

Дәріс 10.

Аналитикалық химиядағы бөлу және концентрлеу әдістері.

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

Бөлу және концентрлеу

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

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

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

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

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

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

Негізгі мақсат – матрица құрамын өзгерту.

Маңызы

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

Кемшіліктері

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

Бөлу неге негізделген?

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

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

Екі фазалы жүйелердің нұсқалары:

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

Бөлу және концентрлеу әдістерінің сандық сипаттамалары

Таралу коэффициенті (*толық бөліп шығару*):

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

Бөліп шығару дәрежесі

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

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

R – басқа фазаға бөліп шығарылған зат үлесі.

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

Бөлу коэффициенті

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

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

Концентрлеу коэффициенті

$$SS_{(A/B)} = QQ_{(A)}/QQ_{(B)} \cdot QQ_{(A,0)}/QQ_{(B,0)} = QQ_{(A)} \cdot QQ_{(B,0)}/QQ_{(B)} \cdot QQ_{(A,0)}$$

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

Бөлу дәрежесінің D_A/D_B шамасына тәуелділігі

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

Бөлу және концентрлеу әдістерінің жіктелуі

Үдерістер табиғаты бойынша:

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

Фазалар табиғаты бойынша:

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

Қ–Газ – сублимация, конденсация.

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

С–Газ – буландыру.

Тұну және қоса тұну әдістерімен бөлу

Сандық сипаттамалары

Компоненттің тұнба мен ерітінді арасында таралу коэффициенті :

$$D(M) = C(T)/C(ep.) = (C(M,0) - [M]) / [M]$$

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

(бәсекелес реакциялар болмағанда)

Бөлу коэффициенті

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

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

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

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

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

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

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

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

Тұндырып бөлу тәсілдері

Бейорганикалық тұндырғыштарды қолдану:

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

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

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

Органикалық тұндырғыштарды қолдану:

8Гидроксихинолин – Al – СЖЭ

Купферон – Fe, Cu, Ti

Антранил қышқылы – Zn

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

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

1-Нитрозо-2-нафтол – Co

Органикалық тұндырғыштардың басымдылықтары :

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

Тұндыру концентрлеу әдісі ретінде сирек қолданылады, өйткені

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

Қоса тұну – концентрлеу тәсілі ретінде:

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

Мысал: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – те қоспалар \rightarrow а) $\text{Fe}(\text{III})$ еңгізіледі – $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
б) CaCO_3 тұндырылады.

Микрокомпонентті ілестіретін фаза – коллектор

Коллекторға қойылатын талаптар:

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

Бейорганикалық коллекторлар

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

S элемент. – Au, Hg, Pd, Pt

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

Органикалық коллекторлар

Басымдылықтары:

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

Мысалдар:

Дифениламин – асыл металдар;

Фенолфталеин – Hf, Zr оксихинолинаттары.

Экстракция

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

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

Экстракция терминдері

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

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

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

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

Экстракциялану шарттары

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

Экстракцияның негізгі заңдары және сандық сипаттамалары

Таралу заңы (Нернст заңы):

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

(Заң сұйытылған ерітінділерде орындалады).

Таралу константасы (K_D).

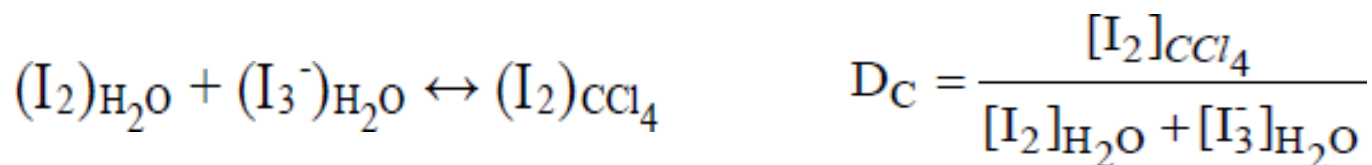
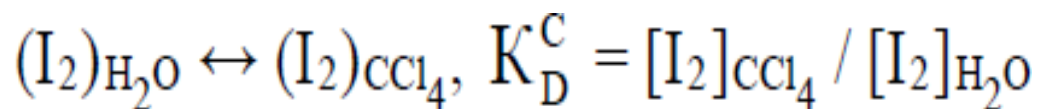
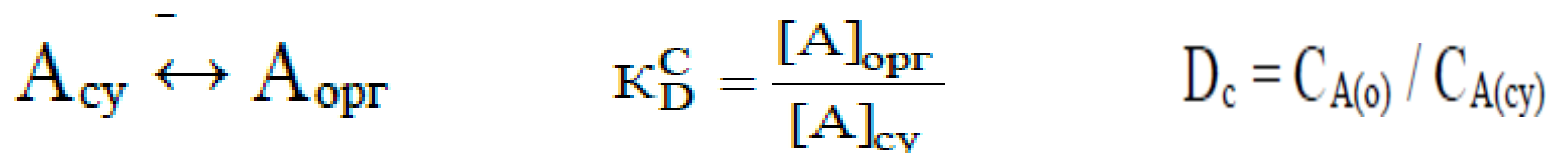
$$K_D = a(A, \text{орг}) / a(A, \text{с}) = [A](\text{орг}) / [A](\text{с}) = \text{const}$$

Хелаттарды экстракциялағанда K_D мына түрде болады:

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

Таралу коэффициенті

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



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

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

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

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

Бөліп шығару дәрежесі:

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

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

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

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

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

Экстракция үрдісі



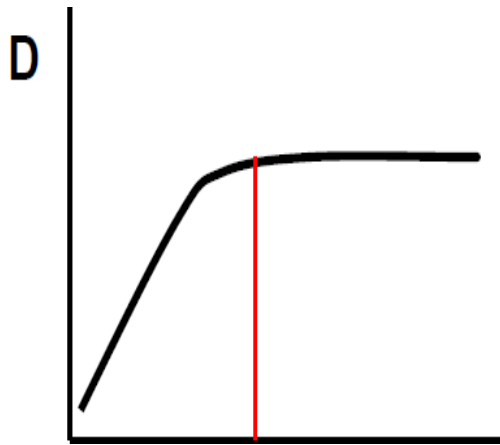
Экстракция константасы

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

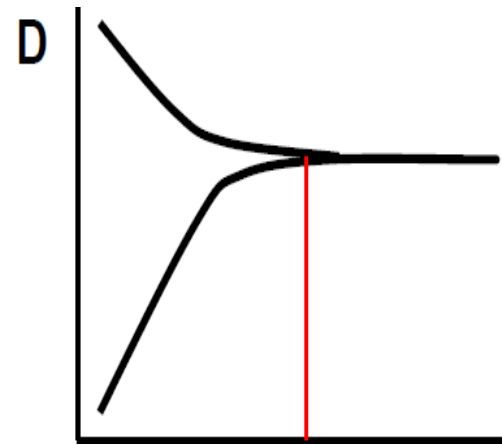
Экстракция жылдамдығына

әсер етеді:

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



Уақыт



Уақыт

Экстракциялық үдерістердің жіктелуі

* Экстрагирленгетін қосылыстардың табиғаты бойынша:

- * иондалмаған қосылыстар;
- * иондық ассоциаттар.

* Қолданылатын экстрагенттің түріне байланысты:

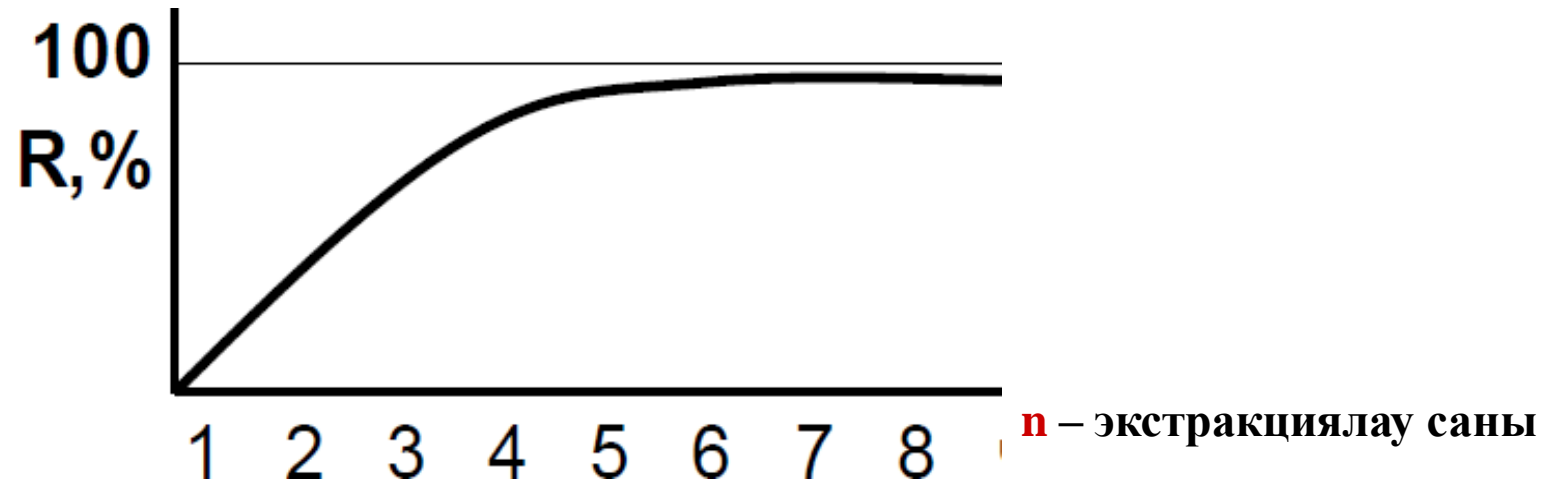
экстракция:

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

Экстракцияны жүзеге асыру тәсілдері

Периодты (үздікті) экстракция

$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{\left(D \cdot \left(\frac{V_0}{V_y} \right) + 1 \right)^n} \right]$$



Үздіксіз экстракция
Қарсы ағынды экстракция
(көпсатылы фракциялау)

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

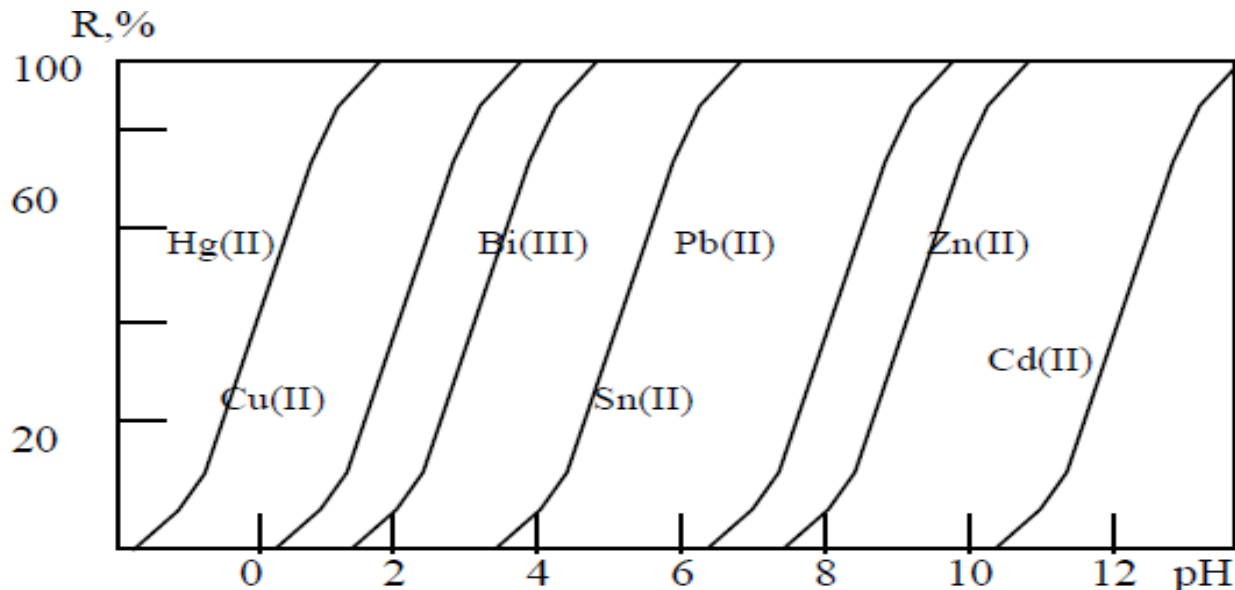
$$R, \% = \frac{(1/10) \cdot [CuZ_2(o)] \cdot 100}{(1/10) \cdot [CuDz_2(o)] + \frac{[CuDz_2(o)] \cdot [H_{cy}^+]^2}{K_{ex} \cdot [HDz(o)]^2}} = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + [H_{cy}^+]^2 / K_{ex} \cdot [HDz(o)]^2}$$

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

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

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

Металл дитизонаттарының экстракциялық қисықтары ($R, \% - pH$)



*Металл дитизонатты комплекстерінің максималды
экстракциялануына сәйкес рН мәндері*

MeDz_2	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
рН	0÷1	1÷2	3÷4	5÷6	7÷8	9÷10	12÷13

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А., Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Оқу құралы. 2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник. Т.1,2. М.: Бином, 2009, 623 с.
8. МООК. Минажева Г.С. Аналитикалық химия.
9. Л.К. Кудреева, Ә.Қ. Тоқтабаева «Сапалық талдаудың теориялық негіздері оқу құралы», – Алматы: Қазақ университеті 2017. ISBN 978-601-04-2161-5 С.198