m}, \qquad (160)$$

де C_0 – початкова концентрація елемента, *М*; $V_{пр}$ – об’єм розчину, пропущений через іоніт до появи іонів у фільтраті, тобто до проскакування, *дм*^{3}; *m* – маса повітряно-сухого сорбенту, *г*.

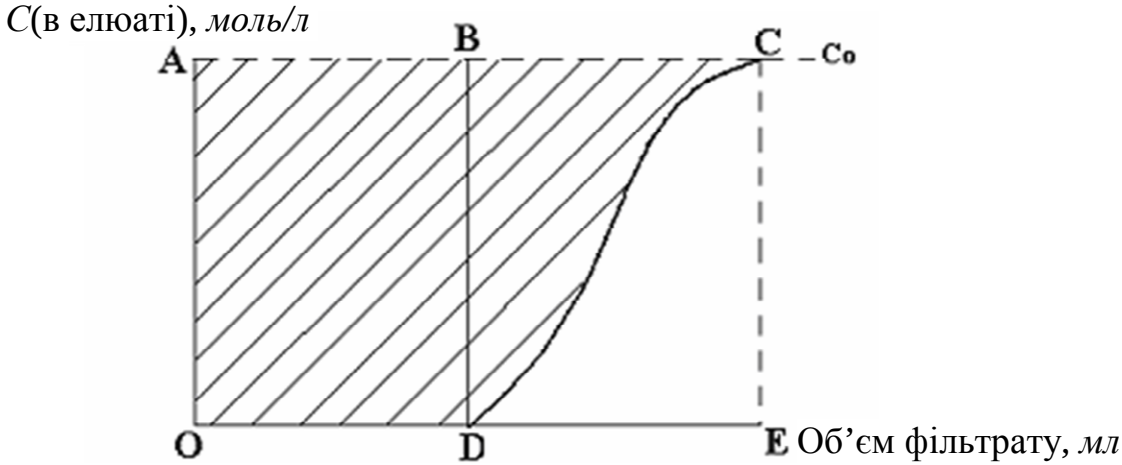


Рис. 39. **Загальний вигляд вихідної кривої сорбції іонів на іоніті в динамічних умовах**

Проскок іонів (отже, і $ДОЄ_{пр}$) залежить від концентрації та природи сорбуючих іонів і катіонів, pH середовища, швидкості фільтрування розчину, величини зерен іоніту, відношення висоти шару іоніту до його ширини й інших чинників.

5.5.4. Повна динамічна обмінна ємність

Повну динамічну обмінну ємність (*ПДОЄ*, М) обчислюють сумуванням кількості поглинутого елемента з кожної порції пропущеного розчину (чисельно дорівнює площі OACD):

$$ПДОЄ = \frac{(V_ф \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \qquad (161)$$

де $V_ф$ – загальний об'єм розчину, пропущений через іоніт до вирівнювання концентрацій іонів у фільтраті й вихідному розчинах, $дм^3$; C_0 – вихідна концентрація елемента, *М*; V_n – об'єм порції фільтрату після появи іонів (проскоку), $дм^3$; C_n – концентрація розчину у порції фільтрату після проскакування проскочу, $дм^3$; m – маса повітряно-сухого сорбенту, *г*.

Коли говорять про *ПДОЄ* іонітів, то від словом «моль» розуміють – молярна маса еквівалента іону. За значеннями $ДОЄ_{пр}$ і *ПДОЄ* можна судити про селективність і кінетичні властивості іонітів. Чим ближчі значення, тим кращі кінетичні характеристики сорбенту.

Для визначення кінетичних властивостей сорбенту є декілька методів: статичний, динамічний, полярографічний. Найбільш простий і зручний статичний метод. Інші методи точніші, але вимагають складнішого апаратурного оформлення, тому для масових випробувань статичний метод знайшов найбільш широке застосування. Статичний метод оснований на визначенні кількості поглиненого елемента сорбентом за різні проміжки часу при струшуванні.

Про кінетику процесу сорбції іона іонітом судять із даних кінетичних кривих.

На рис. 40 зображені кінетичні криві сорбції елементу на іонітах, які володіють такими кінетичними властивостями: високими (1) (тривалість встановлення рівноваги складає 4−5 год); середніми (2) (16−17 год), низькими (3) (дві-три доби).

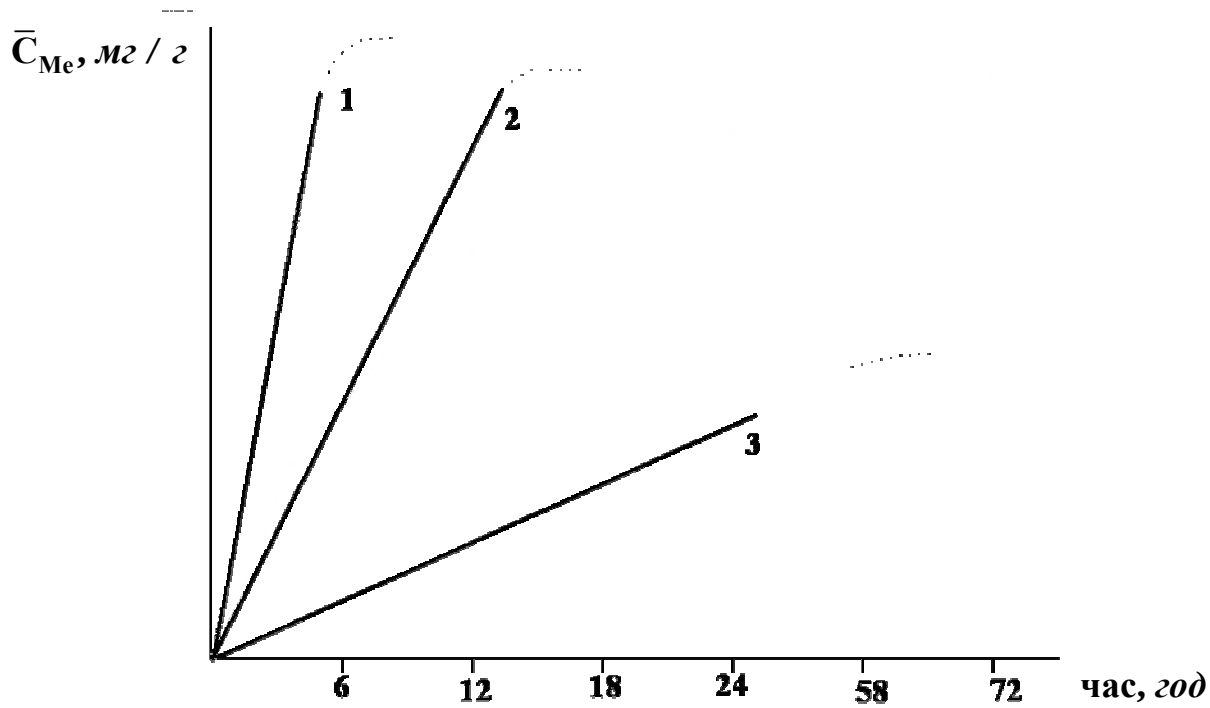


Рис. 40. **Залежність сорбції елемента від часу на іонітах із високими (1), середніми (2) і низькими (3) кінетичними властивостями**

У табл. 29 наведено іонообмінні реакції, які використовують для визначення різних видів обмінної ємності іонітів. Обмінну ємність біполярних (амфотерних) іонітів визначають за відповідними катіонами й аніонами. Треба зазначити, що величини *СОЄ* і *ДОЄ*, які знаходять за реакціями 2−4 і 6, залежать від умов проведення експерименту – концентрації реагенту, кількості (маси) іоніту, а також від швидкості пропускання розчину реагенту крізь іонообмінну колонку при визначенні *ДОЄ*. Це зумовлено тим, що саме від зазначених факторів залежить стан відповідних двофазових рівноваг, тобто повнота перебігу іонообмінних реакцій. На величину *ПОЄ* ці фактори не впливають, тому що реакції 1 і 5 є реакціями нейтралізації, які за будь-яких умов ідуть практично до кінця.

У динамічних умовах роботи колонки згадані фактори мало впливають на визначення ПДОЄ, оскільки рівноваги реакцій 2−4 і 6 практично повністю зміщуються вправо внаслідок вимивання продуктів реакції (кислота, луг) в елюат потоком розчину.

Обмінне ємність для реакцій 2−4, 6 та 1, 5 визначають рівняннями (79) і (80):

$$Є = \frac{V_T C V_З \cdot 100}{a V_a (100 - W)} \quad (162) \quad \text{та} \quad Є = \frac{\left(VC - \frac{V_T C_T V}{V_a} \right) \cdot 100}{a \cdot (100 - W)}, \quad (163)$$

де V_T – об'єм, ($см^3$) відповідного реагенту з концентрацією C (M), витраченого на титрування; V_3 – об'єм ($см^3$) відповідного реагенту, який взаємодіє з іонітом; C_m (M), витраченого на титрування; V_a – об'єм аліквоти ($см^3$); a – наважка повітряно-сухого іоніту ($г$); W – вологість іоніту ($\%$).

Таблиця 29

Іонообмінні реакції та реагенти, які використовують при визначенні обмінної ємності

Тип іоніту	**Визначувана обмінна ємність**	**Іонообмінна реакція**	**№ реакції**	**0,1 М розчини реагентів й індикатори**
Сильно-кислотні катіоніти	ПОЄ	$RH + NaOH \leftrightarrow RNa + H_2O$	1	HCl, метиловий червоний
	СОЄ, ДОЄ,	$2RH + CaCl_2 \leftrightarrow R_2Ca + 2HCl$	2	NaOH, метиловий оранжевий
	ПДОЄ ДОЄ, ПДОЄ	$RH + NaCl \leftrightarrow RNa + HCl$	3	NaOH, метиловий червоний
Слабко-кислотні катіоніти	ПОЄ	$RH + NaOH \leftrightarrow RNa + H_2O$	1	HCl, метиловий червоний
	СОЄ, ДОЄ, ПДОЄ	$RH + CH_3COONa \leftrightarrow$ $\leftrightarrow RNa + CH_3COOH$	4	NaOH, фенол-фталеїн
Сильно-основні аніоніти	ПОЄ	$ROH + HCl \leftrightarrow RCl + H_2O$	5	NaOH, метиловий червоний
	СОЄ, ДОЄ, ПДОЄ	$ROH + NaCl \leftrightarrow RCl + NaOH$	6	HCl, метиловий червоний
Слабко-основні аніоніти	ПОЄ, СОЄ	$ROH + HCl \leftrightarrow RCl + H_2O$	5	NaOH, метиловий червоний
	ДОЄ, ПДОЄ	$ROH + NaCl \leftrightarrow RCl + NaOH$	6	HCl, метиловий червоний

Розділ 6. Концентрування методом випаровування і відгонки. Дистиляційні методи

З розчинів проб мікроелементи кількісно виділяють випаровуванням, використовуючи для цього барботування газів, нагрівання та хімічні реакції. Розкладання проби й концентрування мікроелементів об'єднують в одну стадію. Сполуки, які випарувалися, збирають у поглинальній комірці або конденсують на охолодженій твердій поверхні, а потім визначають.

6.1. Відгонка після хімічних перетворень

Метод відгонки ґрунтується на утворенні «летких» сполук у результаті хімічних реакцій.

Леткі речовини – речовини, які існують у газоподібному стані за температури й тиску проведення реакції 400−500 °С або – це речовини, які мають високий тиск парів над розчином або самою речовиною в рідкому чи твердому стані. Чим вищий тиск парів, тобто чим ближча температура проведення процесу до температури фазового переходу в газоподібний стан, тим ефективніший процес відгонки.

Відгонка після хімічних перетворень включає: відгонку з розчину, відгонку із твердої фази, високотемпературну відгонку, суху мінералізацію, мокре озолення. Метод випаровування та відгонки поширений метод концентрування мікрокомпонентів, за допомогою якого можна відганяти і матричні, і ті елементи, які визначають. Техніка методу досить проста й доступна.

Хлорування металів і відгонка отриманого при цьому хлориду макрокомпонента – прийом, популярний також при аналізі стануму, титану, цирконію, ванадію.

Юделевич із колегами запропонували методики хіміко-спектрального визначення вмісту 14 домішок в олові, сурмі й арсеніді галію через відгонку основи в спеціальному реакторі у вигляді бромідів. Газом-носієм є сухий інертний газ або осушене повітря. Бромування в безводному середовищі (розчин брому в чотирихлористому карбоні)

попереджає гідроліз бромідів матричних елементів і сприяє найбільш повному їх видаленню. Мікродомішки концентрують на графітовому колекторі й аналізують емісійним спектральним методом, коефіцієнти концентрування досягають 250−1250, тривалість розчинення проби та відгонки бромідів близько 60−90 хв.

При хіміко-спектральному визначенні Al, Fe, Mg, Mn, Sn у миш'яку з межею визначення 10^{-6}–10^{-5} % пробу розчиняють при нагріванні в суміші концентрованої соляної кислоти та брому, після чого додають графітовий колектор і відганяють тригалогеніді миш'яку за 150 °С. Залишок прокалюють у платиновому тиглі за 500 °С, змішують зі спектральним буфером і аналізують.

Для визначення Al, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Bi, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn у борі з межею визначення $5\cdot10^{-7}$−$1\cdot10^{-4}$% запропоновано відганяти матричний елемент у вигляді борнометилового ефіру. Домішки в залишку після концентрування визначають емісійним спектральним методом.

Красильщик описав спеціальну графітову камеру для відгонки основи в парах мінеральних кислот, особливо у вигляді галогенідів. При аналізі сполук бору, сурми, кремнію, на підставку, яка підігрівається електроплиткою із закритою спіраллю, поміщають чашки з пробами. Чашку з кислотою місткістю 20−30 $см^3$ установлюють на торці склянки з отворами для проходження парів кислоти та продуктів реакції в атмосферу. Температура в нижній частині камери становить 180−200 °С. За таких умов час розкладення 1 г проби не перевищує 1 год.

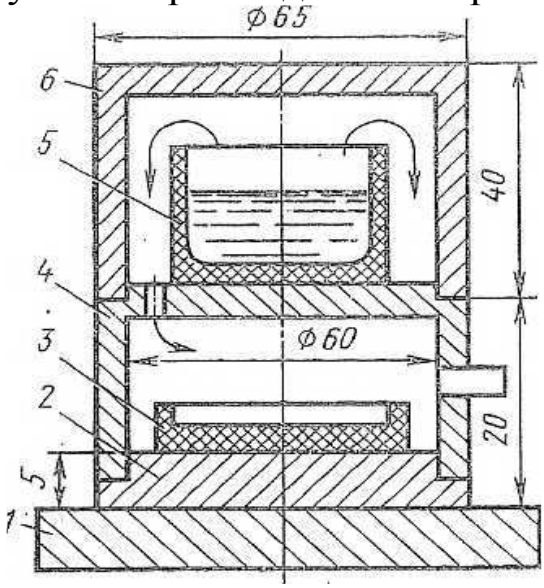


Рис. 41. Прилад для відгонки матриці в парах кислот: 1 – електронагрівач; 2 – підставка; 3 – чашка з пробою; 4 – реакційна камера; 5 – чашка з кислотою; 6 – кришка камери

Дуже поширена відгонка мікроелементів після їх хімічного перетворення в системі рідина – пара. При визначенні миш'яку в кремнії пробу поміщають у пробірку прибору, зображеного на рис. 42, розчиняючи в 20 %-му розчині їдкого калію, та доливають соляну кислоту з таким розрахунком, щоб кінцевий розчин був 3М за HCl. Потім відновлюють миш'як до арсину гранульованим цинком і поглинають його 5%-м спиртовим розчином броміду меркурію (II), нанесеного на диск із фільтрувального паперу. Диск поміщають на шляху руху газу, який виділявся. При цьому проходить така реакція:

$$AgH_3 + 3HgBr_2 = As(HgBr)_3 + 3HBr.$$

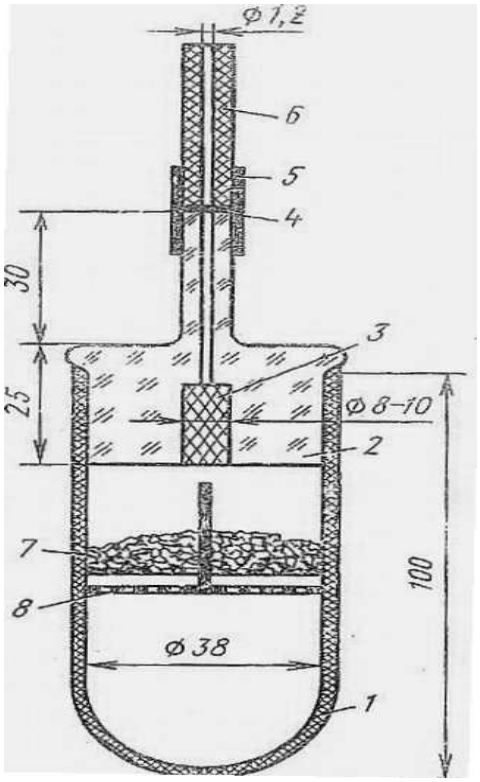


Рис. 42. **Прилад ля визначення миш'яку: 1 – поліетиленова пробірка; 2 − пробка; 3 – ватний тампон; 4 – реактивний папір; 5 – сполучна трубка; 6 – скляна трубка; 7 – поліетиленова стружка; 8 – сітка**

Інтенсивність жовтого забарвлення паперу залежить від концентрації миш'яку. Для усунення заважаючого впливу сульфурводню в нижню частину пробірки поміщають ватний тампон, зволожений 1%-м розчином ацетату плюмбуму. Після закінчення реакції папір виймають і порівнюють інтенсивність забарвлення плями з інтенсивністю забарвлення таких самих дисків, завчасно оброблених в аналогічних умовах арсином, отриманим від серії стандартних розчинів із відомим умістом миш'яку. Межа визначення за наважки 0,5 г становить $2 \cdot 10^{-6}$ %.

6.1.1. Відгонка з розчину

Найпоширеніший варіант – *відгонка з розчину*. Найпростіший приклад відгонки з розчину − виділення оксиду карбону при підкисленні розчинів карбонатів. Реакція утворення леткої сполуки, так само як і утворення малорозчинної, має свою константу рівноваги *K*. У випадку відгонки CO_2 для гомогенної системи

$$K = \frac{[H_2O]\cdot[CO_2]}{[HCO_3^-]\cdot[H^+]}.$$

У рівняння входить концентрація газоподібної сполуки в розчині, яка може збільшуватись без виділення в самостійну фазу аж до граничної розчинності за даної температури та парціальному тиску. У рівноважних умовах вільна газова фаза буде складати лише частину від загальної кількості утвореної газоподібної сполуки. І ця частина буде тим меншою, чим більша розчинність газу й менша його загальна кількість. Тому відгонку практично ніколи не проводять у рівноважних умовах, як у разі осадження, а ініціюють видалення леткого компонента, сприяючи протіканню прямої реакції.

Способи підвищення повноти виділення газоподібних сполук із розчинів:

- підвищення температури (приводять до зниження розчинності газу);
- зменшення тиску (приводять до зниження розчинності газу);
- барботування газу (барботування інертного газу рівноцінне проведенню багатоступеневої газової екстракції);
- кип’ятіння (приводить до одночасного зниження розчинності й газової екстракції парою, яка утворюється в об’ємі розчину).

Отже, при відгонці реалізуються процеси, які лежать в основі методів розділення, які ґрунтуються на законах міжфазного розділення, і, як у випадку цих методів, при відгонці не існує нижньої концентраційної межі для компонентів, які виділяють. Найбільша ефективність виділення летких речовин при відгонці досягається в режимі кипіння розчину завдяки одночасному зниженню розчинності й газової екстракції парою, яка утворюється в об’ємі розчину.

Ступінь вилучення визначуваних компонентів при відгонці залежить від: об’єму пропущеного газу, тривалості кипіння.

Повнота виділення досягається через зниження коефіцієнтів розділення відносно матриці й супутніх домішок. Причиною зниження

константи рівноваги є збільшення загальної кількості матриці і за рахунок відігнаної з цільовими компонентами та домішками у вигляді пару, і за рахунок «крапельного винесення» − захоплення потоком газу-барботату або пари мікрокрапель розчину. В останньому випадку в кінцевий продукт потрапляють усі домішки, пропорційно їх концентрації у вихідному розчині та кількості матриці, перенесеної по цьому механізму. Тому важливе значення має форма посуди, з якої проводиться відгонка, і режим барботування та кипіння. І те, і те потрібно обирати відповідно до умов мінімального крапельного винесення.

Загалом метод відгонки з розчину не володіє достатньою селективністю і універсальністю, щоб його використовувати для розділення складних сумішей речовин на окремі компоненти. Основна сфера застосування методу – групове виділення і концентрування відносно матричних компонентів. Причому, на відміну від осадження, більш ефективний із погляду мінімального об'єму концентрату й відсутності неконтрольованих утрат виділення з розчину матричних компонентів. В оптимальному випадку процес відгонки суміщається з процесом розчинення твердої матриці. Таке сполучення застосовують в аналізі B, Si, SiO_2, Ge, GeO_2, As на вміст супутніх домішок. Бор і кремній зазвичай відганяють у вигляді фторидів, германій – у формі тетрахлориду. Для перерахованих елементів схожий прийом відділення матриці найбільш зручний в аналізі.

Істотно ширше коло мікрокомпонентів, які виділяють із розчину. Найбільший практичний інтерес в аналізі представляє відгонка гідридів As, Bi, Ge, Sb, Se і Te, які утворюються в кислих розчинах при взаємодії з $NaBH_4$ і летких β-дикетонатів. В останньому випадку не тільки різко збільшується кількість елементів, які виділяються, а й з'являється можливість оптимального поєднання операції виділення і кінцевого визначення методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). β-дикетонати, які відганяються, осаджують у результаті термолізу на стінах графітової кювети. При цьому досягається додатковий ефект концентрування.

Метод використовують для групового, а не для індивідуального виділення і концентрування мікроелементів.

Процес відгонки поєднується з процесом розчинення твердої матриці. Наприклад, аналізують B, Si, SiO_2, Ge, Ge O_2, As на вміст домішок. B, Si відганяють у вигляді фторидів, Ge, – у вигляді тетрахлоридів.

6.1.2. Відгонка з твердої фази

Відгонку з твердої фази часто розуміють як процес виділення розчинених, адсорбованих або механічно утримуваних газів, наприклад виділення водню й нітрогену з металів при нагріванні до температури, яка забезпечує високу швидкість дифузії цих газів. У цьому разі краще говорити про процеси виділення розчинених газів і процеси дегазації, як це прийнято для водних розчинів. Для відгонки характерний процес утворення леткої сполуки в результаті хімічної реакції, особливо при відгонці з твердої фази − гетерогенна реакція з газоподібним реагентом. Схожі процеси в літературі іноді розглядають як «метод реакційної газової екстракції». Відповідно до закономірностей протікання гетерогенних реакцій її швидкість визначають площею контакту твердої та газової фаз. Щоб забезпечити істотну швидкість процесу відгонки, вихідна суміш речовин повинна мати пористу структуру або перебувати у вигляді тонкої плівки. У разі відгонки з розплаву поряд із гетерогенною реакцією на границі поділу фаз може відбуватись гомогенна реакція в об'ємі розплаву з розчинним реагентом. Крім того, різко збільшується швидкість дифузійного підведення речовини до границі поділу фаз. Тому вимога максимальної площі мізфазового контакту відносно загального об'єму вихідної проби стає менш істотною.

Можливості методу за ступенем вилучення та коефіцієнтом розділення багато чим схожі на відгонку з розчину, але існує і власна специфіка. За умови, що температура конденсації реагенту нижча, ніж температура конденсації речовин, які виділяють, можна забезпечити виділення індивідуальних компонентів за рахунок створення системи пасток за різних температур. У найпростішому випадку створюється від'ємний градієнт температури по довжині кварцової трубки, на стінках якої відбувається фракційне осадження портрібних речовин.

Для випадку відгонки *з твердої фази* ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу аналогічний, як і в разі відгонки із розчину. Проте простежується й деяка специфіка цього методу. Якщо температура конденсації реагента нижча, ніж температура конденсації мікроелементів, то можна забезпечити виділення індивідуальних компонентів використанням системи уловлювачів, які мають різні температури. Тоді створюється від'ємний градієнт температури уздовж кварцової трубки, на стінках якої відбувається фракційне осадження визначуваних компонентів.

Для системи тверда речовина − газ застосовують таке рівняння для обчислення коефіцієнта розділення:

$$\alpha_M = \frac{x_{конд}}{1-x_{конд}} : \frac{x}{1-x}, \qquad (164)$$

де $x_{конд}$ – мольна частка мікрокомпоненту в конденсаті; x – його мольна частка в випаруваній рідині в даний момент часу.

На відміну від дистиляційних методів, які розглядатимемо далі, де тепловий рух молекул приводить до встановлення рівноваги між фазами й вирівнюванню концентрацій усередині фази, при сублімації досягнення рівноваги залежить від однорідності розподілу мікроелемента в об'ємі частинки (кристалу), дифузійні процеси протікають у ньому надзвичайно повільно. Тому кращі результати отримують тоді, коли сублімується матриця. Якщо ж відганяють мікроелементи, пробу перед аналізом варто подрібнити.

Відомо, що сублімація мікроелементів із твердої основи – метод концентрування, який добре себе зарекомендував при визначенні летких домішок у нелетких пробах. Метод утруднюється тривалістю процесу через повільну дифузію мікрокомпонентів із глибини частинки на поверхню, а також сорбційними процесами. Звичайно, переведення зразка в дрібнодисперсний стан збільшує швидкість дифузії. Сублімацію домішок можна значно пришвидшити, якщо її проводити у вакуумі; це зручно ще й тим, що видаляється повітря, який через окислювальні процеси на поверхні проби може вплинути на вихід мікрокомпонентів із твердого зразка. Обидва прийоми (відгонка при атмосферному тиску й у вакуумі) поширені на практиці. Для визначення меркурію в ґрунті запропонований метод, який уключає її випаровування за 800 °С, поглинання парів елементарної ртуті золотим екраном, нагрівання утвореної амальгами та подальше визначення меркурію в газовій фазі атомно-абсорбційним методом.

6.1.3. Високотемпературна відгонка

Як реагенти у процесі високотемпературної відгонки найчастіше використовують O_2, пари води, хлоруючі агенти – HCl, Cl_2, CCl_4 та ін.

Процес відгонки проводять за температури до 1000 °С та вище.

Найширше цей метод використовують для визначення *C* та *S* у металах і сплавах. Ці елементи відганяють у вигляді оксидів.

Багато елементів відганяють у вигляді хлоридів. Хлорування використовують у процесі відгонки матриці та мікроелементів. За низької селективності процесу відгонки в цьому разі розділення досягається за рахунок фракційної конденсації. Хлорування можна використовувати при відділенні і матриці, і мікрокомпонентів.

Ще один різновид відгонки – сушіння піввакуумом у замороженому стані (ліофільна сушка). Цей метод має певні переваги, а саме він дає змогу зменшити втрати летучих речовин при аналізі, наприклад води.

Відгонку можна проводити такими способами: нагріванням знизу (за допомогою водяної бані), втрати близько 50−70 % та зверху (під ІЧ-лампою). У цьому випадку втрати зазвичай менші.

6.2. Мінералізація органічних об’єктів

При визначенні мікроелементів, які входять до складу органічних сполук неорганічних об’єктів, досить часто пробу потрібно мінералізувати. Мінералізація – поширений метод, її давно використовують в аналітичних лабораторіях. Прийоми мінералізації поділяються на два види: суха та мокра мінералізація. Без цих методів важко собі уявити елементний аналіз ґрунтів, рослин, тваринних тканин і виділень людини, пластмас, нафтопродуктів та ін. Здебільшого органічну сполуку проби окислюють оптимальним способом.

6.2.2. Суха мінералізація

У разі сухої мінералізації органічних речовин окиснювачем слугує повітря, рідше − чистий оксиген або хлор.

При окисненні на повітрі або в струмені оксигену основними продуктами реакції є: CO_2, H_2O, N_2.

Якщо досліджуваний зразок містить Сульфур, то виділяється SO_2.

Сухе озолення звичайно проводять за помірних температур (400−500 °С), причому зразок краще класти в холодну муфельну піч і поступово підвищувати температуру до заданої.

Переваги сухого озолення: простота, відсутність реактивів.

Недоліки:

− можливість часткової або повної втрати летких форм мікроелементів, їх винесення у вигляді аерозолів;

- деякі органічні речовини дуже повільно озолюються, спікаються з матеріалом тигля або чашки, а часом і взаємодіють з ними;
- розбризкування проби;
- важко-розчинність сухого залишку.

6.2.3. Мокре озолення

У разі мокрого озолення як окисники використовують концентровані кислоти і їх суміші ($HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4), H_2O_2, $KClO_3$ у середовищі HCl, $KMnO_4$ в кислому та лужному середовищах.

Мокре озолення зазвичай не пов'язане з утратою летких мікрокомпонентів, але воно ще триваліше й вимагає використання реактивів, що своєю чергою викликає ризик забруднення проби.

Досить часто суха й мокра мінералізація передують подальшому концентруванню методами екстракції, осадження та співосадження, сорбції та ін., тому виникає потреба повного переведення важкорозчинних речовин у розчин. У таких випадках допомогти може розчинення за високих температур і тиску в спеціальних реакторах-автоклавах.

Розроблено спеціальні методи озолення органічних зразків (каучуку, рослинних матеріалів, крові) для подальшого аналізу золи емісійним спектральним методом. Проби озолювали в дуговій печі при реєстрації спектра диму, використовували також неповне оголення проби за 100−400 °С без димоутворення до отримання напівкоксу. Тривалість процесу становить 1−20 хв.

Можливості мокрої мінералізації можна проілюструвати на прикладі визначення леткої ртуті. Гарднер змішував 1 г подрібненої проби з 25 $см^3$ нітратної та 1,5 $см^3$ сульфатної концентрованих кислот, залишав суміш на 10−12 год, після чого нагрівав її зі зворотним холодильником, додаючи 10 $см^3$ 45 % хлоридної кислоти і 0,4 г гліцерину. Відганяли значну частину нітратної кислоти й залишок нагрівали до появи парів сульфатної кислоти. В отриманому розчині визначали меркурій спектрофотометрично. Мінімальна кількість меркурію, яку можна визначити, становить 5 нг (методом радіоактивних індикаторів).

Польські хіміки запропонували методики визначення Cu, Fe, Ni, Pb, V у сирій нафті, бензолі та деяких фракціях крекінга лігроїну, які

ґрунтуються на мінералізації 100 г проби концентрованою сульфатною кислотою при нагріванні, спалюванні залишкового карбону в електричній печі за 470 °С, розчиненні золю в 5 М соляній кислоті. Ванадій визначають кінетичним методом за реакцією окиснення *п*-фенетидину за допомогою BrO_3^-, ферум – спектрофотометрично з 1,10-фенантроліном, купрум, нікол і плюмбум – екстракційно-спектрофотометричним методом відповідно з батокупройном, α-фурилдиоксимом і дитизоном. Межі визначення становлять (в мкг/мг): $5\cdot10^{-3}$ (Cu і Pb), $1\cdot10^{-2}$ (Ni), $5\cdot10^{-2}$(V), 0,5 (Fe).

При використанні мокрого озолення втрати легколетких мікроелементів значно менші, однак процес триває довше, потребує використання реагентів, що спричиняє додаткове забруднення.

Можливе ще мокре озолення під тиском, що забезпечує вищу температуру розкладання, ніж у відкритих склянках. Усуваються втрати летких компонентів і можливість забруднення зразка з повітря. Посудини для озолення виготовляють із фторопласту або склокарбону.

6.3. Дистиляційні методи

Перегонка − процес розділення багатокомпонентних рідких сумішей на окремі, що відрізняються за складом, фракції. У результаті випаровування над рідиною встановлюється певний тиск пари й рівновага між парою та рідиною. При підвищенні температури пружність пари над рідиною зростає, а коли тиск пари стає рівним зовнішньому тиску, рідина закипає.

Перегонка ґрунтується на різниці в складі сумішей рідини й пари, що утворюється з неї. Процес здійснюється частковим випаровуванням рідини й конденсацією пари. Дистилят (відігнана фракція) збагачується більш летким (низькокиплячим) компонентом і відокремлюється після конденсації, а менш леткий компонент (висококиплячий) залишається в невідігнаній рідині.

Перегонку широко використовують для виділення й очищення органічних сполук. Для оцінювання можливості розділення речовин перегонкою користуються графічними методами, діаграмами рівноважного стану пари й рідкої фази за різних молярних концентрацій бінарних сумішей. В основі теорії перегонки лежать закони фазової рівноваги.

Перегонка рідин − процес, у якому рідка суміш, яка розділяється, нагрівається до кипіння, а пара, яка утворилася, відбирається й конденсується. У результаті отримують рідину, склад якої відрізняється від складу вихідної суміші.

Розділення перегонкою ґрунтується на різній летючості компонентів суміші за однієї і тієї ж температури. Тому при перегонці всі компоненти суміші переходять у пароподібний стан у кількостях, пропорційних їх фугітивності.

У багатьох випадках вихідна суміш бінарна, тобто складається з двох компонентів. Пара, яка отримується при її перегонці, містить відносно кількість легколетючого або низькокиплячого компонента, ніж вихідна суміш. Тому в процесі перегонки рідка фаза збіднюється, а парова − збагачується низькокиплячим компонентом. Рідина, що не випарувалася, має склад більш багатий важко летючим або висококиплячим компонентом. Ця рідина називається залишком, а рідина, отримана в результаті конденсації парів, – дистилятом, або ректифікатом.

Ступінь збагачення парової фази низькокиплячим компонентом за інших рівних умов залежить від виду перегонки. Є два принципово різних види перегонки: проста перегонка (дистиляція) і ректифікація.

За способами проведення розрізняють прямоточну і протитечійну перегонку:

- прямоточна (проста) перегонка – передбачає розділення речовин при одноразовому випаровуванні й конденсації;
- протитечійна перегонка – процес, за якого частина конденсованої пари повертається назад у колбу для перегонки або стікає у вигляді флегми назустріч висхідній парі, тобто багаторазово повторюються випаровування і конденсація. До неї належать фракційна (дробна) перегонка й ректифікація.

За умовами проведення розрізняють такі види перегонки:

- за атмосферного тиску; її використовують:

а) для розділення сумішей рідин;

б) при відокремленні рідини від розчинених у ній речовин;

в) у ході концентрування розчинів;

г) для перевірки інтервалу температур кипіння за певного атмосферного тиску для ідентифікації і визначення чистоти;

- за зменшеного тиску (у вакуумі);
- з водяною парою або інертним газом; її використовують для:

а) розділення сумішей речовин, одна з яких летка з водяною парою;

б) очищення речовин від смолистих домішок;

в) забезпечення повнішого розділення летких речовин порівняно з перегонкою під зниженим тиском.

Пароутворення, тобто процес переходу речовини з конденсованої фази в газоподібну, складає фізичну основу дистиляційних методів розділення та концентрування сумішей речовин: власне дистиляції і ректифікації. Для цих методів характерний процес пароутворення в об'ємі рідини, який відбувається за температури та тиску фазового переходу рідина−газ. Крім того, в операціях сушки й упарювання при підготовці проб й обробці виділених фракцій широко використовують процес випаровування з поверхні рідини. Нарешті, у рідкісних випадках фазового переходу тверде тіло − газ випаровування відбувається з поверхні твердого тіла.

Фазовий перехід рідина–газ завжди ендотермічний, і для пароутворення потрібно підводити теплову енергію. За умови, що рідина перебуває в рівновазі з власною парою, залежність тиску насиченої пари P^0 від температури T описують рівнянням Клаузіуса−Клапейрона

$$\Delta V = \frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H}{T}, \qquad (165)$$

де ΔV – зміна молярного об'єму при фазовому переході; ΔH – молярна теплота фазового переходу.

Практичний інтерес для процесів дистиляції при пониженому тиску має і зворотна величина dT/dP^0. Теплота випаровування залежить від температури та з її збільшенням зменшується (при досягненні критичної точки ΔH перетворюється на 0). При атмосферному тиску ΔH/T величина стала (правило Трутона). Тиск насиченої пари над рідиною P_1^0 та P_2^0 за різних температур T_1 та T_2 зв'язані співвідношенням

$$\ln\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right). \qquad (166)$$

Це співвідношення дає можливість за відомих P_1^0, P_2^0 та T_1, T_2 оцінити теплоту випаровування, або знаючи ΔH та $T_{кип}$ при атмосферному тиску, визначити тиск пари при за температур. Можливості розділення сумішей речовин дистиляційними методами випливають

із різниці парціальних тисків пари цих речовин над рідкою чи твердою сумішшю (P_A P_B):

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^0 X_A}{P_B^0 X_B} = \alpha \frac{X_A}{X_B}, \qquad (167)$$

де P_A^0 і P_B^0 – тиск насиченої пари речовини A і речовини B; X_A і X_B – молярні частки компонентів A і B в рідкій фазі; $\alpha = P_A^0 / P_B^0$ – коефіцієнт, який характеризує відносну леткість рідин.

За фізичним змістом α еквівалентний коефіцієнту селективності, оскільки характеризує верхню межу, якої може досягати K_P при одноразовому акті випаровування. Значення α здебільшого недостатньо великі, щоб забезпечити виділення індивідуальних компонентів одноразовою дистиляцією. Тому при розділенні близьких за властивостями речовин застосовують ректифікацію – фракційну перегонку з багаторазовим повторенням актів випаровування−конденсації. Роздільні можливості характеризуються рівнянням Релея:

$$\frac{Y_A}{1-Y_A} = \alpha^n \frac{X_A}{1-X_A}, \qquad (168)$$

де Y_A – молярна частка компонента A в газовій фазі; n – число ступенів процесу (теоретичних тарілок), тобто число актів випаровування – конденсації.

Звичайна дистиляція − частковий випадок ректифікації за $n = 1$. Збільшуючи n, можна досягти розділення як завгодно близьких за температурою кипіння компонентів. При цьому чим менше X_A, тим більше n потрібно для отримання кінцевого продукту потрібної чистоти. Відповідно збільшення ступеня вилучення при дистиляції та ректифікації призводить до погіршення K_P.

Розглянуті співвідношення справедливі для ідеальних сумішей рідин, коли тиск пари над багатокомпонентною сумішшю (P) складається з теоретичних значень парціальних тисків окремих компонентів:

$$P = \sum_{i=1}^{n} P_i^0 X_i . \qquad (169)$$

У реальних умовах завжди матиме місце відхилення від ідеальності, яке визначатиметься сольватаційною взаємодією рідин й утворенням азеотропних сумішей, які переганяються без зміни складу. Тому при виборі умов розділення загалом недостатньо знати P_i^0 за

різних температур. Потрібну інформацію можна отримати з фазових діаграм, які відображають зміни температури кипіння і складу пари при зміні складу рідкої фази. З фазових діаграм можна отримати експериментальне значення α. Однаковий склад рідкої та газової фаз засвідчує утворення азеотропів і, відповідно, про принципіальну неможливість розділення даної суміші дистиляційними методами за будь-якого значення *n*.

Ці методи ґрунтуються на використанні різниці у складі системи рідина−пара. Речовина переходить із рідкого стану в газоподібний, потім конденсується, утворюючи знову рідку або (рідше) тверду фазу. Вони включають просту відгонку (випаровування), ректифікацію, молекулярну дистиляцію.

Для ідеальної багатокомпонентної системи залежність парціального тиску p i-го компонента від тиску насиченої пари чистого компонента P_i^o і молярної долі компонента x_i у рідкій фазі виражається законом Рауля:

$$\boxed{p_i = P_i^0 \cdot x_i}. \qquad (170)$$

Якщо це є багатокомпонентна рідка система, то тиск пари буде дорівнювати сумі парціальних тисків усіх компонентів:

$$\boxed{p = \sum_1^n P_i^0 \cdot x_i}. \qquad (171)$$

Якщо нагрівають дві речовини, що мають різну летучість, тобто різну температуру кипіння, то газова фаза збагачується більш летучим компонентом A. Молярні долі компонентів в обох фазах пов'язані співвідношенням

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A}, \qquad (172)$$

де y_A та y_B – молярні частки в газовій фазі; α – коефіцієнт (відносна летучість).

Для успішного розділення потрібно, щоб $\alpha > 1$.

Відносну летучість можна також виразити через тиски насичених пар компонентів, які розділяються так:

$$\boxed{\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}}. \qquad (173)$$

Тоді тик насичених парів можна оцінити, використовуючи рівняння Клаузіуса−Клапейрона:

$$\boxed{\frac{dp}{dT_{1/2}} = \frac{\Delta H_{1/2}}{T_{1/2} \cdot (V_2 - V_1)}}. \qquad (174)$$

де $\Delta H_{1/2}$ – молярна ентальпія переходу фази 1 у фазу 2; $T_{1/2}$ – температура переходу; V_2, V_1 – молярні об'єми фаз 2 та 1.

Рівняння (90) та (91) дають змогу вивести приблизний вираз для α функції $T_{кип,A}$ і $T_{кип,B}$:

$$\boxed{\lg \alpha = 8{,}9 \frac{T_{кип,B} - T_{кип,A}}{T_{кип,B} + T_{кип,A}}}. \qquad (175)$$

Це рівняння справедливе тільки для хімічно-подібних рідин. Ідеальні суміші можуть бути повністю розділенні дистиляцією, відділення ж більш летучого компонента із реальних сумішей відбувається інколи до отримання азеотропної суміші, яка переганяється без зміни складу.

Відносна летучість – величина обернена до коефіцієнта розподілу:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{D}}. \qquad (176)$$

Різницю у складі системи рідина−пара виражають через коефіцієнт розподілу D:

$$D = \left(\frac{x}{1-x}\right) \Big/ \left(\frac{y}{1-y}\right), \qquad (177)$$

де x та y – мольні частки мікрокомпонента в рідині й парі − відповідно.

У цьому виразі величина D повинна бути більшою за одиницю, чим більше B відрізняється від 1, тим більша ефективність розділення – це є важливою характеристикою однократного розділення.

Коефіцієнт розподілу залежить від: природи і складу суміші, яку розділяють, і від температури.

6.3.2. Проста відгонка (випаровування)

Характеристики двофазних систем рідина–пара. Якщо система складається з двох компонентів (K = 2) і між ними не проходить

хімічна реакція, то за наявності рідкої та парової фаз число фаз $Ф = 2$. Згідно з правилом фаз, число ступенів свободи такої системи складне:

$$C = K + 2 - Ф = 2 + 2 - 2 = 2. \quad (178)$$

Тому з трьох незалежних параметрів, які повністю визначають стан системи: температури *t*, тиску *P* і конденсації *C*, можна довільно вибрати будь-які два; при цьому визначиться значення третього параметра, яке вже не може бути довільним.

У зв'язку із цим для фізико-хімічної характеристики бінарних систем рідина–пара користуються так званими фазовими діаграмами. Якщо позначити через *X* склад рідкої фази, а через *Y* – склад парової фази, то, приймаючи *t = const*, можна побудувати графік залежності тиску пари від складу рідини (діаграма *P-x*). Аналогічно, вважаючи постійним тиск парів (*P = const*), зображують на площині залежність температури кипіння рідини та конденсації парів від складу рідкої та парової фаз (діаграма *t-x-y*). За *P = const*, *t = const* знаходять залежність між рівноважними складами фаз, яка зображується діаграмою рівноваги (діаграма *y-x*). Вигляд цих залежностей визначають взаємною розчинністю компонентів рідкої суміші й іншими їх властивостями.

Залежно від взаємної розчинності компонентів розрізняють суміші рідин: із необмеженою взаємною розчинністю, взаємно нерозчинні, обмежено розчинні один в одному. Суміші з необмеженою взаємною розчинністю компонентів, своєю чергою, поділяються на ідеальні суміші з позитивним або від'ємним відхиленням від закону Рауля.

Проста відгонка (випаровування) – одностадійний процес розділення та концентрування мікрокомпонентів, коли коефіцієнт розподілу порівняно великий.

Випаровування як метод концентрування використовують під час аналізу кислот, органічних розчинників, різних вод та ін.

Про вміст мікрокомпонентів у кубовому залишку можна судити, використавши для цього видозмінену формулу Релея. Для випадку, коли домішка − низькокиплячий компонент:

$$\boxed{\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{D-1}}, \quad (179)$$

де V_0 – об'єм рідини до випаровування; V – об'єм рідини в колбі в певний момент випаровування; x_0 та x мольні частки речовини до та після до випаровування.

Метод використовують для відокремлення і визначення летких сполук, а саме: CrO_2Cl_2, OsO_4, RuO_4, елементарного меркурію, води нагріванням проби, галогенів у вигляді вільних елементів (часто після селективного окиснення). Метод дистиляції взагалі застосовують для очищення речовин.

6.3.3. Ректифікація

Ректифікація – спосіб розділення і очищення речовин багаторазовою дистиляцією при протитечії пари та рідини із частковим поверненням до насоса.

При кожному контакті з рідини випаровується переважно низькокиплячий компонент, яким збагачуються пари, а з парів конденсуються переважно висококиплячі компоненти, які переходять у рідину. Такий двосторонній обмін компонентами, який повторюється багато разів, дає змогу отримати в кінцевому рахунку пари, які являють собою майже чистий низькокиплячий компонент. Ці пари після конденсації в окремому апараті дають дистилят (ректифікат) і флегму – рідину, яка повертається для зрошення колони та взаємодії з парами, що піднімаються. Пари, які отримують через часткове випаровування знизу колони залишку, є майже чистим висококиплячим компонентом.

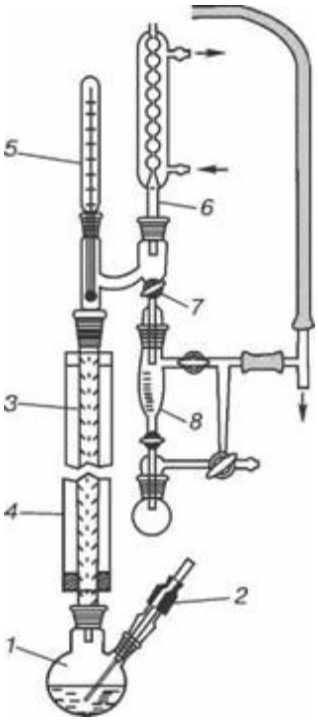


Рис. 43. **Установка для ректифікації: 1 – колба; 2 – капіляр; 3 – колонка; 4 – ізоляція; 5 – термометр; 6 – конденсатор; 7– кран для регулювання співвідношення між кількістю флегми й конденсату; 8 – приймач**

Ректифікація дає змогу розділяти рідини, які відрізняються за температурою кипіння від 1 °С на ефективних промислових установках і до 10 °С – на звичайних лабораторних колонках. Вона менш трудомістка, здійснюється на одному приладі й у вигляді однієї операції (рис. 43).

Ефективність дистиляційної колонки характеризується числом теоретичних тарілок. За визначення теоретична тарілка відповідає одиничній колонці, у якій повністю здійснюється термодинамічна рівновага між рідиною і парою.

Число теоретичних тарілок можна визначити за рівнянням

$$\boxed{\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^{n+1} \cdot \frac{x_l}{1-x_l}}, \qquad (180)$$

x_i – мольна доля компонента у вихідній рідині; y_i – мольна доля компонента в дистиляті.

Рівняння (97) справедливе для дистиляції в колонці з числом теоретичних тарілок *n*, якщо α не залежить від складу. Показник степеня рівний α^{n+1}, але не *n*, оскільки враховується нульова тарілка в основі колонки.

Емпіричний вибір конструкції колонки спрямований на досягнення її максимальної ефективності (числа теоретичних тарілок на одиницю довжини), яка залежить від поверхні контакту рідини та пари. Кількість теоретичних тарілок не є постійною характеристикою ректифікаційних колонок, його визначають флегмовим числом.

Флегмове число – це відношення об'єму конденсату (флегми), який повертається через колонку в перегонну колбу, до об'єму дібраного кінцевого продукту.

Чим менше флегмове число, тим менше число теоретичних тарілок (*n*) і гірше розділення, і, навпаки, максимальна ефективність колонки досягається при повному поверненні флегми. Число *n* для цього випадку слугує критерієм порівняння ефективності різних ректифікаційних колонок. Тому звичайна дистиляція, для якої $n = 1$ − окремий випадок ректифікації.

Ректифікацію використовують:

- для розділення речовин із дуже близькими властивостями, наприклад ізотопів одного й того ж елемента ($D = 1{,}001 \sim 1{,}005$);
- у технології або для препаративного розділення різних сумішей органічного та неорганічного походження;
- використовуючи ректифікацію, одержують різні ізотопи, речовини особливої чистоти, продукти нафтопереробки та інше.

Для методу ректифікації мають важливе значення методичні й технічні прийоми проведення процесу розділення. При розділенні хімічно нестійких речовин або речовин із високою температурою кипіння використовують системи вакуумування для проведення процесу при зниженому тиску. Багаторазове повторення актів випаровування – конденсації досягається за допомогою ректифікаційних колонок різних конструкцій: від простих трубок до виробів складної конфі-

гурації. Очевидно, чим менше флегмове число, тим менше *n* і гірше розділення. І навпаки, максимальна ефективність колонки досягається при повному поверненні флегми. Число *n*, яке відповідає цьому випадку, слугує критерієм порівняння ефективності різних ректифікаційних колонок.

У найпростішому вигляді процес багатократного випаровування можна здійснити в багатоступінчастій установці, у першому ступені якої випаровується вихідна суміш. На другий ступінь поступає на випаровування рідина, яка залишилася після відокремлення парів у першому ступені, у третьому ступені випаровується рідина, яка поступила з другого ступеня (після відбору з останньої парів) і т. д. Аналогічно може бути організовано процес багаторазової конденсації, за якого на кожний наступний ступінь поступають для конденсації пари, які залишились після відокремлення від них рідини (конденсату) в попередньому ступені.

При достатньо великій кількості ступенів таким шляхом можна отримати рідку або парову фазу з достатньо великою концентрацією компонента, яким вона збагачується. Але вихід цієї фази буде малий стосовно її кількості у вихідній суміші. Крім цього, описані установки відрізняються громіздкістю та великими втратами тепла в навколишнє середовище.

Значно більш економічне, повне та чітке розділення на компоненти досягається в процесах ректифікації, які проводять, зазвичай, у більш компактних апаратах – ректифікаційних колонах.

Процес ректифікації здійснюється через багаторазовий контакт між нерівноважною рідиною та паровою фазами, які рухаються один відносно одного.

При взаємодії фаз між ними відбувається масо- і теплообмін, зумовлений прагненням системи до стану рівноваги. Унаслідок кожного контакту, компоненти перерозподіляються між фазами: пара дещо збагачується низькокиплячим компонентом, а рідина – висококиплячим. Багаторазове контактування призводить до практично повного розділення вихідної суміші.

Отже, відсутність рівноваги (і, відповідно, наявність різниці температур фаз) при русі фаз із певною відносною швидкістю та багаторазовому їх контактуванні − потрібні умови проведення ректифікації.

Процеси ректифікації здійснюються періодично або безперервно за різних тисків: при атмосферному тиску, під вакуумом, а також під тиском більше атмосферного.

Аналіз роботи ректифікаційних колон. Відомо два основних методи аналізу роботи та обчислення ректифікаційних колон: графоаналітичний (часто цей метод називають графічним) й аналітичний. Графічний метод простіший і наочніший при розгляді аналізу роботи ректифікаційних колон. При цьому вводять такі основні припущення, які мало перекручують дійсний процес, але суттєво спрощують його аналіз і обчислення:

- молярні теплоти випаровування компонентів за однієї і тієї ж температури приблизно однакові (правило Трутона), тому кожен кмоль пари при конденсації випаровує 1 кмоль рідини. Тому кількість парів (у кіломолях), що піднімаються, у будь-якому перерізі колони однакове;
- у дефлегматорі не відбувається зміна складу пари. Якщо вся пара конденсується в дефлегматорі, то це положення відповідає реальним умовам. Тому склад пари, що виходить із ректифікаційної колони, дорівнює складу дистиляту, тобто $Y_p = X_p$;
- при випаровуванні рідини в кип'ятильнику не відбувається зміна її складу. Тому склад пари, яка утворюється в ньому, відповідає складу кубового залишку, тобто $Y_\omega = X_\omega$;
- теплоти змішання компонентів суміші, що розділяється, дорівнюють нулю. При цьому перед подачею в колону суміш підігрівають до температури кипіння рідини в тому перерізі колони, у яке вона поступає.

Дистиляцію й ректифікацію застосовують переважно в препаративних цілях. Дистильована вода залишається основним препаратом аналітика. Перегонку постійно застосовують при очищенні реактивів: кислот, різних органічних розчинників. Ректифікація зберігає основні позиції в отриманні чистих препаратів органічних сполук. Температура виділення певної фракції при ректифікації несе вихідну аналітичну інформацію про її склад. Будь-яка стабілізація температури нагрівання суміші речовин засвідчує виділення індивідуальної речовини чи азеотропної суміші. З прикладів застосування дистиляційних методів в аналізі потрібно відзначити традиційний прийом упарювання розчинів для концентрування нелетких домішок. Вакуумна

дистиляція корисна при аналізі органічних сполук, наприклад для виділення домішок, які визначають запах харчових продуктів.

6.3.4. Молекулярна дистиляція

Молекулярну дистиляцію або дистиляцію у високому вакуумі застосовують для речовин, що не вдається очистити іншими методами: кристалізацією, екстракцією, хроматографією, перегонкою, тому що вони у звичайних умовах при тривалому нагріванні розкладаються. Процес проводиться у високому вакуумі (тиск нижче 0,001 мм рт. ст.). Особливість цієї перегонки – невелика відстань між поверхнею речовини, що переганяється, і холодильником. Вона має бути меншою, ніж середня довжина вільного пробігу молекул при цьому розрідженні, і становити 0,5−2 см. За такого низького тиску молекули речовини, що переганяється, рухаються до поверхні холодильника практично прямолінійно. Процес відрізняє від інших те, що він проходить не за певної температури, а в будь-якому інтервалі температур доти, поки існує перепад температур між поверхнею рідини й холодильника (зазвичай 60−100 °С).

Таким способом розділяють речовини, яким властива низька термічна стійкість. Вираз для коефіцфієнта розподілу в такому разі має вигляд:

$$D = \frac{\frac{x_{конд.}}{1 - x_{конд.}}}{\frac{x}{1 - x}} \qquad (181)$$

$x_{конд}$– мольна частка мікрокомпонента в конденсаті; x – мольна частка його в рідині, що випаровується в даний момент часу.

Приклад вакуумної дистиляції − виділення термічно нестійких компонентів під час аналізу органічних речовин для усунення домішок, які надають неприємний запах харчовим продуктам.

У результаті перегонки, зазвичай, не вдається виділити індивідуальні хімічні сполуки, а можна одержати лише суміші, збагачені певними компонентами. Метод має значення для виділення природних сполук: жиророзчинних вітамінів (А, Б, Е), стероїдів, для розділення й очищення малолетких, термічно нестійких речовин, для

виділення вітамінів із риб'ячого жиру, одержання рослинних олій, для виробництва вакуумних масел.

6.4. Випаровування з твердого тіла (сублімація)

Сублімація – переведення з твердого стану в газоподібний і наступне його осадження у твердій формі (рідку фазу минає).

Сублімацію мікроелементів із твердої основи можна проводити в тому разі, коли наявні мікроелементи мають добру леткість, а матриця важколетка. Проте метод відзначається тривалістю через повільну дифузію мікрокомпонентів із глибини частинки до поверхні, а також можливі сорбційні процеси. Сублімацію домішок можна значно прискорити, якщо її проводити у вакуумі. Крім того, у разі сублімації у вакуумі усувається вплив повітря, яке може перешкоджати сублімації через окислювальні властивості. Обидва способи (в атмосфері та у вакуумі) практично застосовуються.

Розділ 7. Мембранні методи й методи внутрішньофазового розділення

Процеси розділення рідких систем відіграють важливу роль практично в усіх сферах людської діяльності. Для здійснення цих процесів давно використовують такі способи: перегонку та ректифікацію, абсорбцію й адсорбцію, екстракцію та інші фізико-хімічні, хімічні, фізичні й механічні методи. Широко застосовуваний метод розділення − розділення з використанням напівпроникних мембран (мембранні методи). Мембранні методи розділення сумішей використовують у хімічній і нафтохімічній промисловості, у біотехнології і медичній та харчовій промисловостях. Найбільш широко використовують мембранні процеси при обробці води й водних розчинів, очистці стічних вод.

7.1. Мембранні методи розділення

Мембрана – плівка або плоске тіло, довжина якого за двома координатами значно перевищує довжину за третьою. Мембрани можуть бути проникними для рідин і газів або непроникними.

Зазначимо: продукт, який пройшов через мембрану, прийнято називати *перміатом*, а розділяючу суміш, яка залишилась перед мембраною, – *ретантом* (інколи концентратом).

Найважливішою функціональною характеристикою будь-яких мембран є *коефіцієнт затримування (селективності) розчиненої речовини* φ (%):

$$\varphi = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\ \% = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \cdot 100\ \%, \qquad (182)$$

де c_1 і c_2 – концентрація речовини у вихідній суміші й перміаті відповідно, та питома продуктивність (об'ємний потік) крізь мембрану:

$$G_0 = \frac{\Delta V}{F \cdot \Delta \tau}, \qquad (183)$$

де G виражається об'ємом (або масою) перміату V, що отримується за даної рушійної сили за одиницю часу τ одиниці робочої поверхні F мембрани.

Обидві ці функціональні характеристики не є константами напівпроникних мембран, оскільки значною мірою залежать від зовнішніх умов проведення процесу розділення (тиску, температури, концентрації, гідродинамічних умов тощо). Тому часто для характеристики функціональних властивостей мембран, які застосовують у баромембранних процесах, використовують ще два показники: коефіцієнт фільтрування та коефіцієнт Ставермана.

Коефіцієнт фільтрування дорівнює об'ємному потоку, нормованому за градієнтом тиску Δp:

$$l_p = \frac{G_0}{\Delta p} = \frac{\Delta V}{F \cdot \Delta \tau \cdot \Delta p}. \qquad (184)$$

Коефіцієнт відбиття мембрани (коефіцієнт Ставермана) дорівнює нулю для повністю проникної для даної розчиненої речовини мембрани та одиниці – для ідеально напівпроникної мембрани. У наступному рівнянні $\Delta \Pi$ – різниця осмотичних тисків розчину з обох боків мембрани:

$$\sigma = (\frac{\Delta p}{\Delta \Pi})_{G_i \to 0} \qquad (185)$$

Коефіцієнт відбиття мембрани характеризує її властивості без урахування умов використання мембрани. Однак на нього значно впливає анізотропність внутрішньої будови мембрани (градієнт діаметра пор у перерізі мембрани), що значно ускладнює визначення істинного» значення цього показника.

Мембранні методи не дають переваги щодо чистоти розділення в одностадійному процесі, однак дають змогу домогтися значної продуктивності стосовно кількості компонентів. Саме ці переваги привели до швидкого розвитку та використання таких технологічних процесів, як електродіалізне опріснення природних вод, мембранне розділення газових сумішей, ультрафільтраційне отримання ферментів і т. д. Мембранна технологія не тільки заміняє загальноприйняті методи розділення, такі як випаровування, ректифікація, екстракція, а й застосовується в галузях, де традиційні методи малоефективні. Це, насамперед, розділення продуктів електролізу, проведення реакцій іонного заміщення, використання мембран як твердого електроліту в топливних елементах.

Незалежно від агрегатного стану фаз вивчення механізму мембранного транспорту ґрунтується на трьох основних підходах: феноменологічному, з позиції принципів нерівноваги термодинаміки та з

допомогою теорії абсолютних швидкостей реакції. В останніх двох підходах при виведенні виразів для потоку *i*-ї речовини використовують спроби врахування максимально можливого числа параметрів, здатних впливати на величину потоку. Однак при переході до реальних систем доводиться значно спрощувати теоретичний розгляд у зв'язку з неможливістю достовірного визначення всіх змінних, які входять у загальні залежності. У результаті майже завжди приходять до простих рівнянь, які використовують у межах феноменологічного підходу. Відповідно до цього підходу перехід речовини через мембрану може здійснюватись за трьома типами масопереносу:

1) молекулярна дифузія за рахунок градієнтів хімічного потенціалу чи температури;

2) електроміграції заряджених частин в електричному полі, яке виникає за рахунок різниці потенціалів на границі розподілу фаз;

3) перенос речовини за рахунок конвективного руху середовища під дією градієнта тиску чи колективного руху іонів одного знаку заряду вздовж границі розподілу фаз.

Сумарний потік j_i будь-якого компонента являє собою загалом суму трьох складників:

$$J_i = Дифузія + Електроміграція + Конвекція$$

Наявність цих компонентів тією чи тією мірою характерні для будь-якого мембранного процесу. Основний тип масопереносу в першу чергу визначається характером основної сили. Дифузія може бути визнана градієнтом хімічного потенціалу, електроміграція – градієнтом електричного потенціалу, конвекція – градієнтом тиску чи електричного потенціалу. При розгляді мембранних процесів доречно об'днати їх у групи за характером основної сили процесу відповідно до загальної класифікації мембранних методів. Потрібно врахувати, що дифузія через мембрану може бути викликана й градієнтом температури. Але явища термодіалазу й термоосмосу поки не вийшли на рівень методів розділення. Як єдине виключення можна згадати мембранну дистиляцію: перенесення речовини з рідкої фази в рідку через розділяючу газову фазу в порах мембрани.

Перенос речовин через мембрану відбувається під дією різниці концентрацій, різниці електричних потенціалів по обидві сторони мембрани й різниці тисків.

Методи мембранного розділення, де рушійною силою процесу є:

− різниця концентрацій речовини на границях мембрани – *діаліз*;

- різниця електричних потенціалів по обидві сторони мембрани – *електродіаліз*;
- перепад тиску по обидві сторони мембрани лежить в основі баромембранних методів розділення: *мікрофільтрації*, *ультрафільтрації* та *зворотного осмосу*.

Дифузійні методи розділення:

- діаліз;
- випаровування крізь мембрану;
- газодифузійне розділення.

Електродифузійні методи розділення:

- електродіаліз;
- доннанівський діаліз;
- електроосмос;
- електрофільтрація.

Баромембранні методи розділення:

- фільтрація;
- ультрафільтрація;
- зворотний осмос.

Переваги мембранних методів:

- простота й компактність апаратурного оформлення;
- екологічна чистота;
- неперервність процесу,
- можливість його автоматизації.

Мембранні технології не тільки заміняють загальновідомі методи розділення – випаровування, ректифікацію, екстракцію, а й застосовують в тих галузях, де традиційні методи непридатні або малоефективні. Найперше – це розділення продуктів електролізу, проведення реакцій іонного заміщення, використання мембран як твердого електроліту в паливних елементах.

7.1.1. Дифузійні методи розділення

Дифузійні методи використовують для розділення речовин у газоподібному та рідкому станах.

Молекули речовин у газоподібному та рідкому стані перебувають у безперервному та хаотичному русі. Середня кінетична енергія газоподібних частинок пов’язана з їх середньою швидкістю та молекулярною масою:

$$E = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}kT\ , \qquad (186)$$

де k – константа Больцмана.

За однієї і тієї ж температури середні кінетичні енергії всіх частинок дорівнюють відповідно для двох різних газів:

$$\boxed{\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}}. \qquad (187)$$

Тому при проходженні суміші газів через пористі тіла під дією тиску (*трансфузія*) або концентрації (*дифузія)* відбувається розділення частинок із різними молекулярними масами (методи трансдифузії та дифузії − відповідно).

Існує метод *термодифузії* – розділення можливе на основі градієнта температур. Кількісний рух молекул M_υ більший у важких молекул. З ростом температури різниця значень M_υ важких і легких молекул збільшується. Тому важкі молекули, переміщаючись у напрямку нижчих температур, довше зберігають напрямок і швидкість руху. Ця справедливість чинна і для молекул рідини. Методом термодифузії можна розділити речовини не тільки різної маси, а й різної форми, тому його використовують для розділення органічних речовин, зокрема ізотопів.

Елементарні закони, яким відчиняється перенос речовини, що розподіляється, з однієї фази в іншу, − закон молекулярної дифузії, закон масовіддачі, закон масопровідності.

Закон молекулярної дифузії (перший закон Фіка). Молекулярна дифузія в газах і розчинах рідин відбувається в результаті хаотичного руху молекул, не пов’язаного з рухом потоку рідини. Відбувається перенос молекул речовини, що розподіляється, з ділянки високих концентрацій у ділянку низьких концентрацій. Кінетика переносу відповідає в цьому випадку першому закону Фіка: *кількість продифундованої речовини пропорційна градієнту концентрацій, площі, перпендикулярній напрямку дифузійного потоку та часу:*

$$dM = -D\frac{\partial C}{\partial X}dFd\tau \qquad (188)$$

де dM – кількість продифундованої речовини; $\partial C/\partial X$ – градієнт концентрацій у напрямку дифузії; dF – елементарна площадка, через яку проходить дифузія; dr – тривалість дифузії; D – коефіцієнт пропорційності, або коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії показує, яка кількість речовини дифундує через поверхню 1 м^2 упродовж 1 с при різниці концентрацій на відстані 1 м дорівнює одиниці.

Знак мінус у правій частині рівняння показує, що при молекулярній дифузії в напрямку переміщення речовини концентрація зменшується.

Очевидно, що спосіб вираження концентрації та її розмірність визначають розмірність коефіцієнта дифузії.

Якщо прийняти одиниці вимірів $[M] = кг$, $[F] = м^2$, $[m] = с$, $[C] = кг/м^3$, $[X] = м$, то одиниця виміру D буде:

$$D = [\frac{MX}{FC\tau}] = \frac{кг \cdot м \cdot м^3}{м^2 \cdot с \cdot кг} = \frac{м^2}{с}. \qquad (189)$$

Чисельні значення коефіцієнту дифузії беруть з довідника або обчислюють за такими формулами:

$$D = \frac{0{,}0435T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})}\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad \text{і} \quad D = \frac{8{,}2 \cdot 106T}{\mu \cdot V^{1/3}}[1 + (\frac{3V_B}{V_A})^{2/3}],$$

для газів і рідин − відповідно:

$$D = \frac{0{,}0435T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})}\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \qquad (190)$$

$$D = \frac{8{,}2 \cdot 106T}{\mu \cdot V^{1/3}}[1 + (\frac{3V_B}{V_A})^{2/3}], \qquad (191)$$

де T – абсолютна температура, *К*; P – тиск, *Па*; V і V – мольні об'єми взаємодіючих речовин, мл/моль; M_A і $M_в$ – мольні маси, *кг/моль*; μ − в'язкість рідини, у якій відбувається дифузія.

Коефіцієнт дифузії залежить від агрегатного стану системи (D для газів приблизно на чотири степені вище, ніж для рідин). Коефіцієнт дифузії збільшується зі збільшенням температури і зменшується з підвищенням тиску. Коефіцієнт дифузії в рідинах (на відміну від газів) суттєво змінюється зі зміною концентрації.

Остання формула (191) справедлива лише для розбавлених розчинів. Для концентрованих розчинів потрібен відповідний перерахунок, для якого рекомендується така залежність:

$$D_x = D\frac{d\ln a}{d\ln C} = D(1+\frac{d\ln\gamma}{d\ln C}), \quad (192)$$

де D_x – коефіцієнт дифузії в розчині з концентрацією C; a – активність дифундуючої речовини; C – концентрація дифундуючої речовини; γ – коефіцієнт активності.

Диференційне рівняння молекулярної дифузії (другий закон Фіка) виражається таким співвідношенням:

$$\frac{dC}{d\tau} = D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}). \quad (193)$$

Закон масовіддачі (закон Щукарева). Основний закон масовіддачі, або конвективної дифузії, уперше сформулював Щукарев при вивченні кінетики розчинення твердих тіл. Він може бути сформульований так: кількість речовини перенесеної від поверхні розподілу фаз у сприймаючу фазу, пропорційна різниці концентрацій у поверхні розподілу фаз і в ядрі потоку сприймаючої фази, поверхні фазового контакту та часу:

$$d^2M = \beta(C_r - C_f)dFd\tau, \quad (194)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, який характеризує перенос речовини конвективними та дифузійними потоками одночасно; C_r – концентрація у сприймаючій фазі біля поверхні розподілу фаз; C_f – концентрація в ядрі потоку сприймаючої фази.

При цьому слід зазначити, що концентрацію на границі розглядають як рівноважну концентрацію.

Якщо прийняти одиницю виміру [M] = *кг*, [F] = $м^2$, [τ] = *с*, [C] = *кг/м*^{3}, то одиниця виміру β буде:

$$[\beta] = [\frac{M}{F\tau(C_r - C_f)}] = \frac{кг\cdot м^3}{м^2\cdot с\cdot кг} = \frac{м}{с}. \quad (195)$$

Коефіцієнт масовіддачі показує, яка кількість речовини передається від поверхні розподілу фаз у сприймаючу фазу через 1 м^2 поверхні фазового контакту впродовж 1 с при різниці концентрацій, яка дорівнює одиниці.

7.1.1.1. Діаліз

Діаліз – оснований на різниці у швидкостях проникнення різних частинок через мембрану. Це є мембранний процес, рушійна сила

якого − градієнт концентрації розчинених речовин із обох боків мембрани. Діаліз відбувається з використанням непористих (дифузійних) мембран і застосовується для розділення речовин, що значно відрізняються за молекулярною масою. Недолік методу − його низька продуктивність і великі об'єми розчинника. Діаліз раціонально використовувати в технологічних процесах після ультра- або мікрофільтрувального концентрування розчинів високомолекулярних сполук чи колоїдів.

Для кількісного опису діалізу використовують рівняння дифузії Фіка. Перший закон Фіка дає змогу описати стаціонарний процес за допомогою рівняння (105). Швидкості діалізу двох речовин із різними молекулярними масами підчиняються даному рівнянню, згідно з яким за однієї і тієї ж температури середні кінетичні енергії всіх частинок рівні. Це рівняння справедливе для частинок однакової форми і строго виконується для сферично симетричних частинок.

Відповідно до рівняння Фіка швидкість переносу речовини через мембрану пропорційна коефіцієнту дифузії. Якщо діаліз проводять із використанням інертних мембран, для яких коефіцієнт розподілу речовин на границях фаз, що віддає – мембрана – фаза, що приймається рівним 1, то найбільший ефект розділення досягається при розділенні компонентів, які сильно відрізняються за розміром і формою молекул, тобто які мають найбільшу різницю в коефіцієнтах дифузії. Незважаючи на низьку швидкість процесу, діаліз через інертні мембрани важливий для розділення компонентів дуже нестійких до впливу зовнішніх факторів – температури, тиску, електричного потенціалу. Тому такий процес застосовують у хімічних дослідженнях, у тому числі при концентруванні білків, розділенні амінокислот і т. д.

Відповідний інтерес являє використання в аналітичній практиці діалізу для стабілізації іонної сили середовища. Така проблема часто виникає при розробленні потенціометричних засобів неперервного контролю технологічних середовищ. Використовуючи високу проникливість силіконових каучуків стосовно нейтральних молекул, можна вводити в аналізуючий розчин фонові електроліти, які слабо дисоціюють у концентрованих розчинах.

Можливість збільшення ефективності діалізного розділення випливає безпосередньо з рівняння Фіка; оскільки потоки речовин пропорційні градієнтам їх концентрацій у мембрані, потрібно добирати умови, які збільшують ці різниці. Розглянутий раніше діаліз через

інертні мембрани називається *пасивним транспортом*. Якщо речовина будь-яким чином взаємодіє з мембраною, то така взаємодіє може призвести до різких концентраційних змін на міжфазних границях, а це, своєю чергою, до зміни концентраційних градієнтів, які переносять речовину в мембрані. Саме для характеристики подібних мембран використовують визначення «селективні» чи «селективнопроникливі». Мірою їх селективності, як і в разі інших методів розділення, основаних на відмінностях у міжфазному розділенні речовин, є відношення коефіцієнтів розділення.

Для селективних мембран величина діалізного потоку описується рівнянням

$$j_i = \frac{D_i}{l}(K_{D_1C_1} - K_{D_2C_2}) \qquad (196)$$

де l – товщина мембрани.

Діалізне перенесення будь-якої речовини у фазі мембрани завжди індукціюється градієнтом його концентрації. І якщо речовину розуміють як визначену хімічну сполуку, яка існує тільки в одній фазі, жодного переносу проти градієнта його концентрації не відбувається. Якщо ж речовину розуміти як цільовий продукт, що виділяється, то тоді справді можна створити умови, за яких процес переносу через мембрану буде йти проти градієнта його концентрації, але градієнт не у фазі мембрани, а між фазою, що віддає і фазою, яка приєднує. Як найпростіший приклад можна навести виділення іонів металів за допомогою рідкої мембрани з хелатоутворюючим перенощиком. Для цього досить створити в розчині, що віддає кислотність, яка відповідає умовам утворення хелату, що екстрагується, а в розчині, що приймає – відповідну умовам його руйнування. Цей випадок у термінології біохімічних моделей еквівалентний *активному переносу*.

Індивідуальність речовин найбільшою мірою проявляється в хімічних реакціях, реалізація оптимальних умов діалізного розділення можлива з використанням *реакційних мембран*, перенесення речовин, через які визначається утворення нових сполук у фазі мембрани. Важливий клас мембран цього типу − *клітинні мембрани*, які забезпечують життєдіяльність усіх відомих біологічних видів. Цікавою сферою аналітичного застосування клітинних мембран живих організмів є біотестування природних вод на утримання токсичних речовин. Рівень забруднення води оцінюється за реакцією різноманітних живих організмів, у різному степені чутливих до ядер неорганічного й органічного походження.

У діалізі розрізняють також *рідкі* мембрани. Дослідження процесів діалізу через рідкі мембрани проводять спеціалістами галузі розділення неорганічних речовин і біохіміками незалежно. Процес селективного транспорту речовини через рідку мембрану розглядається як сукупність послідовних стадій:

1) утворення перенощиком, який присутній у мембрані, сполуки з речовиною, що переноситься;

2) дифузія утвореної сполуки через мембрану;

3) розпад утвореної сполуки й вихід речовини, що переноситься у розчин, який приймає;

4) повернення перенощика до границі з розчином, що віддає.

Одна з найбільш складних проблем діалізного розділення на рідких мембранах – забезпечення стійкості мембрани в процесі функціонування. При цьому розглядають декілька можливих варіантів здійснення процесу.

В аспекті практичного застосування можна говорити про *рідкі мембрани емульсійного типу*, вперше запропоновані наприкінці 60-х рр. Мембрани цього типу є емульсією, яка приймається водною фазою в екстрагенті. У процесі діалізу компонент, що вилучається з водного розчину, переноситься через екстрагент, який оточує приймаючу фазу. Високу ефективність емульсійних мембран визначають практично безмежністю площі поверхні розділу фаз за мінімальної товщини мембрани, що забезпечує високу швидкість процесу.

Використання рідких емульсійних мембран у хімічному аналізі сьогодні має, скоріше, ілюстративний, ніж методичний характер. Для прикладу можна привести метод спектрофотометричного визначення урану з використанням рідкої емульсійної мембрани на основі циклогексану. Приймаючий водний розчин арсеназо III емульгується в циклогексанолі з використанням відповідного емульгатора. У результаті утворюється стійка емульсія, у якій краплі приймаючого розчину оточені плівкою розчину арсеназо III в циклогексанові, який виконує роль рідкої мембрани. Отриману емульсію вводять у вихідний розчин. Після проведення діалізу й відділення вихідного розчину емульсія руйнується і концентрація урану в приймаючій фазі визначається електрофотометрично.

Порівнюючи швидкості діалізу дослідженої речовини й речовини з відомою масою, можна знайти молекулярну масу невідомої речовини.

Сфера застосування методу: видалення солей і низькомолекулярних домішок із білків.

7.1.1.2. Випаровування крізь мембрану

Дифузійний мембранний процес у системі рідина – тверде тіло – газ отримав назву випаровування крізь мембрану. Це процес пропускання певних компонентів через мембрану, коли розчин, що розділяється, контактує з мембраною з однієї сторони, а компонент, що дифундує у вигляді пари, відводиться з іншої сторони мембрани за допомогою вакууму або потоку інертного газу.

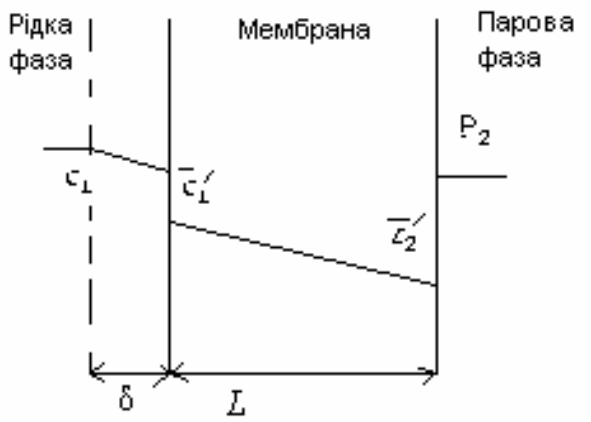


Рис. 44. **Дифузійний мембранний процес**

Концентраційні профілі для цього процесу зображені на рис. 44. Така схема справедлива для випаровування мікроелемента суміші розділення, коли ємкість мембрани, що поглинає на границі поділу з фазою, що віддає повністю вичерпана. Теоретично для мікроелемента можна представити схему, повністю аналогічну діалізному процесу. Але оскільки випаровування крізь мембрану розглядають як альтернативу дистиляції при розділенні сумішей, концентрація дифундуючої речовини в мембрані в стаціонарному стані виявляється меншою за концентрацію у фазі, що віддає.

Розділення в цьому разі досягається за рахунок вибраного поглинання мембранною фазою одного із компонентів розділяючої суміші.

Найбільші переваги випаровування через мембрану при розділенні азеотропних сумішей компонентів, які значно відрізняються за полярністю, наприклад, водно-спиртових розчинів. Випаровування через мембрану доцільно використовувати і при розділенні термічно нестабільних сумішей.

7.1.1.3. Газодифузійне розділення

До дифузійних процесів належить газодифузійне розділення, тобто процес розділення газів при переносі через тверду чи рідку мембрану. Ґрунтується на відмінності коефіцієнтів дифузії в непористих полімерних мембранах і здійснюється під дією градієнта концентрацій відповідно до законів молекулярної дифузії.

Рухома сила даного процесу − градієнт концентрацій переносного газового компонента, зумовлений різницею парціальних тисків

газу по обидві сторони мембрани. Загалом цей процес характеризується тими ж закономірностями, що й діаліз. Більшість полімерних мембран стосовно типових газових сумішей характеризується відносно невисоким коефіцієнтом розділення (табл. 30).

Таблиця 30

Коефіцієнти розділення газових сумішей

Матеріал мембрани	Коефіцієнт розділення				
	He/N_2 $_2$	**He/CH_4**	**O_2/N_2**	**H_2/N_2**	**CO_2/O_2**
Силіконовий каучук	1,5	0,39	2,3	–	–
Натуральний каучук	3,4	–	2,8	6,4	5,9
Поліетилен	5,3	–	2,3	–	25
Полікарбонат	15	19	5,9	–	0,5
Фторопласт	25	44	3,1	9,4	2,8

В аналітичній хімії процеси газодифузійного розділення використовують при отриманні особливо чистого водню для газової хроматографії. Проникність мембран на основі паладієвих сплавів стосовно водню, на декілька порядків перевищують проникність стосовно інших газів, дає змогу отримувати гідроген чистіший, ніж при електролітичному способі. Друге аналітичне застосування газопроникних мембран – газові сенсори. Основна функція мембран у цьому разі – використати чуттєвий елемент датчика від безпосереднього контакту з контролюючим середовищем, що особливо важливо при визначенні концентрації газів у розчинах.

З інших мембранних процесів дифузійного розділення газів можна виділити розділення в системах газ – тверде тіло – рідина або газ – рідина – рідина. Такі мембранні процеси використовують для газовиділення з рідкої фази, що приймає чи для насичення газів у м’яких умовах за аналогією з уведенням фонового електроліту в рідинах діалізаторів. На сьогодні цей процес реалізований в оксигенгенераторах крові.

7.1.2. Електродифузійні методи розділення

7.1.2.1. Електродіаліз

Електродіаліз – діаліз із накладанням напруги. Використовують тоді, коли речовини, які розділяють, − іони.

Якщо до мембрани прикласти електрорушійну силу, то масоперенесення для заряджених частинок головно стане електроміграція.

Електроміграційний потік речовини через мембрану (J_i^M) зображується так:

$$\boxed{J_i^M = u_i \cdot z_i \cdot c_i \cdot \frac{d\varphi}{dx}}, \qquad (197)$$

де u_i, z_i, c_i – відповідно, рухливість, заряд та концентрація іонів у фазі мембрани; $\frac{d\varphi}{dx}$ – градієнт потенціалу на мембрані.

Із цього рівняння випливає: для речовин із близькими іонними радіусами селективність їх розділення залежатиме від різниці їх концентрацій у фазі мембрани.

Очевидно, що для компонентів із близькими іонними радіусами не можна очікувати суттєвих відмінностей у рухомостях. Несуттєві й можливі відмінності у величині заряду іонів. Тому проявлення селективності при електродіалізному переносі пов'язані переважно з різницями в концентрації іонів у фазі мембрани. На відміну від дифузійних процесів, при здійсненні яких мають місце обмеження по величині рухомої сили, у разі міграційного процесу таке обмеження, на перший погляд, знімається через утворення практично будь-якого градієнта потенціалу на мембрані.

Найбільше поширення отримав *електродіаліз через іонообмінні мембрани*. У загальному випадку селективність іонообмінних мембран обмежена виборчим переносом катіонів (кат іонообмінні мембрани) чи аніонів (аніонообмінні мембрани). Відповідно основна сфера їх застосування в електродіалізі – сумарне виділення катіонів чи аніонів із розчинів для знесолення морської води чи очистки стічних вод. Відомі також приклади застосування електродіалізу для виділення і концентрування іонних сумішей із водних розчинів. Іонообмінні мембрани виявляються суттєво ефективнішим середовищем для електроміграційного розділення іонів порівняно з водними розчинами.

Як і у випадку діалізу, можливості селективного виділення в електродіалізному процесі пов'язані з використанням *рідких реакційних мембран*. Прискорення переносу речовин через шар екстрагенту під дією електричного струму практично знімає обмеження в товщині мембран, однак при цьому різко звужує коло можливостей екстракційних систем за рахунок виникнення додаткової умови електролітичної дисоціації комплексі в органічній фазі.

Серед відомих схем побудови рідких мембран для застосування в процесах електродіалізу найбільш привабливий варіант *імпрегнованої* мембрани. За цієї схемі екстрагент у порах інертного носія практично зберігає незмінними свої селективно-транспортні властивості. *Пластифіковані* мембрани, володіючи великою міцністю зв'язування екстрагенту, характеризуються значно меншою рухомістю іонів і меншим ступенем дисоціації розділяючих речовин. Нарешті, розглядається схема побудови рідкої мембрани *у вигляді шару вільного екстрагенту*, розміщеного між двома неселективнопроникаючими для іонів перегородками, наприклад із целофану.

Одна з найбільш привабливих сфер застосування екстракційних мембран в процесі електродіалізу − вибіркове виділення ацидокомплексів металів із розчинів із високою концентрацією мінеральних кислот і солей.

Найбільшого практичного застосування в галузі аналітичної хімії набув *електродіаліз* завдяки іонообмінним мембранам. Властивості їх залежать від природи іоногенних груп, наявних у мембрані.

7.1.2.2. Доннанівський діаліз

Доннанівський діаліз – мембранний метод, що використовує взаємодифузію.

Названий доннанівским діалізом на честь Доннана, який досліджував особливості рівноваги, на границях селективної мембрани й розчину. Доннанівский діаліз застосовують для видалення з розведених стічних і виробничих розчинів ізотопів 137Cs, 90Sr, меркурію, плюмбуму, цинку, купруму, аргентуму, ніколу, кадмію, хрому.

На відміну від звичайного діалізу, рухомою силою якого є концентраційний градієнт, у доннановському діалізі рухому силу процесу визначає різниця доннановських потенціалів, яка виникає границях поділу фаз зі сторони розчину, що віддає і приймає за наявності між ними концентраційних градієнтів іонів. Добираючи склад розчину, що приймає, т. зв. реверсійного електроліту, можна створити умови для переносу визначених іонів проти градієнта концентрації під дією електричного поля у фазі мембрани, тим самим добиваючись їх концентрування. У склад реверсійного електроліту вводять іони, які не заважають наступному аналізу.

Доннанівський діаліз використовують у роботі для контролюючого введення визначених іонних форм в аналізуючий розчин без

його забруднення відповідними протиіонами для коректування іонного складу аналізуючого розчину, а також для усунення заважаючого впливу NO_3^-, розчиненого оксигену, катіонів і нейтральних речовин при вольтамперометричному визначенні NO_2^-. Розглянута можливість інтенсифікації донновського діалізу через накладання змінного електричного поля. Запропоновані конструкції складників для доннанівського діалізу дають змогу отримувати високі коефіцієнти концентрування іонів (50–70) із більших за об'ємом проб (до 2 $дм^3$) упродовж 15–30 хв. Ще одна сфера застосування донновського діалізу в аналітичній хімії − іонна хроматографія. Мембрани у вигляді капілярів, на яких реалізується процес донновського діалізу, використовують для зниження фонового сигналу при кондуметричному детектуванні іонів.

7.1.2.3. Електроосмос

Електроосмос – процес перенесення розчинника під дією електричного поля без накладання гідростатичного тиску на мембранну систему.

На відміну від електродіалізу, тут компонентом, який переноситься, є розчинник. На практиці застосування цих двох методів майже однакове, тому що обидва процеси можуть відбуватися одночасно.

Традиційно електроосмос трактують як електрокінетичне явище, що виявляється в переміщенні рідини вздовж зарядженої поверхні. При електроосмосі з водних розчинів солей мембрана залишається непроникною для іонів, які мають однойменний знак заряду із зарядом поверхні мембрани.

Механізм затримування іонних домішок при електроосмосі можна пояснити з позицій протитечієвого електроміграційного процесу. У випадку негативно заряджених мембран напрям електроосмотичного перенесення води є протилежним до напряму електроміграції аніонів під дією електричного поля. І якщо лінійна швидкість електроміграції аніонів до анода перевищує за абсолютним значенням лінійну швидкість електроосмотичного перенесення води, то спостерігається кількісне затримування аніонів в анодній камері. Аналогічно – для умов затримання катіонів у катодній камері електроосмосі через позитивно заряджені мембрани.

Вибірковість проникнення пористих мембран для іонів одною знаку заряду при електроосмотичному перенесенні води покладено в

основу методик електроосмотичного концентрування аніонних і катіонних форм елементів із гранично розведених розчинів. Можливості методу об'єктивно обмежені сумарним вмістом у розчині іонних домішок на рівні $1 \cdot 10^{-3}$ М, оскільки об'ємна швидкість електроосмотичного руху різко зменшується зі збільшенням загального солевмісту. Максимум швидкості відповідає чистій воді.

Серед безреактивних методів сумарного концентрування іонних форм електроосмос виявляється найбільш альтернативним до випаровування стосовно експресності та повноти виділення.

Традиційно електроосмос розглядають як одне з електрокінетичних явищ, яке проявляється в русі рідини вздовж зарядженої поверхні під впливом зовнішнього електричного поля. Виникнення електроосмотичного потоку пояснюють із позиції теорії подвійного електричного шару як ефект, що викликається рухом іонів одного знаку вздовж границі розподілу фаз. Тому, незважаючи на електроміграційну природу явища, електроосмотичне перенесення розчинника через мембрану відповідає конвективному механізму процесу масоперенесення. Той факт, що при електроосмосі з водних розчинів солей мембрана виявляється непроникною для іонів, що мають однаковий заряд із зарядом поверхні мембрани, уперше відзначений при вивченні електрокінетичних властивостей мембран із пористого політетрафторетилену. Механізм утримання іонних сумішей при електроосмосі можна пояснити з позиції протиструмного електроміграційного процесу. У разі негативно заряджених мембран напрям електроосмотичного переносу води протилежний напряму електроміграції аніонів під дією електричного поля. І якщо лінійна швидкість електроміграції аніону до анода перевищує за абсолютним значенням лінійну швидкість електроосмотичного переносу води, то спостерігається кількісне утримання аніонів в анодній камері.

Проявлення вибраної проникності пористих мембран для іонів одного знаку заряду при електроосмотичному переносі води покладено в основу методик електроосмотичного концентрування аніонних і катіонних форм елементів із дуже розбавлених розчинів. Можливості методу обмежені сумарним вмістом у розчині іонних речовин на рівні $1 \cdot 10^{-3}$ М, оскільки швидкість електроосмотичного потоку різко падає зі збільшенням вмісту солі. Максимум швидкості відповідає чистій воді.

На параметри електроосмотичного концентрування практично не впливає присутність у розчині недисоційованих чи малодисоційова-

них сполук. Тому електроосмос застосовують для концентрування заряджених форм сумішей, у тому числі й колоїдних, із водних розчинів полярних органічних і малодисоційованих неорганічних сполук (етиленгліколь, глюкоза, пероксид водню, борна кислота). Метод можна також застосовувати для концентрування електрозаряджених органічних сумішей, наприклад продуктів деструкції іонообмінних смол. За допомогою електроосмосу визначали вміст органічних сумішей у воді на виході з іонообмінних фільтрів із різною загрузкою.

Наявність строгих кореляцій між умістом електрозаряджених форм в аналізованому розчині та коефіцієнтом концентрування, загальним умістом органічних сумішей і кількістю електрозаряжднених форм дає підстави розглядати методику електроосмотичного концентрування як ефективний спосіб контролю якості води, отриманої методом іоннообмінної деіонізації. Навіть на промисловому фільтрі за близької до оптимальної швидкості фільтрації та безперервному режимі фільтрації сумарний уміст органічних сумішей у воді при іонообмінній деіонізації становить 20 ± 10 мкг/мл.

Більшість методів аналізу відносна, і для аналізу води високої чистоти потрібні стандартні розчини, які можливо приготувати лише за наявності води більш чистої за вмістом визначуваних сумішей, ніж аналізуюча. Для отримання води високої чистоти і в лабораторних, і в технологічних умовах сьогодні застосовують метод іонообмінної деіонізації.

Схема глибокої очистки води електроосмотичним методом передбачає послідовне проведення операцій електроосмотичної фільтрації через дві пористі мембрани з різним знаком заряду поверхні. Можна говорити, що електроосмос дає змогу отримувати в лабораторних умовах воду вищої якості за вмістом іонних сумішей, ніж іонний обмін.

Як близький аналог електроосмотичного методу концентрування іонних сумішей і деіонізації води можна розглядати процес електрофільтрації. Якщо утримання іонів при електроосмосі визначається відношенням лінійних швидкостей електроміграції та протилежно направленого руху з конвективним потоком розчину, викликаний електроосмосом, то аналогічний ефект можна отримати й за відсутності електроосмосу за рахунок механічної фільтрації розчину через пористу мембрану з відповідною швидкістю. Можливість такого підходу підтверджують дані з утримання іонів натрію і цезію при фільтрації розчинів їх солей через мембрану з діаметром пор 1,2 мкм.

Існують граничні значення різниць потенціалів і відповідних густин струму, за яких не спостерігається проходження іонів у фільтрат, тобто відбувається кількісне концентрування катіонів. При одночасному концентруванні декількох катіонів з різною рухомістю різниця потенціалів, які забезпечують повноту осадження, вибирають відповідно до мінімального значення рухомості.

При зміні полярності електричного току аналогічні закономірності характерні і для аніонних форм елементів. Електронейтральність розчинів забезпечується, як і у випадку електроосмосу, відповідними реаціями H^+ чи OH^- іонів. Значення струму, що забезпечує повне утримання іонів одного знаку заряду, великою мірою залежить від концентрації іонів у вихідному розчині. Остання обмежує сферу використання методу електрофільтрації й електроосмосу сумарної концентрації іонних сумішей $1 \cdot 10^{-3}$ М. За вищих концентрацій значення густин струмів, які відповідають повному утриманню іонів, стають дуже високі й викликають порушення процесу електрофільтрації через омічний розігрів й інтенсивне газовиділення.

7.1.2.4. Електрофільтрація

Електрофільтрація через пористі мембрани, як і електроосмос, − методом виділення однойменно заряджених іонів. Його можна використовувати для сумарного концентрування іонних форм елементів із розбавлених розчинів. При послідовній електрофільтрації розчинів в електричних полях протилежної полярності досягається ефект деіонізації. Основний недолік методу порівняно з електроосмосом – необхідність експериментального підбору умов проведення процесу: швидкості фільтрації і різниці потенціалів або сили струму для даного складу розчину і типу мембрани, що застосовується.

7.2. Баромембранні методи

Як уже зазначали вище, до баромембранних методів належать:

- *фільтрування* (для відділення твердих частинок, діаметр яких понад 10 мкм), мікрофільтрування (відділення частинок із діаметром від 0,02 до 10 мкм), ультрафільтрування (відділення частинок із діаметром менше 0,02 мкм), нанофільтрування;
- *зворотний осмос*.

Фільтрування – один із процесів розділення, який дає змогу обмежувати і/чи регулювати рух частинок певного виду через бар'єр. Процес розділення через бар'єр описується такими силами:

1) механічний тиск (фільтрування, мікро-, ультра-фільтрування, обернений осмос);

2) різниця в хімічних потенціалах (обернений осмос, діаліз);

3) міграція в електричному полі (електродіаліз).

Відмінність між різними типами процесів розділення дещо умовна, у кожному процесі розділення присутній більше одного механізму.

До фільтрувальних матеріалів належать:

1. Фільтри:

а) ситчасті – розділяють частинки на своїй поверхні; бувають мікропористі (розмір пор однаковий у всьому об'ємі) й асиметричні (пори з одніє сторони більші, як з іншої);

б) «глибинні» – зроблені з матриці випадково зорієнтованих волокон з'єднаних разом).

2. Мембрани класифікують ґрунтуючись на:

а) структурі (пористість, непористість),

б) морфологічних характеристиках (тверді, рідкі),

в) застосування мембран для розділення двох газів, газу й рідини, рідини й рідини, рідини і твердої речовини і т. д.

г) механізму дії мембрани (неселективний, адсорбційний, дифузійний, іоно-обмінний чи осмотичний).

ґ) електропровідні, неелектропровідні.

Інші матеріали – пористі середовища, зроблені з тонко диспергованих частиночок, які формують фільтруючий шар. Їх використовують для розділення молекул за розміром.

До характеристики фільтруючих матеріалів належать:

- розмір і розподіл пор;
- інертність фільтрувального матеріалу до розчинника й розчиненої речовини;
- чистоту;
- об'єм, що утримується фільтром (ОУФ) – об'єм розчину, що затримується на фільтрі, якщо на нього не прикладається додатковий тиск. Якщо об'єм розчину після фільтрування неповний, результат буде неточний. Утримуючий розчин слід видалити з фільтра за допомогою тиску, вакууму чи центрифугуванням або промиванням фільтра чистим розчинником.

Ультрафільтрування – процес баромембранного розділення, а також концентрування і фракціонування розчинів високомолекулярних сполук. Під час цього процесу рідина під тиском «продавлюється» через напівпроникну перегородку. Залежно від цілей ультрафільтрувального процесу мембрани пропускають:

- розчинник і переважно (або тільки) низькомолекулярні сполуки (розділення високо- і низькомолекулярних сполук та концентрування високомолекулярних сполук);
- розчини та фракції високомолекулярних сполук із певними молекулярною масою чи розміром макромолекулярних клубків (фракціонування полімерних сполук). Ультрафільтрування, на відміну від зворотного осмосу, застосовують для розділення систем, у яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника. На практиці ультрафільтрування використовують тоді, коли хоча б один із компонентів розчину має молекулярну масу понад 500 дальтон. Рушійна сила процесу ультрафільтрування − різниця тисків з обох боків мембрани.

Ультрафільтраційні мембрани мають розмір пор від 5 до 0,05−0,1 мкм. За їх допомогою можливе розділення частинок чи молекул у діапазоні від 1000 до 1 000 000 Дальтонів, що еквівалентно в середньому 0,001−0,02 мм.

Варто пам’ятати, що між фільтрувальним розчином і природою мембрани повинна бути сумісність. Фільтрувальні матеріали потрібно вибирати відповідно до мети фільтрування. Наприклад, для водних розчинів слів використовувати такі мембрани: нейлон, полі(вініліденфлуорид), полі(вінілхлорид), поліпропілен, ацетат целюлози, звичайну целюлозу.

Для біологічних рідин: поліетерсульфон чи полі(вінілденфлуорид), що характеризується слабким зв’язуванням із протеїном. Можна використовувати також естери целюлози, поліпропілен чи звичайну целюлозу.

Для фільтрування водно-органічних розчинів слід використовувати мембрани з нейлону, полі(вініліденфлуориду), поліпрополену чи целюлози. Органічні розчинники з високою сольватуючою здатністю фільтрують через політетрафлуороетилен чи поліпропілен.

Нанофільтрування – баромембранний процес розділення речовин (за робочих тисків 1−2 МПа) з молекулярними масами до 300−500 даль-

тон. У процесі нанофільтрування частково затримуються низькомолекулярні електроліти та практично повністю органічні сполуки. Застосовують при водоочищенні природних і стічних вод, у фармацевтичній промисловості й біотехнології.

Мікрофільтрування – баромембранний процес, який застосовують для відокремлення від розчинника завислих і колоїдних частинок розміром 0,1–10 мкм. Рушійна сила процесу − різниця тисків з обох боків мембрани, яка становить 0,01–0,05 МПа.

Зворотний осмос – процес фільтрування розчинів під тиском крізь напівпроникні мембрани, які пропускають розчинник і повністю або частково затримують молекули чи іони розчинених речовин. В основі цього мембранного процесу лежить явище осмосу – самовільного проникнення розчинника крізь напівпроникну мембрану в розчин. Гідростатичний тиск, за якого встановлюється динамічна рівновага потоку розчинника крізь мембрану, відповідає осмотичному тиску розчину даної концентрації. Якщо з боку розчину прикласти тиск, який перевищує осмотичний, то розчинник буде переноситись у зворотному напрямку, що відображено в назві процесу – зворотний осмос. Рушійною силою процесу є різниця робочих тисків з обох боків мембрани.

Тверді частинки, зважені в рідині або газах, переміщуючись через пористе середовище, затримуються. При цьому вдається, добираючи матеріал фільтра, виділити дуже дрібні частинки з аерозолів і колоїдних розчинів, а при використанні гель-фільтрації, можна розділити навіть молекули за розмірами.

Фільтри складаються із паперу, графіту, пористого скла, кварцу, скловолокна, синтетичних матеріалів. Є матеріали, на яких відбуваються хімічні реакції. Наприклад, при визначенні меркурію в повітрі приміщень її концентрують на фільтрах із скловолокнистого паперу, просоченого іодом. Після того як визначувані компоненти сконцентровані на фільтрі, використовують різні прийоми для їх визначення. Наприклад, якщо матеріалом слугує папір, можна його озолити й потім визначити елементи методами атомно-емісійної спектроскопії.

Як уже зазначали, в основі баромембранних методів лежить перенесення речовини через пористу перегородку внаслідок конвективного руху середовища під дією градієнта тиску. Залежно від діаметра пор мембрани розрізняють процеси *зворотного осмосу* (мембрани з діаметром пор $1\cdot10^{-3} \div 1\cdot10^{-2}$ мкм), *ультрафільтрації* ($1\cdot10^{-2} \div 0{,}1$ мкм),

мікрофільтрації (0,1 ÷ 10 мкм). Навіть при найбільш грубому наближенні баромембранні методи не можна порівнювати з процесом механічної фільтрації частин визначених розмірів, оскільки практично завжди проявляються ефекти взаємодії частин із поверхнею мембрани, які виявляють додатковий вплив на їх проникність.

Явище зворотного осмосу, тобто руху розчинника через пористу мембрану з концентраційного розчину в більш розбавлений, проявляється при перепаді тиску P на мембрані, що перевищує осмотичний тиск π. Рушійна сила процесу − градієнт тиску ΔP:

$$\Delta P = P - \pi. \qquad (198)$$

Тому процес зворотного осмосу проводять за тисків, значно більших за осмотичний. Так, π для середнього складу морської води становить 0,25 МПа, знесолення морської води здійснюють при P = 0,7 ÷ 0,8 МПа, а інколи й вище. Одна з можливих моделей механізму зворотньоосмотичного процесу основується на концепції *критичного розміру пор*. Припускається, що на поверхні пор мембрани утворюється шар «зв'язаної» води. Під дією градієнта тиску зв'язана вода продавлюється через пори. Якщо розміри пор більші за визначені, відповідно, подвоєння товщини шару на поверхні шару, через пори може проходити й вихідний розчин.

Процес ультрафільтрації принципово відрізняється від зворотного осмосу не тільки структурними характеристиками мембран, що застосовують. Зворотний осмос забезпечує виділення частини розчинника з розчину. У процесі ультрафільтрації відбувається відділення (чи розділення) частин і молекул, що значно відрізняються за розмірами від молекул розчинника.

Можливості баромембранних методів визначаються властивостями мембран, які застосовуються. Незалежно від конкретного баромембранного процесу найважливіші вимоги, що пред'являються до них: однорідність пор за розмірами, висока механічна й хімічна стійкість, висока проникність. Важливе значення також мають і фізико-хімічні властивості поверхні, від яких, окрім сорбційних ефектів, залежить проникність для середовища з різною полярністю. Однорідність пор визначає ефективність баромембранного розділення частин різних розмірів. Ураховуючи, що розділення, особливо в разі зворотного осмосу, здійснюється за високих тисків, мембрани повинні витримувати великі перепади тиску. Нарешті, границі застосу-

вання баромембранних методів часто визначається стійкістю мембран до дії таких агресивних середовищ, як окисники, кислоти, луги, органічні речовини, здатні розчиняти чи пластифікувати мембрани.

Найбільш поширені в баромембранних процесах *мембрани на основі ацетату целюлози.* Останнім часом звертають увагу на *поліамідні пористі мембрани,* які особливо підходять для виготовлення волокон – мембран особливої конфігурації, зручної при створенні компактних мембранних моделей. Порівняно з ацетат целюлозними мембранами вони володіють високою хімічно стійкістю до дії кислот і лугів. Для процесів ультра- і мікрофільтрації інтерес становлять ядерні мембрани чи нуклеопори, які отримують при опроміненні тонких полімерних плівок зарядженими ядерними частинами. У мембран цього типу проявляються такі безперечні переваги, як більша хімічна стійкість і практично правильна близька до циліндричної, форма однотипних пор. Основний їх недолік – мала просвітність. Загальна пористість при зберіганні однорідності пор становить 5 %.

Інтерес до баромембранних методів нерівнозначний. Зворотний осмос привертає увагу в першу чергу як спосіб опріснення води, економічно більш вигідний ніж електродіаліз, не говорячи вже про дистиляцію. Його успішно використовують для обробки стічних вод і видалення цінних продуктів, для попередньої очистки при отриманні ультрачистої води в електронній промисловості та медицині, концентрування харчових продуктів.

Ультрафільтрацію, передовсім, можна розглядати як ефективний метод розділення високомолекулярних органічних сполук у технологічних, препаративних й аналітичних цілях. Ультрафільтраційне концентрування постійно використовують при виділенні білків, ферментів, нуклеїнових кислот, полісахаридів і т. д. Ультра- і мікрофільтрація лежить в основі методик мікробіологічного аналізу води, основаному на фракціонуванні та визначенні числа мікроорганізмів, які залишились після фільтрації на мембранах із різним радіусом пор.

Значення ультра- і мікрофільтрації в аналітичній хімії останнім часом зростає у зв’язку з екологічними й технічними проблемами, для розв’язання яких потрібна інформація про форми існування сумішей тяжних металів у воді й водних розчинах. Ультрафільтрація розширяє можливість виявлення макромолекулярних форм існування тяжких металів у природних водах, доповнюючи гель-хроматографічний аналіз.

Принцип застосування ультра- і мікрофільтрації для контролю технологічних процесів − це визначення форм існування продуктів корозії у водних теплоносіях атомних електростанцій. Інформація про дисперсний і фазовий склад продуктів корозії відображають фізико-хімічні процеси, які проходять у системі теплоносій – конструкційні матеріали. Застосування ультра- і мікрофільтраційних методів значно спрощують дисперсний аналіз продуктів корозії. Останні розділяються за розмірами частин і концентруються при послідовній фільтрації теплоносія через пористі інертні мембрани з різним розміром пор.

Принцип відділення макромолекул при ультрафільтрації знайшов практичне застосування при розділенні та концентруванні неорганічних іонів. Відповідний спосіб увійшов у літературу як *метод отримання полімерних реагентів при мембранній фільтрації*. Його суть полягає у використанні розчинних полімерів із функціональними групами, які здатні виступати в ролі полімерних лігандів.

Нарешті, не можна не відзначити ще один важливий аспект застосування ультра- та мікрофільтрації. На сьогодні ці методи − єдині способи отримання високочистих рідких середовищ, які не містять колоїдних сумішей і зважених частин, що є крайньо важливим для багатьох гілок промисловості, передовсім мікроелектроніки.

Розширення можливостей баромембранних методів розділення досягається при одночасній дії градієнта тиску й електричного поля. Процес, що відбувається при одночасній дії на зворотньоосмотичну мембрану градієнтів тиску й електричного потенціалу, називається *електроосмофільтрацією*. У процесі електроосмофільтрації катіони й аніони, що проникають у результаті міграції, відповідно, у катодну й анодну камери, відводяться пермеатом. Іони, що затримуються мембраною, накопичуються у вихідному розчині. Ступінь розділення іонів, як установлено експериментально, залежить від густини струму.

Механізм розділення іонів у процесі електроосмофільтрації на сьогодні не встановлено. Без сумніву, що процес пов’язаний із поверхнями й електрокапілярними явищами. Суттєву роль може відігравати слабка адсорбційна взаємодія іонів із поверхнею пор у мембрані.

Відомі спроби одночасного використання градієнтів тиску й електричного поля в ультрафільтрації. Частково проведення процесу ультрафільтрації розчинів білків в електричному полі дало змогу встановити, що збільшення густини струму приводить до зростання швидкості їх переносу. При цьому швидкість залежить від інди-

відуальних властивостей білків, що дає змогу керувати процесом їх розділення й очистки.

7.2.1. Методи внутрішньофазового розділення

Електрофорез, іонофорез, іоноірафія, електрохроматофорез, електрофореграфія – це далеко не повний перелік синонімів елекгроміграційного методу розділення.

Електрофорез ґрунтується на різних рухливостях іонів, твердих частинок, пухирців газів, крапель рідини, колоїдних частинок у рідкій або твердій фазах під дією зовнішнього електричного поля.

Його здебільшого використовують не для концентрування, а для розділення. Якщо допустити, що іони мають сферичну форму, то для визначення їх рухливості в розчині скористуються *формулою Стокса*:

$$u_i = \frac{z_i \cdot e \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}. \qquad (199)$$

де u_i – рухливість іона; e – заряд електрона; z – кількість елементарних зарядів; E – градієнт електричного потенціалу; r – радіус частинки; η – коефіцієнт в'язкості середовища.

Відповідно, коефіцієнт селективності для електроміграційного методу записують як відношення рухливостей розділюваних іонів:

$$K_C = \frac{u_1^+}{u_2^{++}} = \frac{z_1^+ \cdot r_2^{++}}{z_2^{++} \cdot r_1^+}. \qquad (200)$$

Ураховуючи відносно незначний діапазон зміни z та ще менший r, сам електрофоретичний принцип розділення не має високої селективності. Щоб досягти значного розділення, треба застосувати різні методичні засоби для збільшення мінімальної різниці в рухливостях розділювальних іонів.

Найчастіше електрофоретичний метод застосовують в органічному аналізі, передусім у біохімії. Цим методом розділяють амінокислоти, аміни, алкалоїди, кислоти, феноли, цукри, гормони, вітаміни.

Але й в неорганічному аналізі електрофорез допомагає розв'язати деякі завдання щодо концентрування й особливо досконалого розділення мікроелементів, яке здійснюється через поєднання електрофорезу з паперовою хроматографією, а також у тонкому шарі сорбенту, нанесеного на пластину. Цей метод прийнято називати *електрохромагпографією*.

Питання для самоконтролю, задачі

Загальна характеристика методів розділення і концентрування

1. Який принцип розділення і концентрування? У яких випадках вдаються до виконання цих методів?
2. Якими способами можна виконати розділення і концентрування?
3. Абсолютне й відносне, індивідуальне та групове концентрування. У чому їх суть?
4. Кількісні характеристики методів розділення та концентрування: ступінь вилучення, коефіцієнт концентрування, коефіцієнт розділення.
5. Назвіть основні способи усунення впливу компонентів, які заважають, при аналізі складних за складом об'єктів.
6. Класифікації методів розділення і концентрування: за природою процесу розділення; на основі кількості й природи фаз, що беруть участь у процесі; класифікація Л. Москвіної та Л. Царициної.
7. Який параметр кількісно характеризує можливість розділення двох і більше компонентів?
8. Який параметр використовують для оцінювання ефективності концентрування?
9. Дати визначення комбінованим і гібридним методам аналізу. Навести приклади.
10. Вибір методу концентрування, переваги та недоліки.

Екстракція

1. Що являє собою метод екстракції?
2. Основні закони й кількісні характеристики методу екстракції: константи розподілу та екстракції, коефіцієнти розподілу й розділення, фактор збагачення, ступінь вилучення.
3. Який вигляд має ізотерма екстракції? Поясніть її та напишіть рівняння ізотерми екстракції.
4. Запишіть рівняння Шилова. У яких випадках його використовують?
5. Чому дорівнює коефіцієнт розподілу D і як він пов'язаний зі ступенем вилучення R? Яка відмінність між коефіцієнтом розподілу та константою розподілу?
6. Дати визначення понять *коефіцієнт розділення* та *фактор збагачення*. Яка із цих величин більш повно характеризує розділення двох речовин?

7. Дайте визначення поняттю *коефіцієнт розділення*. Укажіть умови розділення двох речовин А і В, якщо об'єми фаз рівні.

8. Що таке константа екстракції? Її зв'язок із константою стійкості та pH розчину.

9. Механізм екстракції. Причини, які приводять до розчинення або переходу речовини з однієї фази в іншу (сили Ван-дер-Ваальса, сольватація молекулами екстрагенту, хімічна взаємодія). Основні умови екстракції речовин.

10. Чим визначається швидкість екстракції? Вплив різних факторів на швидкість екстракції. Рівняння Ірвінга при екстракції ВКС.

11. За якими ознаками класифікують екстракційні системи? Стисло охарактеризувати кожну з них.

12. Для чого використовують органічні розчинники-розбавлювачі? Які вимоги ставляться до них?

13. Що таке екстрагенти й якої природи вони бувають? Назвати групи сполук, які належать до кислотних, основних і нейтральних екстрагентів.

14. Кореляція між будовою й екстракційною здатністю речовин. Як впливає наявність функціональних груп, молекулярна маса екстрагенту, кількість атомів карбону на екстракційну здатність розчинника?

15. Екстракція ізомерними розчинниками, галогензаміщеними вуглеводнями.

16. Особливості екстракції:

а) координаційно-несольватованих нейтральних сполук;

б) ВКС;

в) координаційно-сольватованих нейтральний комплексів;

г) координаційно-несольватованих іонних асоціатів;

ґ) комплексних кислот.

Які сполуки належать до цих груп? Який тип зв'язку для них характерний? Які екстрагенти найкраще підходять для екстракції цих речовин?

17. Класифікація іонних асоціатів.

18. Умови утворення іонних асоціатів у водній фазі.

19. Вплив природи, заряду та розміру іонів на екстракцію іонних асоціатів.

20. Вплив основних факторів на екстракцію іонних асоціатів.

21. Вплив температури та часу струшування на екстракцію.

22. Вплив процесів висолювання та всолювання на екстракцію. Рівняння Сеченова.

23. Вимоги, які ставляться до органічних розчинників. Які фактори впливають на розчинність речовин в органічному розчиннику?

24. Основні фізико-хімічні характеристики розчинників, які впливають на екстракцію:

а) розчинна здатність;

б) діелектрична проникність;

в) параметр розчинності Гільдебранда;

г) міжфазовий поверхневий натяг;

ґ) донорне число та ін.

Їх характеристика. Рівняння для їх опису.

Вплив природи органічного розчинника на екстракцію. Синергетичний та антагоністичний ефекти.

25. Перерахуйте основні практичні аспекти вибору розчинника для екстракції?

26. Дайте визначення поняттю *ступінь вилучення*. Яким чином ступінь вилучення пов'язаний із коефіцієнтом розподілу?

27. Як залежить екстракція комплексних металлокислот від заряду та розміру аніона?

28. Як залежить екстракція комплексних металокислот від сольватуючої здатності екстрагента?

29. Напишіть хімічну реакцію, яка описує процес екстракції Me_{2+} у формі хелату MeL_2 реагентом HL, що перебувають в органічній фазі, і відповідну їй вираз для константи екстракції.

30. Чи залежить величина коефіцієнта розподілу хелату від pH середовища і який між ними зв'язок?

31. Чи залежить екстракція внутрішньокомплексної сполуки від концентрації реагенту?

32. Як пов'язана константа екстракції комплексу з його константою стійкості, константою кислотної іонізації реагенту й константами розподілу комплексу та реагенту?

33. Як впливає температура на процес екстракції?

34. Яким чином ураховується вплив конкуруючих реакцій у водній фазі на екстракцію внутрішньокомплексних сполук?

35. Використання екстракції в аналітичній хімії.

36. Переваги методу екстракції перед іншими методами розділення та концентрування.

37. Застосування попереднього концентрування як способу підвищення чутливості фотометричного аналізу.

38. Застосування екстракційного концентрування у фотометрії. Його переваги та недоліки. Екстракційні системи, які застосовують у фотометрії.

39. У чому полягає суть гомогенної рідинної екстракції? Які її недоліки?

40. За яких умов протікає прискорена рідинна екстракція? Що відбувається за цих умов? Які недоліки цього методу?

41. Які екстрагенти називають «надкритичними» рідинами? У якому методі екстракційного розділення їх використовують?

42. Зобразіть схематично систему надкритичної флюїдної екстракції.

43. Які основні переваги надкритичних флюїдів як розчинників?

44. Яка існує відмінність між субкритичною екстракцією водою та надкритичною флюїдною екстракцією? Опишіть ці методи.

45. На чому ґрунтується екстракція в точці помутніння?

46. У чому полягає суть міцелярної екстракції? Чому її відносять до методів «зеленої» хімії?

47. На чому ґрунтується метод ТФЕ? Які типи фаз використовують у цьому методі?

48. Що розуміється під термінами *активація* та *кондиціонування сорбентів*?

49. Назвіть переваги та недоліки он- та офлайн режимів методу ТФЕ?

50. Які основні етапи можна виділити у ТФЕ?

51. Що вкладають у поняття *проскок* та *сорбційна ємність* у ТФЕ? За яким рівнянням обчислюють об’єм проскоку?

52. Які ви знаєте сорбенти для ТФЕ? Їх класифікація.

53. Для яких речовин можна використовувати ОФЕ?

54. У яких системах здійснюється варіант: нормально-фазової екстракції та обернено-фазової екстракції. Для яких сполук його найчастіше використовують?

55. Для яких класів сполук використовують метод іонообмінної екстракції?

56. Як класифікується мікроекстракційне концентрування?

57. Охарактеризуйте:

а) крапельну мікроекстракію і її види (концентрування в окрему краплю; парофазна крапельна екстракція; трифазна екстракція; екстракція з краплі в краплю; проточна екстракція;

б) мембранну екстракцію (двофазна мембранна екстракція; трифазна мембранна екстракція; екстракція в мембрану, яка обертається; парофазна мембранна екстракція; мембранна екстракція з краплі в краплю);

в) мікроекстракцію з диспергуванням розчинника.

Опишіть схеми установок для цих видів екстракції.

58. Як впливають на мікроекстракційне концентрування: властивості аналіту; природа екстрагенту та його чистота; об'єм екстрагенту; об'єм аналізую чого зразку та парової фази; диспергуючий агент; час екстракції; іонна сила; температура; перемішування; автоматизація?

59. Дати оцінку твердофазній мікроекстракції. Чому ТФЕ використовують лише для рідких проб?

60. Порівняти методи рідинної та твердофазної мікроекстракції. Чому ТФМЕ використовують і для рідких, і для твердих проб?

61. До 100 $см^3$ розчину, який містить $1 \cdot 10^{-3}$ М Cu^{2+}, додали 10 $см^3$ розчину карбонової кислоти в бензені й довели pH до 4, при якому коефіцієнт розподілу купруму дорівнює 500. Знайти ступінь вилучення, ступінь концентрування та концентрацію купруму в органічній фазі.

62. До 100 $см^3$ розчину, який містить $1 \cdot 10^{-4}$ М Ni^{2+}, додали 10 $см^3$ розчину 8-оксихіноліну в CCl_4, і довели pH до 6, за якого коефіцієнт розподілу ніколу дорівнює 1200. Знайти ступінь вилучення, ступінь концентрування ніколу в органічній фазі та залишкову концентрацію його у водній фазі.

63. До 100 $см^3$ розчину, який містить 1 мг/мл Nd^{2+}, додали 5 $см^3$ розчину ді-2-етилгексилфо-сфорної кислоти в ізооктані. Після екстракції у водній фазі залишилося 0,02 мг/мл Nd^{3+}. Знайти коефіцієнт розподілу, ступінь вилучення і концентрацію неодиму в органічній фазі.

64. Який об'єм органічної фази (екстрагенту, що містить каприлову кислоту) потрібно взяти для того, щоб вилучити кобальт на 99,9 % із 1000 $см^3$ його водно-аміачного розчину, що містить 1 г/мл Co^{2+}? Яка буде його концентрація в органічній фазі? DCo в цих умовах дорівнює 4000.

65. Яким повинен бути мінімальний коефіцієнт розподілу, що забезпечує 95 % вилучення розчиненої речовини з 100,0 $см^3$ водного розчину екстракцією: а) двома порціями по 25,00 $см^3$; б) п'ятьма порціями по 10,0 $см^3$?

66. 10 $см^3$ хлороформу з водного розчину об'ємом 100 $см^3$ екстрагують хлорид ніколу у вигляді диметилгліоксимату та розбавляють хлороформом до 25 $см^3$. З отриманого розчину відбирають аліквоту

об'ємом 5 $см^3$, фотометрують методом добавок. Обчислити невідомий уміст ніколу в розчині з урахуванням його неповного вилучення, якщо відомо, що оптична густина хлороформних екстрактів із добавкою 20 мкг ніколу й без неї рівні, відповідно, 0,45 і 0,20. Коефіцієнт розподілу диметилгліоксимату ніколу в системі хлороформ−вода дорівнює 410.

67. Обчисліть коефіцієнт розподілу й ступінь вилучення іону ніколу у формі диметилгліоксимату ніколу між водою та хлороформом, якщо його початкова концентрація у водній фазі дорівнює 82,0 мкг/$см^3$, а концентрація після екстракції − 0,2 мкг/$см^3$. Відношення об'ємів органічної і водної фаз дорівнюють 1:1.

68. Коефіцієнт розподілу фенолу в системі вода-октиловий спирт дорівнює 31. Об'єм водної фази, з якої екстрагують фенол, дорівнює 100,0 $см^3$. Обчисліть і порівняйте ступінь вилучення фенолу при: а) одноразовій екстракції 5,0 $см^3$ октилового спирту; б) одноразовою екстракцією 25,0 $см^3$ октилового спирту; в) 5-кратній екстракції порціями октилового спирту по 5,0 $см^3$.

69. Коефіцієнт розподілу речовини А в системі $CHCl_3$−H_2O дорівнює 10. За скільки послідовних екстракцій речовину А з 25,0 $см^3$ водної фази можна перевести в шар $CHC1_3$ на 99,8 %, якщо об'єм $CHC1_3$ дорівнює 2,0 $см^3$.

70. Який повинен бути мінімальний коефіцієнт розподілу речовини, що забезпечує 99,0 % його вилучення з 50,0 $см^3$ водного розчину двома порціями органічного розчинника по 25,0 $см^3$?

71. Відомо, що коефіцієнт розподілу саліцилової кислоти між рівними об'ємами води та хлороформу при pH 3,00 дорівнює 1,3. Обчисліть константу розподілу саліцилової кислоти, якщо (K_a, HA) = $1{,}5\cdot10^{-3}$.

72. Відомо, що константа розподілу кислоти HA між рівними об'ємами води й органічного розчинника дорівнює 100. Обчисліть pH, за якого кислота екстрагується на 50 %, (K_a, HA) = $1{,}0\cdot10^{-5}$.

73. Обчисліть ступінь вилучення (%) 8-оксихіноліну (HOx) хлороформом при pH 11,00, якщо константа розподілу HOx дорівнює 360, константа дисоціації (K_a, HA) = $1{,}4\cdot10^{-10}$, а об'єми водної і органічною фаз рівні.

74. Струшують 10,0 $см^3$ $1{,}0\cdot10^{-2}$ М розчину 1-нітрозо-2-нафтолу (HL) в $CHCl_3$ з 20,0 $см^3$ 0,1 М водного розчину KC1. Відомо, що (pK_a, HL) = 7,63; розчинність HL у воді S(в) = $1{,}06\cdot10^{-3}$ М, а в $CHCl_3$−S(o) = 1,35 М. Обчисліть концентрацію HL в обох фазах за pH 8,33.

75. Обчисліть коефіцієнт розділення купруму й магнію при екстракції їх розчином 8-оксихіноліну в хлороформі, якщо початкові концентрації металів і об'єми фаз рівні, а ступені вилучення становлять 97,0 і 23,0 % − відповідно.

76. Іони Zn(II) і Pb(II) екстрагуються 0,10 М розчином 8-оксихіноліну (HOx) у хлороформі у вигляді хелатів $Me(Ox)_2$. Константа екстракції $Zn(Ox)_2$ дорівнює $2{,}5\cdot10^{-5}$, а $Pb(Ox)_2$ – $1{,}0\cdot10^{-8}$. Обчисліть коефіцієнт розділення металів за pH 4,00 за умови, що об'єми фаз дорівнюють ($CZn = CPb = 1{,}0\cdot10^{-4}$ М).

77. У формі хелату ML_2 іони металу екстрагують з водної фази об'ємом 50,0 $см^3$ ($Сме = 1{,}0\cdot10^{-4}$ М; pH = 7,00). Об'єм розчинника 10,0 $см^3$, концентрація органічного реагенту HL в розчиннику $CHL = 1{,}0\cdot10^{-2}$ М. Обчисліть K_{ex}, якщо ступінь вилучення металу становить 40,0 %.

78. Іони Ni(II) у вигляді комплексу з диметилгліоксимом $Ni(HL)_2$ екстрагують $CHCl_3$ із розчину, що містить $3{,}0\cdot10^{-4}$ М ніколу та $3{,}0\cdot10^{-3}$ М діметилгліоксиму, за pH 7,85 ($V_{(в)} = V_{(о)}$). Обчисліть константу екстракції $Ni(HL)_2$, якщо після досягнення рівноваги у водній фазі концентрація ніколу дорівнює $3{,}7\cdot10^{-5}$ М.

79. Іони кобальту ($C = 1{,}0\cdot10^{-5}$ М) екстрагуються з водної фази рівним об'ємом 0,10 М хелатоутворюючого реагенту HL у хлороформі у вигляді комплексу CoL_2. Константа екстракції хелату CoL_2 дорівнює $1{,}0\cdot10^{-15}$. Обчисліть pH, за якого іони кобальту екстрагуватимуться на 50,0 %.

Осадження

1. Загальна характеристика методу осадження. Які типи сполук можуть бути розділенні цим методом?
2. Недоліки методу осадження.
3. Як пов'язана величина ДР із повнотою осадження?
4. Які сфери застосування методу осадження?
5. Які основні типи осадів виділяють для осадження неорганічних іонів?
6. Охарактеризувати органічні осаджувачі, їх переваги та недоліки.
7. Характеристика методу співосадження. Способи його здійснення.
8. Що мається на увазі під співосадженням, адсорбцією, оклюзією?
9. Рівняння Фрейндліха. Який вид адсорбції воно описує?

10. Яким рівнянням описується мономолекулярна адсорбція?

11. Неорганічні й органічні колектори. Вимоги, які висувають до колекторів.

12. Концентрування із застосуванням органічних співосаджувачів. Переваги органічних співосаджувачів.

13. На яких процесах засновані принципи співосадження феруму з колектором – карбонатом кальцію?

14. Механізми співосадження. Коефіцієнт співосадження. Закон Хлопіна. Закон Дернера−Госкінса.

15. Поясніть переваги аморфного осаду перед кристалічним при співосадженні мікрокомпонентів.

16. Які переваги мають органічні колектори при співосадженні мікрокомпонентів?

17. Чому для осадження гідроксиду магнію потрібне вище значення pH, ніж для осадження гідроксиду стануму?

18. Чому осадження сульфідів феруму та марганцю проводять у слаболужному середовищі, а сульфідів миш'яку і стибію в кислому середовищі?

19. Осадження важкорозчинних сполук як метод розділення та концентрування. Обґрунтуйте, чи можливе розділення ніколу та магнію через осадження гідроксідов, якщо початкові концентрації хлоридів ніколу та магнію в розчині становлять 0,01 М, а значення добутків розчинності гідроксидів дорівнюють $2{,}0\cdot10^{-15}$ та $6{,}0\cdot10^{-10}$ − відповідно.

20. Вплив кислотності розчину й комплексоутворення на селективність осадження. Обґрунтуйте, чи можливе розділення кальцію та плюмбуму через осадження оксалатів у присутності комплексоутворюючого реагенту ЕДТА з 0,1 М розчину по кальцію та плюмбуму.

21. Які чинники впливають на величину адсорбції і на співосадження?

22. У чому суть ізоморфного співосадження?

23. Якими прийомами можна зменшити співосадження?

24. У чому суть післяосадження? Коли цей метод використовується?

25. До 50 $см^3$ розчину, що містить 5,6 г/мл Fe^{3+} і 52 мг/мл Cr^{3+}, добавлено 50 $см^3$ 0,1 М розчину NaOH. Знайти залишкову концентрацію феруму в розчині після осадження гідроксиду. Яка частина феруму осіла? Який ступінь співосаждення хрому? ДР $(Cr(OH)_3) = 7{,}9\cdot10^{-21}$, ДР $(Fe(OH)_3) = 1\cdot10^{-17}$.

26. До 1000 $см^3$ розчину, що містить $1 \cdot 10^{-5}$ М $AgNO_3$, добавили 1 $см^3$ 1 М розчину Na_2CO_3. Чи буде випадати осад Ag_2CO_3? Скільки потрібно добавити 1 М розчину $Ca(NO_3)_2$, щоб кількісно (>99,9 %) співосадити аргентум? ДР (Ag_2CO_3) = $6{,}15 \cdot 10^{-12}$, ДР ($CaCO_3$) = $1{,}2 \cdot 10^{-8}$.

27. До 100 $см^3$ розчину, що містить $2 \cdot 10^{-5}$ М $La(NO_3)_3$, добавили 100 $см^3$ розчину, що містить 0,2 М $Ca(NO_3)_2$ і 0,9 г кристалічної щавлевої кислоти. Знайти ступінь співосаждення і залишкові концентрації лантану й кальцію в розчині. ДР ($La_2(C_2O_4)_3$) = $2{,}5 \cdot 10^{-10}$, ДР (CaC_2O_4) = $2 \cdot 10^{-9}$. Чи досягнуте кількісне співосаждення лантану, >95 %, достатнє для проведення аналізу?

28. Обчислити, яку кількість розчину натрій гідроксиду з концентрацією 1 М потрібно добавити до 200 $см^3$ розчину, що містить 0,28 г/мл Fe^{3+} і 45 мг/мл Sc^{3+}, щоб практично повністю (на 99,9 %) осадити ферум. Який при цьому буде ступінь співосадження скандію? ДР ($Sc(OH)_3$) = $2 \cdot 10^{-30}$; ДР ($Fe(OH)_3$) = $1 \cdot 10^{-17}$.

29. Розчини, які отримали після розчинення відпрацьованого ядерного пального в сульфатній кислоті, очистили від радіоактивного елемента радію повільним його співосадженням із барієм. Знайдіть ступінь співосадження радію, якщо до 1000 $см^3$ розчину, що містить 0,001 М сульфатної кислоти й $1 \cdot 10^{-6}$ М радію, добавлено 250 г хлориду барію. ДР ($BaSO_4$) = $1{,}1 \cdot 10^{-10}$, ДР ($RaSO_4$) = $4{,}3 \cdot 10^{-11}$.

30. Обчислити, яку кількість 0,1 М розчину NaOH потрібно добавити до 200 $см^3$ розчину, що містить 0,28 г/мл Fe^{3+} і $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл La^{3+}, щоб осадити 50 % феруму у вигляді гідроксиду. Який при цьому буде ступінь співосадження лантану? ДР ($La(OH)_3$) = $6{,}5 \cdot 10^{-20}$; ДР ($Fe(OH)_3$) = $1 \cdot 10^{-17}$.

31. Для співосадження слідових кількостей стронцію до 50 $см^3$ розчину, що містить $1 \cdot 10^{-5}$ М Sr^{2+}, додали деяку кількість сульфатної кислоти й 50 $см^3$ 0,1 М розчину Ca^{2+}. Обчислити ступінь співосадження стронцію, якщо відомо, що після осадження в розчині залишилося 0,01 М Ca^{2+}. Чи був би ступінь співосадження стронцію вищий, якщо б до вихідного розчину добавили Ba^{2+} у тій же кількості? ДР ($BaSO_4$)=$1{,}1 \cdot 10^{-10}$, ДР ($CaSO_4$) = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$, ДР($SrSO_4$) = $3{,}2 \cdot 10^{-7}$.

32. Для визначення мікродомішок плюмбуму в розчині хлориду натрію до 1000 $см^3$ розчину добавили 30 $см^3$ 0,1 М розчину хлориду кальцію й 10 $см^3$ 0,1 М розчину фосфату натрію. Яка частина плюмбуму співосіла із фосфатом кальцію? Чи достатню кількість розчинів $CaCl_2$ і Na_3PO_4 добавлено для кількісного (>99,9 %) співосадження плюмбуму? ДР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $1 \cdot 10^{-25}$, ДР ($Pb_3(PO_4)_2$) = $1 \cdot 10^{-32}$.

33. До 1000 $см^3$ розчину, що містить по 0,1 М Cu^{2+} і Fe^{3+}, добавили 0,1 моль NaOH. Після фільтрування осаду в розчині було знайдено 0,070 М Fe^{3+} і 0,097 М Cu^{2+}. ДР $(Cu(OH)_2) = 2{,}2\cdot10^{-20}$; ДР $(Fe(OH)_3) = 1\cdot10^{-17}$. Чи підкоряється система закону Хлопіна?

34. До 100 $см^3$ розчину, що містить 0,1 М Ca^{2+} і $1\cdot10^{-3}$ М La^{3+}, добавили 1 $см^3$ концентрованого розчину (10 М) фтороводневої кислоти. Чи достатньо добавлених реактивів для кількісного (>99,9 %) співосадження La^{3+}? Який ступінь співосадження і залишкова концентрація Ca^{2+} у розчині? ДР $(LaF_3) = 1{,}4\cdot10^{-18}$; ДР $(CaF_2) = 3{,}4\cdot10^{-11}$.

35. Розчин містить 0,010 М Br^- та 0,003 I^-. Показати обчисленнями:

а) чи можливе кількісне розділення обох іонів їх осадженням із $AgNO_3$;

б) яка відносна похибка розділення цих іонів, якщо рахувати розділення кількісним при зниженні вихідної концентрації до $1{,}5\cdot10^{-6}$ М;

в) який іон почне осаджуватися першим.

36. Обчисліть інтервал концентрації іонів водню, у якому можливо розділити іони Fe(II) та Cd(II) в насиченому розчині H_2S (c = 0,1 М), якщо вихідна концентрація кожного з іонів 0,010 М і зниження концентрації до $1{,}0\cdot10^{-6}$ М відповідає кількісному видаленню іона.

Електроосадження

1. Загальна характеристика електрохімічних методів концентрування і розділення.

2. Що лежить в основі методів електрогравіметрії? Формулювання та застосування законів Фарадея.

3. Які різновиди кулонометрії вам відомі? У чому їх суть? Яка відмінність лежить у їх основі?

4. Інверсійна вольтамперометрія, її переваги та недоліки.

5. У яких умовах досягається повне електролітичне розділення речовин?

6. Концентрування слідів металів електролізом на твердих і рідких катодах.

7. Як залежить швидкість цементації від часу? Як можна здійснювати цементацію металів?

8. Переваги електрохімічних методів над іншими методами.

9. При кулонометричному визначенні кобальту в зразку сплаву масою 1,5 г кількість електрики визначали гравіметричним кулоно-

метром. За час вичерпного електролізу на катоді срібного кулонметра виділилось 0,0755 г аргентуму. Визначте вміст кобальту (в %) в зразку.

10. Бажано розділити й визначити вміст бісмуту, купруму й аргентуму в розчині, який є 0,07 М за BiO^+, 0,20 М за Cu^{2+}, 0,09 М за Ag^+ і 0,5 М за HNO_3. Якщо розділення можливе, обчисліть межі (відносно НКЕ) зміни катодного потенціалу для осадження кожного компонента.

11. Галогенід-іон осаджують на срібному аноді за реакцією: $Ag_{(тв)} + X^- \leftrightarrow AgX_{(тв)} + e^-$. Уважаючи, що комірка утворена зануренням срібного анода в аналізований розчин, який містить 0,0250 М Cl^-, Br^- і J^- іонів, і з'єднана з насиченим каломельним електродом через сольовий місток, установіть:

а) який галогенід буде осаджуватись першим і за якого потенціалу;

б) чи є комірка гальванічним елементом або електролітичною коміркою;

в) чи можна кількісно розділити Br^- і J^- іони?

12. Установіть, чи можна кількісно виділити метали із суміші 0,025 М Zn^{2+}, 0,070 М Co^{2+}, 0,009 М MnO_4^-, 0,5 М $HClO_4$ електролізом при контрольованому потенціалі катоду. Якщо розділення можливе, обчисліть межі зміни катодного потенціалу для осадження кожного компонента.

13. Установіть, чи можна кількісно розділити компоненти суміші 0,10 М Zn^{2+}, 0,07 М Co^{2+}, 0,01 М MnO_4^-, 1,0 М HNO_3 електролізом при контрольованому потенціалі катоду. Якщо розділення можливе, обчисліть інтервал зміни катодного потенціалу для осадження кожного металу.

14. Слідові кількості аніліну було визначено реакцією з надлишком електролітично генерованого Br_2:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \leftrightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3H^+ + 3Br^-.$$

Полярність робочого електроду потім змінили й надлишок брому визначили кулонометричним титруванням із генерацією Cu(I):

$$Br_2 + 2Cu^+ \leftrightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}.$$

Відповідні кількості KBr і купруму(II) сульфату було додано в 25,0 $см^3$ зразка, що містить анілін. Обчисліть масу $C_6H_5NH_2$ у мкг у зразку з наведених даних:

Робочий електрод працює як	Час генерування (*хв*) з постійним струмом 1,00 мА
Анод	3,67
Катод	0,27

15. Уміст фенолу в забруднених водах визначали методом кулонометричного титрування. Для цього 100,0 $см^3$ аналіту підкислили до pH 4,0, добавили надлишок KBr та відтитрували фенол бромом, який генерували на аноді впродовж 7 хв 35 с за постійної сили струму 0,0515 А. Обчисліть уміст фенолу в мкг/$см^3$. Вважайте, що густина стічної води дорівнює 1 г/$см^3$.

16. Обчисліть мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, потрібну для повного та вибіркового електролітичного виділення двовалентного металу M_1 з розчину, який містить ще й $2{,}0 \cdot 10^{-1}$ М гірше відновлюваного двовалентного металу M_2.

17. Обчисліть мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, потрібну для повного та селективного виділення тривалентного металу M_1 з розчину, який містить $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ М двовалентного металу M_2, що відновлюється важче.

18. При кулонометричному аналізі розчину, що містить кадмій і цинк, за час електролізу виділилось 0,405 г осаду металів. За цей же час у срібному кулонометрі виділилось 1,1607 г аргентуму. Визначити вміст кадмію і цинку в розчині (в г).

Сорбція

1. Дати визначення процесам сорбція, абсорбція, адсорбція, капілярна конденсація, іонний обмін.

2. Порівняйте екстракційне й сорбційне концентрування за чутливістю, екобезпечністю, зручністю в застосуванні, потребою апаратурного оформлення тощо.

3. Загальна характеристика методу сорбції.

4. Найпоширеніші сорбенти, їх активні центри.

5. Що характеризують коефіцієнти Г та D?

6. Ряд адсорбованості на вугіллі.

7. Техніки концентрування і розділення з використанням сорбентів. Статичний, динамічний методи.

8. Які властивості має (мають): а) активоване вугілля, б) пористі полімерні сорбенти, в) колонкові сорбенти, г) силікагель, ґ) молеку-

лярні сита, д) оксид алюмінію, е) целюлоза, є) пінополіуретан, ж) волокнисті матеріали, з) кремнеземи та ксерогелі?

9. Які основні види модифікації сорбентів ви знаєте? Що дає змогу покращити модифікація сорбентів?

10. Охарактеризуйте стисло фізичну іммобілізацію на: а) папері, б) пінополіуретанах, в) в желатиновій плівці, г) кремнеземах.

11. Охарактеризуйте стисло хімічну іммобілізацію на: а) папері, б) кремнеземах.

12. Для яких сполук зазвичай використовують газову екстракцію? У чому полягає її суть?

13. Що називають статичною і динамічною повною обмінною місткістю? Якими одиницями вона вимірюється? Від яких параметрів й умов залежить?

14. Чи залежить селективність іонообмінника від його ємності?

15. Як змінюється здатність до катіонного обміну при переході від одного елемента до іншого в групах Періодичної системи?

16. Коефіцієнти розподілу іонів на катіоніті КУ-2 з 5 М CH_3COOH складають: Zn^{2+} – 3,3; Co^{2+} – 4,5; Fe^{3+} – 3; In^{3+} – 3; Ga^{3+} – 3,3; Pb^{2+} – 5; Bi^{3+} – 2. Які з іонів можуть бути виділені в окремі фракції в результаті пропускання через катіоніт наступних сумішей:

а) Bi^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+};

б) Zn^{2+}, Ga^{3+}, Co^{2+};

в) Fe^{3+}, In^{3+}, Pb^{2+}?

17. Як змінюється здатність до катіонного обміну при переході від одного елемента до іншого в групах Періодичної системи?

18. Яка стадія процесу іонного обміну є лімітуючою за низьких (<0,01 М) і високих (>0,01 М) концентрацій сорбату?

19. За якими величинами можна оцінити селективність сорбенту за витяганням елемента з водних розчинів? Що являють собою ліотропні ряди?

20. Напишіть рівняння іонообмінної рівноваги. Що є термодинамічною константою рівноваги й коефіцієнтом селективності?

21. Які типи іонообмінників ви знаєте? У чому перевага синтетичних органічних іонообмінників перед неорганічними?

22. Синтетичні іонообмінні смоли. Їх типи, хімічно активні групи.

23. Обґрунтуйте переваги хелатоутворюючих сорбентів над іонообмінними.

24. Як обчислюють вологість іонообмінників?

25. Які види взаємодії існують між речовиною та сорбентом?

26. До 2 $дм^3$ стічної води добавили 10 г катіоніту КУ-2-8 і встановили pH 6. Відомо, що в цих умовах іони Cu^{2+} і Ni^{2+} сорбуються з коефіцієнтами розподілу 1000 і 300 $г/см^3$ − відповідно. Після десорбції в концентраті хімічним аналізом виявлено 35,0 мг Cu^{2+} і 7,3 мг Ni^{2+}. Яка концентрація цих іонів у стічній воді?

27. Відомо, що кремній сорбується аніонітом із 0,005 М розчину HF на 80 %. При аналізі 2 $дм^3$ питної води її підкислили до зазначеного значення концентрації плавиковою кислотою й пропустили через колонку з аніонітом. Далі аніоніт десорбували 10 $см^3$ розчином NaOH і фотометричним методом виявили, що в останньому концентрація кремнію становить 0,2 мг/мл. Знайти зміст кремнію у питній воді й ступінь концентрування його в лужному розчині.

28. Для визначення сорбційної здатності іонів феруму й титану у дві склянки помістили по 0,5 г повітряно-сухого катіонообмінника КУ-2 у H^+-формі й по 1,00 $см^3$ розчинів сульфату титану й сульфату феруму, що містили по 1 мг Fe (Ti) і 49,00 $см^3$ 0,5 М розчину H_2SO_4. Після встановлення рівноваги кількість непоглинених іонів феруму становила 0,004 мг, іонів титану – 0,025 мг. Визначите коефіцієнт розподілу й коефіцієнт розділення зазначених елементів за цих умов.

29. До 3,0 г катіоніту в H^+-формі додали 100 $см^3$ 0,1525 М розчину гідроксиду натрію. Після встановлення рівноваги концентрація гідроксид іонів зменшилася до 0,0255 М. Визначите статичну обмінну ємність катіонообмінника.

30. Наважку 2,3550 г зразку, що містить Na_2SO_4, розчинили в 100 $см^3$ дистильованої води. Аліквоту 10,00 $см^3$ пропустили через шар катіоніту в H^+-формі. На титрування елюату пішло 10,25 $см^3$ 0,1550 М розчину гідроксиду натрію. Обчисліть процентний вміст сульфату натрію в зразку.

31. Наважку 5100 г аурумвмісної руди розчинили повністю в 10 $дм^3$ ціанід-утримуючого розчину. Потім 1000 $см^3$ цього розчину пропустили через колонку, що містить 10 г активованого вугілля, яке кількісно сорбує аурум. Вугілля спалили. Його вага після спалювання становила 0,5378 г. Золу піддали аналізу методом пробірної плавки й визначили, що вона містить 0,0015 г золота. Знайдіть зміст золота в руді, вуглі й золі, а також ступінь його концентрування (стосовно руди на всіх етапах аналізу).

32. Яка маса кобальту залишиться в розчині, якщо через колонку, заповнену m г катіоніту, пропустити V $см^3$ розчину $CoSO_4$ із початко-

вою концентрацією металу $c_{поч}$, М. Повна динамічна місткість в умовах розділення дорівнює 1,6 ммоль/г. Молярна еквівалентна маса кобальту рівна М ($1/2Co^{2+}$) – 29,5 г/моль.

Варіант	**m, *г***	**V, *см³***	**$c_{поч.}$, *М***
1	5,0	200	0,05
2	10,0	250	0,10
3	10,0	500	0,10

33. Через колонку, заповнену катіонітом масою 10 г, пропустили 250,0 $см^3$ 0,08 М $CuSO_4$. Порції розчину, що виходять із колонки по 50,0 $см^3$, титрували 0,1 н. розчином тиосульфату натрію ($f_{екв}$ = 1) і отримали такі результати:

Порція розчину	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Розхід тіосульфату на титрування, *$см^3$*	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Обчисліть динамічну ємність катіоніту за купрумом (ммоль/г), беручи до уваги мольну еквівалентну масу металу.

34. До *V* $см^3$ 0,05 н $Me(NO_3)_2$ ($f_{екв}$ = 1/2) додали *m* г катіоніта в H^+-формі. Після встановлення рівноваги концентрація зменшилася до *c′*. Визначити статичну обмінну місткість катіоніту (ммоль/г), беручи до уваги мольну еквівалентну масу металу:

Варіант	**V, *см³***	**Me**	**m, *г***	**c′, *М***
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

35. До 200 $см^3$ 0,12 н розчину NaOH додали 5 г повітряно-сухого сильно-кислотного катіоніту в Н+-формі. Після встановлення рівноваги відфільтрували 100 $см^3$ розчину, для нейтралізації якого треба було 20 $см^3$ 0,12 н розчину HCl. Визначите повну обмінну ємність катіоніту.

36. До 150 $см^3$ розчину H_2SO_4 із концентрацією 0,11 М додали 3 г сильноосновного аніоніту у OH^--формі. Після встановлення рівноваги іонного обміну відібрали 50 $см^3$ розчину, для нейтралізації якого потрібно було 22 $см^3$ розчину КОН з концентрацією 0,05 М. Обчисліть повну обмінну ємність аніоніту.

37. Повна обмінна ємність сухого сульфокатіоніту КУ-2-8 в Na^+-формі дорівнює 4,8 ммоль/г. Визначите гранично можливу кількість (г) кобальту (II) і барію (II), яка може сорбуватися із відповідних розчинів 1 г вихідного іоніту.

38. Визначите, яку кількість (у кг) морської води можна знесолити за допомогою хроматографічних колонок, що містять 1 кг катіоніту й 1 кг аніоніту, якщо динамічна обмінна ємність кожного іоніту рівна 3,5 моль/кг. Концентрація солей, що переважають у воді, в % (мас.): NaCl–2,74; $MgCl_2$–0,33; $MgSO_4$–0,23.

39. Обчисліть кількість сульфокатіоніту в H^+-формі й аніоніту в OH^--формі, потрібну для очищення 1000 $дм^3$ природної води, що містить 0,025 г/мл NaCl, 0,04 г/мл $MgSO_4$, 0,12 г/мл $Ca(HCO_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту 4,2 моль/кг, аніоніта – 3,5 моль/кг.

40. Увели 3 г полістирол сульфокатіониту в H^+-формі, повна обмінна ємність якого 5,12 моль/кг, у 200 $см^3$ водного розчину CsCl початкової концентрації 0,08 М. Визначити рівноважні концентрації іонів H^+ і Cs^+ в розчині та в іоніті, якщо константа іонообмінної рівноваги рівна $K_{Cs^+/\overline{H^+}} = 2{,}7$.

41. У розчин, який містить 0,028 М RbCl, увели 5 г фенолформальдегідного сульфокатіоніту в Na^+-формі. Суміш витримали до досягнення рівноваги іонного обміну. Обчисліть, яка частина рубідію адсорбуватиметься, якщо константа рівноваги $K_{Rb^+/\overline{Na^+}} = 4{,}3$, повна обмінна ємність 3,5 моль/кг (Na^+-форма іоніту), об'єм розчину 210 $см^3$.

42. Через колонку, що містить 5,0 г катіоніту, пропустили 250,0 $см^3$ 0,050 М $ZnSO_4$. Сорбат збирали порціями по 50 $см^3$, у кожній порції визначали вміст іонів цинку й отримали такі значення концентрацій: 1) 0,008; 2) 0,029; 3) 0,038; 4) 0,050. Визначити повну динамічну ємність катіоніту.

43. Крізь хроматографічну колонку, в якій міститься 2,0 г катіоніту в H^+-формі, пропустили 100,0 $см^3$ 0,10 М розчин лугу, а потім колонку промили водою до нейтральної реакції. На титрування елюату витратили 8,0 $см^3$ 0,1 М хлоридної кислоти. Обчисліть ПОЕ катіоніту.

44. До 1,5 г слабкоосновного аніоніту в гідроксильній формі добавили 50,0 $см^3$ 0,10 М розчину хлориду натрію і струшували до встановлення рівноваги. Потім відібрали 10,0 $см^3$ цього розчину й титрували 0,10 М розчином хлоридної кислоти. На титрування було витрачено 20,7 $см^3$ кислоти. Обчисліть СОЕ аніоніту.

45. До 0,10 г катіоніту у водневій формі додали 50 $см^3$ розчину, в якому концентрація хлориду алюмінію дорівнювала $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрація хлоридної кислоти − 0,10 М. Після встановлення рівноваги

концентрація іонів алюмінію зменшилась до $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ М. Обчисліть коефіцієнт розподілу алюмінію.

46. Було вивчено сорбцію іонів феруму(III) та хрому(III) на аніоніті масою 0,5 г з 60 $см^3$ розчину при pH 3,0 та концентрації тіоціанату калію 0,05 М. За цих умов сорбція іонів феруму та хрому становила, відповідно, 25,9 і 15,6 %. Визначте коефіцієнт розділення цих іонів.

47. Обчисліть коефіцієнт розподілу тетраборану між газовою та рідкою фазами при 15 °С, урахувавши, що тиск пари тетраборану за цієї температури дорівнює 741,8 мм рт. ст. Коефіцієнт активності візьміть за одиницю.

48. Обчисліть коефіцієнт селективності α при сорбції тетрахлориду та тетрабромідy карбону на рідкій нерухомій фазі за 90 °С, урахувавши, що тиск пари цих сполук дорівнює 1126,5 і 29,4 мм рт. ст., а коефіцієнт активності – відповідно, 0,90 і 0,98 за вказаної температури.

49. До 1,5 г слабкоосновного аніоніту в гідроксильній формі добавили 50,0 $см^3$ 0,10 М розчину хлориду натрію і струшували до встановлення рівноваги. Потім відібрали 10,0 $см^3$ цього розчину й титрували 0,10 М розчином хлоридної кислоти. На титрування витрачено 20,7 $см^3$ кислоти. Обчисліть СОЄ аніоніту.

Випаровування і відгонка

1. На чому ґрунтується метод відгонки?
2. Що включає в себе відгонка після хімічних перетворень?
3. Навести приклади відгонки з розчину.
4. У яких випадках найчастіше використовують відгонку з розчину?
5. Суть методу відгонки з твердої фази. Написати рівняння для обчислення коефіцієнта розділення для системи тверда речовина – газ.
6. Що являє собою ліофільна сушка, суха та мокра мінералізація? Їх переваги та недоліки.
7. Яким співвідношенням пов’язані тиск насиченої пари над рідиною за різних температур?
8. Охарактеризувати процеси простої відгонки, ректифікації, молекулярної дистиляції. Де їх використовують?
9. Що таке флегмове число?
10. Записати чому дорівнює коефіцієнт розподілу для розділення речовин при молекулярній дистиляції.
11. Сублімація, її суть.

12. Яку наважку силікату, що містить близько 20 % Al_2O_3, слід взяти для аналізу, щоб після озолення проби алюміній був відокремлений і відтитрований 10,00 $см^3$ 0,1 М розчину трилону Б?

13. Для визначення Феруму в промисловій воді зі 100,00 $см^3$ води після випаровування й обробки о-фенантроліном було отримано 25,00 $см^3$ забарвленого розчину. Оптична густина цього розчину при товщині шару 1 см дорівнювала 0,460. Визначити вміст Феруму в промисловій воді (в $мг/м^3$), якщо молярний коефіцієнт поглинання цієї забарвленої сполуки дорівнює 1,100.

Мембранні методи

1. На чому ґрунтуються мембранні методи розділення?
2. Як здійснюється перехід речовини через мембрану?
3. Як поділяються мембранні методи розділення?
4. Записати перше та друге рівняння Фіка. Що вони описують?
5. Сформулюйте закон Щукарева. Запишіть рівняння, яке його описує.
6. Що характеризують коефіцієнти дифузії та масопередачі? Якими одиницями вимірювання їх виражають?
7. Діаліз, його суть. На чому він оснований?
8. Які мембрани використовують у діалізі? Сфери його застосування.
9. У якій системі можливий дифузійний мембранний процес випаровування крізь мембрану? У чому його суть?
10. Що є рухомою силою процесу газодифузійного розділення? Де найчастіше використовують цей метод?
11. Яким рівнянням зображують електроміграційний потік через мембрану?
12. Як рухомість іону пов’язана з коефіцієнтом дифузії? Напишіть рівняння.
13. На чому оснований Доннанівський діаліз? Для чого його, зазвичай, використовують?
14. Охарактеризуйте суть та проаналізуйте переваги та недоліки методів електроосмосу та електрофільтрації.
15. Що лежить в основі баромембранних методів розділення? Які мембрани використовують у даних методах?

Список рекомендованої літератури

1. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей / И. А. Блюм. − М. : Наука, 1970. − 561 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М. : Химия, 1984. – 427 с.
3. Букеева А. Б. Обзор современных методов выделения биоактивных веществ из растений / А. Б. Букеева, С. Ж. Кудайбергенова // Вестн. ЕНУ им. Гумилева. – 2012. – № 2. – С. 192−197.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1982. − Т. 2. – 320 с.
5. Васияров Г. Г. Концентрирующие патроны Диапак / Г. Г. Васияров, Г. С. Алексеева ; под ред. С. М. Староверова. − М. : ЗАО «БиоХимМак СТ», 2007. – Вып. 2. − 56 с.
6. Вассерман И. М. Химическое осаждение из розтворов / И. М. Вассерман. – Л. : Химия, 1980. – 208 с.
7. Врублевська Т. Я. Методи розділення та концентрування речовин в аналізі / Т. Я. Врублевська. – Львів : Вид. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2002. – 133 с.
8. Горбенко Ф. П. Застосування екстракції в хімічному аналізі / Ф. П. Горбенко, І. О. Шевчук. − Донецьк : [б. в.], 1970. – 160 с.
9. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов, А. В. Крылов, П. В. Мосягин, Ю. О. Маткивская // Журн. аналит. химии. – 2011. – № 66. – С. 341−360.
10. Жукова А. А. Теория статического и динамического осаждения и соосаждения ионов / А. А. Жукова. – М. : Энергоатомиздат, 1981. – 170 с.
11. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия, 1982. – 288 с.
12. Золотов Ю. А. Экстракционное концентрирование / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия, 1971. – 272 с.
13. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1968. – 312 с.
14. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1988. – 267 с.
15. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – М. : МГУ. 1983. – 344 с.
16. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол. – М. : Мир, 1985. – 264 с.
17. Микроволновая и ультразвуковая экстракция хлорфеноксикислот из почвы и их определение методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа / В. С. Морозова, С. А. Еремин, П. Н. Нестеренко и др. // Журн. аналит. химии. – 2008. – № 63. – С. 143−151.
18. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе : пер. с англ. / А. Мицуике. − М. : Химия, 1986. – 152 с.

19. Моррисон Дж. Экстракция в аналитической химии : пер. с англ. / Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. – Л. : Госхимиздат, 1960. − 311 с.
20. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия, 1991. – 255 с.
21. Сальникова Е. В. Методы концентрования и разделения микроэлементов / Е. В. Сальникова, М. Л. Мурсалимова, А. В. Стряпков. – Оренбург : ГОУ, 2005. – 157 с.
22. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова. – М. : Наука, 2007. – 320 с.
23. Сычев К. С. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка / К. С. Сычев, В. А. Даванков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т. 4. − Вып. 1. – С. 5−28.
24. Танганов Б. Б. Методы выделение и определение (экстракция и хроматография) / Б. Б. Танганов, Н. В. Сячинова, М. В. Славгородская. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2004. – 94 с.
25. Халаф В. А. Пробовідбір та пробопідготовка в хроматографії : навч. конспект лекцій для студ. вищ. навч. закл. / В. А. Халаф, В. М. Зайцев. – К. : Вид-во Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка, 2010. – 280 с.
26. Ambashta Ritu D. Water purification using magnetic assistance: A review / Ritu D. Ambashta, Mika Sillanpää // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 180. – P. 38−49.
27. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration − A review / V. A. Lemos, M. S. Santos, E. S. Santos et all. // Spectrochimica Acta Part B. – 2007. – Vol. 62. – P. 4−12.
28. Dean J. R. Extraction Techniques in Analytical Sciences / J. R. Dean. – Wiley, 2009. – 308 p.
29. Developments and applications of capillary microextraction techniques: A review / H. Kataoka, A. Ishizaki, Y. Nonaka, K. Saito // Analytica Chimica Acta. – 2009. – № 655. – P. 8−29.
30. Ezoddin M. Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of copper / M. Ezoddin, F. Shemirani, M. R. Jamali // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – № 65. – P. 153−158.
31. Giakisikli G. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review / G. Giakisikli, A. Aristidis N. // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 789. – P. 1−16.
32. Günzler H. Handbook of Analytical Techniques. 2 Volume Set / H. Günzler, A. Williams – Wiley, 2001. – 1198 p.
33. Kaur A. Nanoadsorbents for the preconcentration of some toxic substances: a minireview / A. Kaur, S. S. Saini // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. – 2014. – Vol. 2. – P. 22−35.

34. Kislik V. S. Chapter 5 – Examples of Application of Solvent Extraction Techniques in Chemical, Radiochemical, Biochemical, Pharmaceutical, Analytical Separations, and Wastewater Treatment / V. S. Kislik // Solvent Extraction − Classical and Novel Approaches. – 2012. – P. 185−314.
35. Liska I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview / I. Liska // J. Chromatogr. – 1999. – № 842. – P. 373−390.
36. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques / Sérgio L. C. Ferreira, Jailson B. de Andrade, Maria das Graças A. Korn et all. // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 145. – P. 358−367.

Навчальне видання

Антал Ірина Петрівна,
Базель Ярослав Рудольфович,
Кормош Жолт Олександрович

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕЧОВИН В АНАЛІЗІ

Навчальний посібник

Редактор і коректор *В. С. Голюк*
Технічний редактор *М. Б. Філіпович*

Формат 60×84$^{1}/_{16}$. Обсяг 17,44 ум. друк. арк., 17,2 обл.-вид. арк. Наклад 300 пр. Зам. 3009. Редакція, видавець і виготовлювач − Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки (43025, м. Луцьк, просп. Волі, 13). Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України ДК № 4513 від 28.03.2013 р.