

Методы разделения и концентрирования.

До сих пор при обсуждении химических методов анализа мы исходили из предположения, что рассматриваемый метод селективен по отношению к определяемому компоненту либо мешающие компоненты в пробе отсутствуют. В реальной практике химического анализа часто приходится анализировать образцы весьма сложного состава. В этом случае необходимо предварительное разделение компонентов пробы.

Для устранения влияния веществ, мешающих аналитическому определению, известны два основных приема: маскирование (введение реагентов для устранения мешающего действия примесей) и отделение мешающих веществ от определяемого компонента. Методы маскирования резко увеличивают специфичность аналитических реакций и лежат в основе **дробного анализа**, при котором идентификацию компонентов проводят без их отделения, подбирая необходимые маскирующие реагенты.

Если состав анализируемого образца таков, что не удастся осуществить маскирование, то мешающее влияние компонентов устраняют операцией **разделения**. Методы разделения базируются на гетерофазных процессах. Мешающий компонент можно удалить в твердую фазу осаждением химическим способом или действием электрического тока, в газовую фазу – дистилляцией, в жидкую – экстракцией. Экстракция, как правило, заключается в переводе компонента в несмешивающуюся с водой органическую жидкость. Очень широко распространены методы хроматографии, в которых разделение осуществляется за счет многократного распределения компонента между двумя фазами, перемещающимися относительно друг друга. Методы разделения составляют основу **систематического анализа**, при котором компоненты разделяют на группы, затем внутри каждой группы также проводят необходимые разделения, устраняя таким способом потенциальные помехи избирательности аналитических реакций.

При определении малых количеств веществ с целью повышения чувствительности определения прибегают к различным методам

концентрирования. Для концентрирования (в простейшем случае) необходимо выделить вещество из большого объема исследуемого раствора и собрать в малом объеме концентрата. Например, метод выпаривания. Как правило, методы разделения и концентрирования сопутствуют друг другу.

1. Дистилляция и сублимация;
2. осаждение, дробное осаждение, соосаждение;
3. электрохимическое разделение (электролиз, электрофорез);
4. экстракция; 5. хроматография; 6. цементация; 7. зонная плавка; 8. флотация.

В аналитической практике чаще всего применяют осаждение, экстракцию и хроматографию. Общим для всех методов разделения и концентрирования является распределение между двумя фазами, которые затем отделяют друг от друга механически.

1. Количественные характеристики методов разделения. Большинство методов разделения основано на распределении вещества А между двумя фазами I и II. $A_I \rightleftharpoons A_{II}$

Отношение общих концентраций вещества А в обеих фазах (все формы вещества А) называют **коэффициентом распределения D**. $D = C_{II} / C_I$

Абсолютно полное извлечение, а, следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую выражается **степенью извлечения R**:

$$R = n(A)_{II} / n(A)_{II} + n(A)_I \quad \text{где } n(A) - \text{количество вещества А.}$$

Степень извлечения R обычно выражают в %. Для полного извлечения компонента R должна быть близка к 100%.

Количественной характеристикой разделения веществ А и В, для которых устанавливаются равновесия между фазами I и II, является **коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$** . $\alpha_{A/B} = D_A / D_B$. Для разделения необходимо, чтобы значение $\alpha_{A/B}$ было высоким, а произведение $D_A \cdot D_B$ - близким к единице.

2. Дистилляция и сублимация. Метод основан на различии температур испарения или возгонки отдельных компонентов смеси. Один из компонентов смеси переводят в летучее соединение. Например, при проведении элементного

анализа на N – NH₃; на F, Si – SiF₄; As – AsH₃; Ni – Ni(CO)₄. При нагревании легковозгоняющихся веществ происходит их отделение от твердой фазы. Так очищают I₂, соединения мышьяка и др.

3. Количественные разделения методом осаждения. В основе всех разделений методом осаждения лежит различие в растворимости определяемого и нежелательных (примесных) компонентов, т.е. возможность и условия успешного разделения определяются величинами ПР.

В принципе количественные разделения могут быть осуществлены в двух вариантах. В одном на них создают такие условия, при которых в осадок выпадает только определяемое соединение, а все остальные компоненты пробы остаются в растворе. Во втором варианте осаждают все элементы, кроме определяемого. Подавляющее большинство методик разделения основано на использовании первого варианта, т. е. осаждении определяемого компонента пробы.

На практике мы познакомились с кислотно-основной схемой анализа смеси катионов. В ее основе лежит различная растворимость гидроксидов, хлоридов и сульфатов металлов. Для разделения анионов мы использовали различную растворимость солей бария и серебра.

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реактив	Характеристика соединений
I	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	-	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	H ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ OH	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
IV	Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерны)
V	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	NaOH (NH ₄ OH)	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиака
VI	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺	NH ₄ OH(избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

Классификация анионов по группам

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реактив
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Соли бария и серебра нерастворимы в воде, но растворимы в HNO_3 , HCl (за исключением BaSO_4)	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Соли бария растворимы, а соли серебра нерастворимы в воде и HNO_3	AgNO_3 в азотнокислой среде (1:1)
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Соли бария и серебра растворимы в воде	—

Часто используют при количественных разделениях также *процессы комплексообразования и осаждения органическими реактивами*. В этих методах разделения используется свойство малорастворимых соединений переходить в раствор под действием веществ, образующих координационные соединения с катионом или анионом осадка. Например, при действии NaOH на растворы соединений железа(III) и алюминия сначала образуются гидроксиды:



Добавление избытка NaOH вызывает растворение гидроксида алюминия с образованием гидроксокомплексов: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ и понижение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соответствии с правилом ПР, что приведет к разделению Fe^{3+} и Al^{3+} . Обычно стремятся к тому, чтобы анализируемый ион перешел в осадок, а мешающий образовал комплекс и остался в растворе.

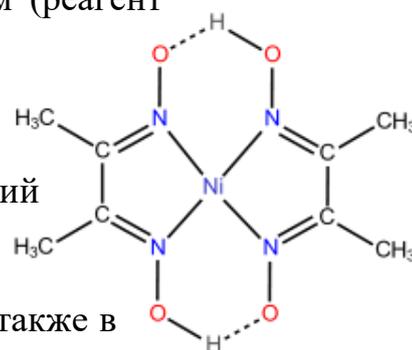
В силикатном и многих других типах анализа для отделения кальция от магния и определения кальция используют оксалат аммония или щавелевую кислоту. Малорастворимый оксалат кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет произведение растворимости $2,3 \cdot 10^{-9}$ и выпадает в осадок, а магний при избытке оксалат-иона образует комплекс $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ и остается в растворе.

Введение в анализируемый раствор комплексообразующих добавок (комплексонов, оксикислот, аминов и т. д.) и регулирование pH позволяют в широких пределах изменять равновесные концентрации ионов и находить оптимальные условия разделения самых различных смесей.

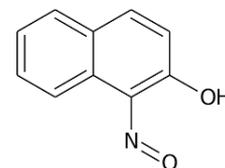
Разделение с помощью органических реагентов. Органические реагенты, используемые для осаждения в неорганическом анализе, обладают более высокой селективностью по сравнению с неорганическими осадителями и имеют ряд других ценных аналитических свойств. Осадки неорганических ионов с органическими соединениями характеризуются достаточной чистотой, почти все обладают кристаллической структурой, поэтому легко фильтруются, имеют стехиометрический состав и небольшой фактор пересчета.

Классическим представителем органических реагентов в гравиметрическом анализе является диметилглиоксим (реагент Чугаева).

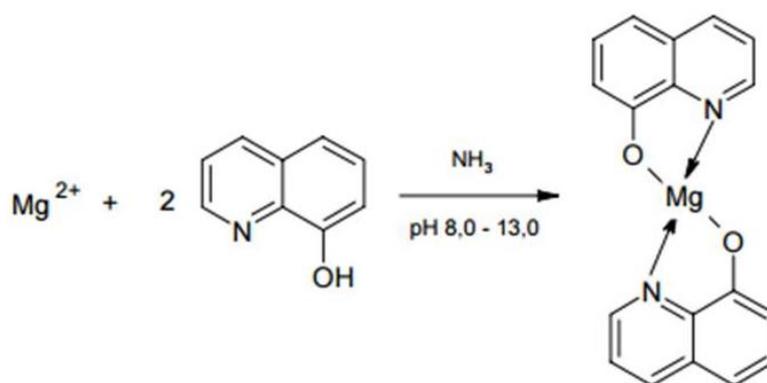
До настоящего времени диметилглиоксим сохранил большую аналитическую ценность как лучший осадитель никеля при анализе самых различных технических и природных объектов. Он используется также в фотометрическом и некоторых других методах анализа.



Важное практическое значение имеет α -нитрозо- β -нафтол, количественно осаждающий кобальт в присутствии никеля.



Разнообразные применения в аналитической химии, в том числе в гравиметрическом анализе, имеет δ -гидроксихинолин, образующий малорастворимые соединения с десятками ионов.



Ценными аналитическими свойствами обладает тетрафенилборат натрия $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, осаждающий ионы калия, аммония и некоторые другие. Можно назвать также купферон, антралиловую кислоту, арсеновые кислоты и многие

другие органические реагенты. На образование соединений с органическими реагентами существенное влияние оказывает рН раствора, так как в ходе таких реакций обычно происходит выделение ионов водорода в результате диссоциации карбоксильной, гидроксильной группы и т.п.

В зависимости от рН раствора 8-оксихинолин осаждает разные элементы:

рН	3 - 12	3 - 14	4 - 7	4 - 10	5 - 10	5 - 13	5 - 14	8 - 13
	Fe(III)	Cu(II)	Mo(VI)	Al(III)	Ti(IV)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)

Например, для отделения Al(III) от Mg(II) с помощью 8-гидроксихинолина осаждение Al(III) проводят в слабокислой среде ацетатного буфера. После отделения алюминия раствор нейтрализуют аммиаком и осаждают оксихинолинат магния.

Осаждение с коллектором. Если концентрация анализируемого компонента в растворе очень мала, нередко используется метод осаждения с коллектором, или носителем. Осаждение с коллектором основано на использовании явления *соосаждения*, когда микрокомпонент выделяется из раствора вместе с осадком специально введенного вещества - коллектора (носителя). В качестве коллектора применяют гидроксиды, сульфиды, фосфаты, сульфаты и другие малорастворимые соединения.

После осаждения на коллекторе осадок можно растворить в небольшом объеме кислоты или другого подходящего растворителя и количественно определить содержание микрокомпонента, *концентрация которого увеличится во столько раз, во сколько первоначальный объем анализируемого раствора больше объема, полученного при растворении осадка.*

Практически увеличение концентрации микрокомпонента происходит на 2-3 порядка, а иногда и больше. Например, при определении малых содержаний свинца в качестве коллектора применяют фосфат кальция. К анализируемому раствору добавляют соль кальция и осаждают фосфатом. Вместе с осаждением кальция происходит соосаждение свинца. Осадок фосфатов растворяют в кислоте и определяют свинец спектрофотометрически или полярографически.

Следы многих катионов металлов (Ni, Co, Cd и др.) количественно соосаждаются с гидроксидом железа(III), следы цинка — с сульфидом кадмия, титана - с гидроксидом алюминия и т. д. Осаждение с коллектором обычно применяется для определения микропримесей с массовыми долями порядка 10^{-4} – 10^{-5} %. Соосаждение используется также в технологии, например при получении радия, сульфат которого соосаждается с сульфатом бария.

1.4. Электрохимическое разделение (электролиз, электрофорез).

Электролиз или электроосаждение – выделение на инертном электроде определяемого или примесного компонента в элементном состоянии при пропускании через раствор постоянного электрического тока. Химические процессы, протекающие при электролизе, можно рассматривать как о-в реакции. На катоде происходит восстановление, на аноде – окисление. Электролиз данного электролита начинается при определенном напряжении, называемым *потенциалом разложения*. Если исследуемый раствор содержит несколько компонентов, отличающихся потенциалами разложения, то можно выделять их из смеси в определенной последовательности, регулируя напряжение.

Метод цементации – внутренний электролиз – заключается в восстановлении компонентов (обычно малых количеств) на металлах с достаточно отрицательным потенциалом (Al, Mg, Zn) или на их амальгамах. При цементации одновременно происходят два процесса: катодный – выделение микрокомпонента и анодный – растворение цементирующего материала.

Электрофорез – разделение ионов под действием электрического тока. Под влиянием приложенного поля различные компоненты двигаются к электродам с разной скоростью. У них различная электрофоретическая подвижность. Скорость движения заряженных частиц зависит от их заряда, размера, формы. Различают фронтальный и зонный электрофорез. При фронтальном электрофорезе нет неподвижного носителя, удерживающего частицы после отключения тока. Зоны смешиваются за счет свободной

диффузии. При зонном электрофорезе используют неподвижный носитель – пористое вещество (бумага, гели, порошки, полимеры). Носитель удерживает частицы после отключения тока. Более того, различные носители характеризуются способностью избирательно удерживать те или иные ионы. Образуются зоны. Если компоненты смеси окрашены, зоны наблюдаются визуально. Главная область применения электрофореза – биохимический анализ - разделение белков, нуклеиновых кислот, ферментов, алкалоидов.