

Уважаемый студент, выполнение указанных заданий строго обязательно!

Группа ПКД2/1

Дата: 17.05.2023.

Дисциплина: ЕН Химия

Преподаватель: Воронкова А.А.

Тема: Физико-химические методы анализа. Сущность методов анализа и их особенности

Цель: формирование представления о физико-химических методах анализа, их сущности; понимания значимости количественного анализа в своей профессии.

Лекция

2 часа

План

1 Общая характеристика физико-химических методов анализа

2 Теоретические основы спектральных (оптических) методов анализа, их классификация

3 Электрохимические методы анализа, их классификация, сущность

4 Хроматографические методы анализа

5 Экстракция как метод разделения и концентрирования веществ

1 Общая характеристика физико-химических методов

Физико-химическими называют методы количественного анализа, основанные на измерении физико-химических и физических свойств данного вещества. Их вместе с физическими методами анализа называют инструментальными, т.к. они требуют применения приборов и измерительных устройств.

В основе физико-химических методов количественного анализа лежит химическая реакция или физико-химический процесс.

Характерная особенность физических методов заключается в том, что в них измеряют физические параметры без предварительного проведения химической реакции.

Все аналитические методы имеют много общего: состав вещества, его строение и количество определяется по его свойствам. Свойства вещества фиксируются при помощи приборов.

Основной задачей прибора является перевод химической информации в форму, удобную для наблюдения оператором, что осуществляется при помощи преобразователя. Здесь электрический сигнал усиливается и передаётся на считывающее устройство.

Выбор наилучшего метода анализа диктуется многими соображениями и представляет трудную задачу. Критериями для оценки и выбора методов анализа служат их метрологические характеристики:

- воспроизводимость
- предел обнаружения (чувствительность)
- верхняя и нижняя границы определяемых содержаний

Революция в инструментальных методах произошла в 30-е годы XX века. Это связано с бурным развитием электроники в то время.

Классификация физико-химических методов

В зависимости от измеряемых характеристик различают следующие группы физико-химических методов:

1. Оптические (спектральные), основанные на измерении оптических свойств анализируемых систем (на взаимодействии веществ с электромагнитным полем). Они позволяют определять структуру, геометрию и полярность молекул, длины связей, а также количество вещества по интенсивности полос в спектре.

2. **Электрохимические**, основанные на измерении электрохимических свойств. Позволяют проводить анализ растворов электролитов.
3. **Физико-химические методы разделения и концентрирования** (хроматография, ионный обмен, диализ, электрофорез).
4. **Радиометрические**, основанные на измерении радиоактивности исследуемых объектов.
5. **Масс-спектрометрические**, основанные на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества с последующим разделением образующихся ионов в пространстве и определения их масс. Позволяют определять состав и строение молекул, энергию ионизации, а также характеристики обратимых процессов.

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

+

1. селективность: некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы;
 2. экспрессность - высокая скорость выполнения анализа;
 3. предел обнаружения ниже, чем у химических методов. Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента $10^{-4} - 10^{-5} \%$ масс, химическими методами – $10^{-1} - 10^{-2} \%$ масс;
 4. физико-химические методы дают возможность работать с ненарушенными образцами, поэтому они нашли широкое применение в биологии и медицине.
- 2 Теоретические основы спектральных (оптических) методов анализа, их классификация

К оптическим (спектральным) методам анализа относятся методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Отражение света

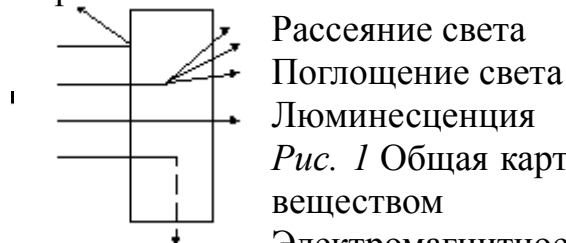


Рис. 1 Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами:

– длина волны (λ) – расстояние между двумя максимумами волны, м, нм, мкм.

$$\lambda \quad 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$\longleftrightarrow \quad 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$$

– частота (ν) – число колебаний в 1 секунду, с^{-1} или Гц.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

где c – скорость света в вакууме ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

– волновое число ($\bar{\nu}$) – число длин волн, приходящихся на 1 см пути излучения в вакууме, см^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

– энергия излучения (E), Дж или эВ.

$$E = h\nu, \quad (4)$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр, т.е. совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Совокупность всех частот или длин волн электромагнитного излучения называется **электромагнитным спектром**.

Ультрафиолетовая область (УФ) охватывает диапазон 10-380 нм, инфракрасная область (ИК) – $750-1 \cdot 10^5$ нм, видимый свет занимает узкую область – 380-750 нм.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Методы, основанные на поглощении веществом светового потока. К ним относятся фотоколориметрия и спектрофотометрия.

2. Методы, основанные на излучении веществом электромагнитных волн. К ним относятся фотометрия пламени, атомно-флуоресцентный анализ и др.

Фотометрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) основан на способности вещества поглощать электромагнитные излучения оптического диапазона. В основе фотометрического анализа лежит избирательное поглощение света частицами (молекулами и ионами) вещества в растворе. При некоторых длинах волн свет поглощается интенсивно, а при некоторых – не поглощается совсем.

Методы фотометрического анализа

~~↔~~ фотоколориметрия спектрофотометрия

анализ на основе измерения анализ на основе измерения

поглощения излучения видимой поглощения УФ, видимой и

области спектра ИК областей спектра

Прибор: Прибор: спектрофотометр

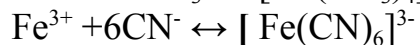
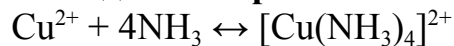
фотоэлектроколориметр (ФЭК)

Фотоколориметрические методы широко распространены в работе клинических лабораторий для количественного определения йода, азота, мочевой кислоты в моче, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т.д. В санитарно-гигиеническом анализе колориметрия применяется для определения аммиака, фтора, нитратов и нитритов, солей железа, витаминов и других веществ.

Фотоколориметрический метод анализа основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого неизвестна. Раствор с известной концентрацией называется стандартным или образцовым раствором.

Этим методом можно анализировать лишь окрашенные растворы. Если раствор бесцветный, то в него добавляют реагент, образующий окрашенное соединение с исследуемым веществом (фотометрическая реакция).

исслед. в-во + реагент ↔ окраш. соедин.



В основе фотоколориметрического анализа лежит **закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера**: при прохождении светового потока через поглощающий раствор интенсивность прошедшего светового потока (I) отличается от интенсивности падающего светового потока (I_0) на поглощение света раствором.

I

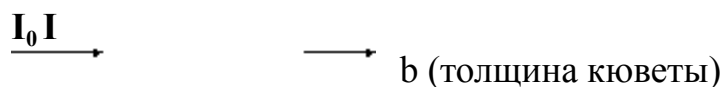


Рис. 3. Прохождение светового потока через поглощающую среду

Отношение I/I_0 называется пропусканием раствора и обозначается T .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

$\lg \frac{I_0}{I}$ – важная характеристика раствора, называется оптической плотностью D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (6)$$

Обычно T выражают в %:

$$D = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T \quad (7)$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении через поглощающий раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b c} \text{ или } D = \epsilon b c, \quad (8)$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения, являющийся основной характеристикой поглощения света системой при данной длине волны.

Причины отклонения от закона:

1. изменение степени диссоциации при разбавлении;
2. изменение степени гидратации ионов;
3. присутствие посторонних электролитов

Важным дополнением к закону Б-Л-Б является **закон аддитивности светопоглощения**. Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов:

$$D = D_1 + D_2 + D_3$$

Важным этапом фотометрического анализа раствора является выявление длины волны светового потока, соответствующей максимальному светопоглощению. Для этого измеряют D раствора при разных λ и строят график $D = D(\lambda)$. Работа в области максимума поглощения обеспечит наибольшую чувствительность и точность определения.

Чтобы обеспечить максимальное поглощение в ФЭКе есть набор светофильтров. Светофильтры – это специальные стёкла, поглощающие излучение определённых длин волн.

Задача 1

Навеску массой 0,0162 г *n*-нитроанилина $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 см³. Полученный раствор разбавили в 100 раз. Оптическая плотность разбавленного раствора $D = 0,40$ ($\lambda = 368$ нм, $b = 10$ мм). Вычислите молярный коэффициент светопоглощения *n*-нитроанилина.

Решение:

Молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) вычисляют по основному закону светопоглощения:

$$D = \epsilon \cdot \tilde{N}_i \cdot b$$

где C_M – молярная концентрация поглощающего вещества, моль/дм³

b – толщина светопоглощающего слоя, см

$$\text{Откуда } \varepsilon = \frac{D}{\tilde{N}_l \cdot b}$$

Находят молярную концентрацию п-нитроанилина в исходном растворе:

$$C_M(NH_2C_6H_4NO_2) = \frac{m(NH_2C_6H_4NO_2) \cdot 1000}{V \cdot M(NH_2C_6H_4NO_2)} = \frac{0,0162 \cdot 1000}{50,00 \cdot 138,0} = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

После разбавления раствора концентрация п-нитроанилина уменьшится в 100 раз ($2,35 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³):

$$\varepsilon = \frac{0,40}{2,35 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00} = 1,70 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 / \text{моль} \cdot \text{см}$$

Ответ: $\varepsilon = 1,70 \cdot 10^4$ дм³/моль·см

Задача 2

В 6 мерных колб вместимостью 100,0 см³ поместили 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 и 6,00 см³ стандартного раствора Fe³⁺ с концентрацией 10,0 мг/см³. После проведения реакции с сульфосалициловой кислотой оптические плотности растворов соответственно равны: 0,12; 0,25; 0,37; 0,50; 0,62 и 0,75. Оптические плотности анализируемых растворов 0,30 и 0,50. Вычислить концентрацию Fe³⁺ в этих растворах.

Решение:

Рассчитывают концентрации (мг/см³) Fe³⁺ в стандартных растворах:

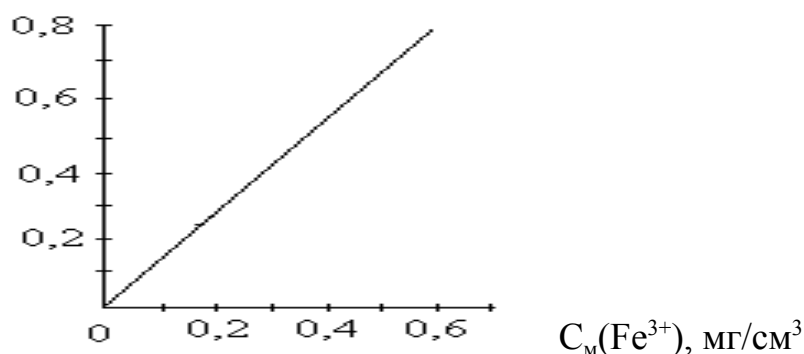
$$C_1 = \frac{1,00 \cdot 10}{100,0} = 0,100; \quad C_2 = \frac{2,00 \cdot 10}{100,0} = 0,200;$$

$$C_3 = \frac{3,00 \cdot 10}{100,0} = 0,300; \quad C_4 = \frac{4,00 \cdot 10}{100,0} = 0,400;$$

$$C_5 = \frac{5,00 \cdot 10}{100,0} = 0,500; \quad C_6 = \frac{6,00 \cdot 10}{100,0} = 0,600;$$

Градуировочный график линейен, выходит из начала координат:

D



Для расчета концентрации Fe³⁺ в анализируемых растворах применяют соотношение:

$$C_X = \frac{C_{ст.} \cdot D_X}{D_{ст.}}$$

где C_X и $C_{ст.}$ – концентрации определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах;

D_X и $D_{ст.}$ – оптические плотности растворов.

$$C_{X_1} = \frac{0,200 \cdot 0,30}{0,25} = 0,240 \text{ мг/см}^3 \quad C_{X_2} = \frac{0,500 \cdot 0,50}{0,62} = 0,400 \text{ мг/см}^3$$

Ответ: 0,240 мг/см³; 0,400 мг/см³

3 Электрохимические методы анализа, их классификация, сущность

Электрохимическими называются процессы, протекающие в растворе под воздействием электрического тока, либо процессы, протекание которых сопровождается возникновением электрического тока во внешней цепи.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке. Электролитическая ячейка состоит из электродов, опущенных в раствор электролита

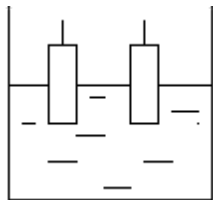
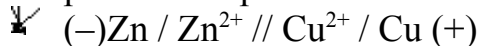


Рис 5

Различают два типа электролитических ячеек:

1) *гальванический элемент*, в котором энергия химических реакций преобразуется в энергию электрического тока



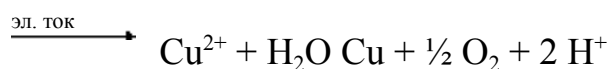
ОВП диффу- ОВП

сионный

потенциал

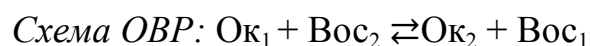
$$E = \phi_{\text{кат}} - \phi_{\text{анод}}$$

2) электролитическая ячейка, в которой химическая реакция протекает под воздействием внешнего электрического поля (работает как *электролизёр*).



В состав электролитической ячейки могут входить 2 и более электрода. Из двух электродов один является измерительным (индикаторным), а второй – вспомогательным (электродом сравнения).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными.



$\text{Ок}_1/\text{Вос}_1$ и $\text{Ок}_2/\text{Вос}_2$ – сопряженные пары.

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары является ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), $\phi_{\text{ок/вос}}$, В. Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель.

Сила окислителей и восстановителей зависит от:

- их природы,
- концентрации,
- температуры,
- иногда от pH.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\phi_{\text{ок/вос}} = \phi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}$$

где n – число отданных или принятых электронов,

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль,

$$\text{тогда } \phi_{\text{ок/вос}} = \phi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС) E , В:

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}}$$

Если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

Если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$ – реакция протекает несамопроизвольно.

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K):

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad \Delta_r G^0 = -nFE^0 \quad nFE^0 = RT \ln K$$

$$\text{отсюда } K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

Пример:

Вычислить ОВ-потенциал медного электрода, помещенного в 0,01 М раствор CuSO_4 относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и ЭДС.

Решение: Медный электрод, помещенный в раствор меди сульфата, является электродом I рода, его ОВ-потенциал ϕ зависит от природы потенциалоопределяющей редокс-пары и концентрации Cu^{2+} :

$$\phi_M = \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \quad \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,345 \text{ В (из таблицы)}$$

Вводят численные значения величин

$$\phi_M = 0,345 + \frac{0,0592}{2} \lg 10^{-2} = 0,345 - 0,0592 = 0,2858 \text{ В}$$

Потенциал одного электрода относительно другого представляет собой разность потенциалов электродов, измеренных относительно стандартного водородного электрода. Потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода $\varphi_{\text{ХС}} = 0,201$ В (из таблицы). Электродвижущая сила элемента, составленного из медного и насыщенного хлорсеребряного электродов:

$$E = \varphi_M - \varphi_{\text{ХС}} = 0,2858 - 0,201 = 0,0848 \text{ В}$$

Ответ: $E = 0,0848$ В

В зависимости от типа электролитической ячейки электрохимические методы можно разделить на несколько групп:

1. Потенциометрия и потенциометрическое титрование (ячейки 1 типа).
2. Вольтамперометрия, полярография, кулонометрия, электрогравиметрия (ячейки 2 типа).
3. Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.

Полярография, кулонометрия, электрогравиметрия и др. методы основаны на использовании ячеек 2 типа. В основе этих методов лежат законы Фарадея для электролиза:

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} I \tau$$

где m – масса выделенного на электроде вещества, г

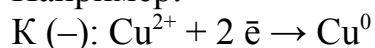
I – сила тока, А

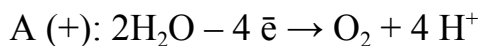
τ – время, сек.

F – постоянная Фарадея

Электрогравиметрический анализ основан на выделении из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока. Выделившийся при электролизе металл взвешивают и по его массе рассчитывают содержание вещества в растворе.

Например:





Кулонометрический анализ позволяет определять концентрацию вещества в растворе путем измерения количества электричества, необходимого для полного превращения вещества в ходе его электролитического восстановления (окисления). Легко поддающиеся измерению величины и относительная простота аппаратуры делают этот метод одним из удобных для применения в практике аналитических лабораторий.

Полярография основана на измерении силы тока, изменяющегося в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность. Обычно таким электродом являются капли ртути, вытекающие из капиллярного отверстия трубки.

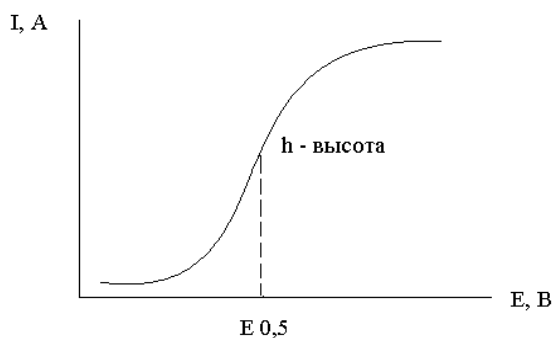


Рис 3. Полярографическая волна

$E_{0,5}$ – потенциал полуволны, он характеризует природу восстанавливаемых ионов и не зависит от концентрации. По величине $E_{0,5}$ можно определить присутствующий ион. По величине h – концентрацию.

$$\frac{C_x}{C} = \frac{h_x}{h}$$

где C_x и h_x – характеристики стандартного раствора.

Таким образом, полярография является одновременно методом и качественного и количественного анализа. Данный метод позволяет анализировать смесь катионов в растворе

I, A

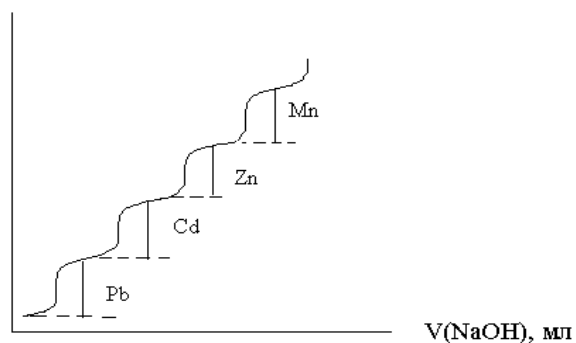


Рис 4. Полярограмма раствора, содержащего смесь катионов

Кондуктометрия основана на измерении электропроводности анализируемых металлов, изменяющейся в результате химических реакций. В основе метода лежит закон Ома: сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально площади их поверхности.

$$R = \rho \frac{d}{A}$$

где R – электрическое сопротивление, Ом

ρ – удельное сопротивление, Ом·см

d – расстояние между электродами, см

A – площадь поверхности, см²

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью* (Ом⁻¹):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Широко применяется кондуктометрическое титрование:

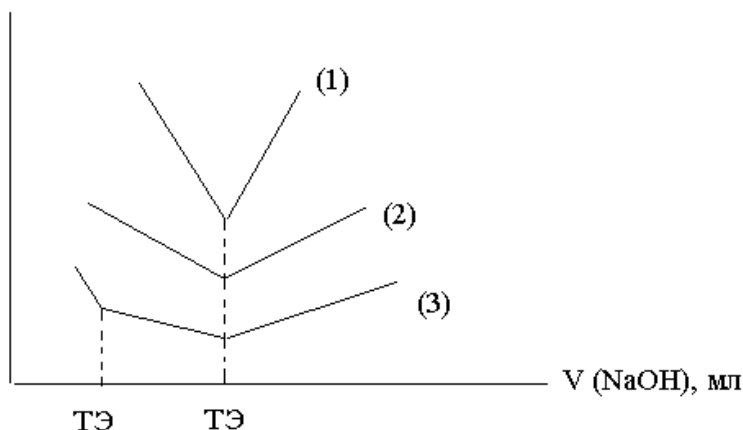
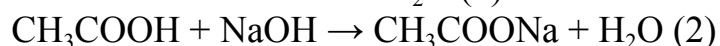
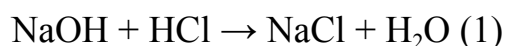


Рис. 5



смесь сильной и слабой кислот (3)

4 Хроматографические методы анализа

В 1903 г М.С. Цвет впервые изложил принципы хроматографии (греч. « хромо» - цвет, «графо» - пишу) и создал метод разделения пигментов зелёных растений.

Хроматографический метод позволяет разделять и анализировать сложные смеси. Разделение веществ происходит за счёт различной адсорбируемости компонентов смеси.

Хроматография – это динамический процесс, происходящий в системе из двух несмешивающихся фаз, одна из которых подвижная, другая неподвижная. Подвижной фазой может быть либо газ, либо жидкость, а неподвижной – твёрдое вещество или тонкая плёнка жидкости, адсорбированной на твёрдом теле.

Классификация хроматографических методов

1) *по агрегатному состоянию подвижной фазы*

- газовая хроматография (ГХ)

- жидкостная хроматография (ЖХ)

2) *по геометрии слоя неподвижной фазы*

- колоночная

- плоскостная (бывает бумажная и тонкослойная)

Хроматографический процесс можно представить так:



Колонка, заполненная
твёрдым сорбентом

Через неё протекает поток жидкости. Вещество X, растворенное в жидкости, перемещается вместе с нею, но в тоже время имеет тенденцию удерживаться на поверхности твёрдого сорбента за счёт адсорбции, ионного обмена и др. Каждая молекула X часть времени движется, а часть времени удерживается неподвижной фазой.

Возможность разделения двух растворенных веществ X и Y обусловлена различием их сродства к обеим фазам, т.е. одно из них большую часть времени находится в подвижной фазе, поэтому быстрее достигает конца колонки.

$$k' = \frac{n_s}{n_m},$$

где k' — коэффициент извлечения

$$\frac{n_s}{n_m}$$

— отношение количества молей вещества в неподвижной фазе к количеству молей вещества в подвижной фазе

Коэффициент извлечения, характеризует степень удерживания вещества.

Степень разделения двух веществ можно выразить через коэффициент разделения (α):

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1},$$

где k'_1 — коэффициент извлечения второго вещества,

k'_1 — коэффициент извлечения первого вещества.

Помещённый на выходе из колонки детектор регистрирует, а самописец фиксирует сигналы детектора.

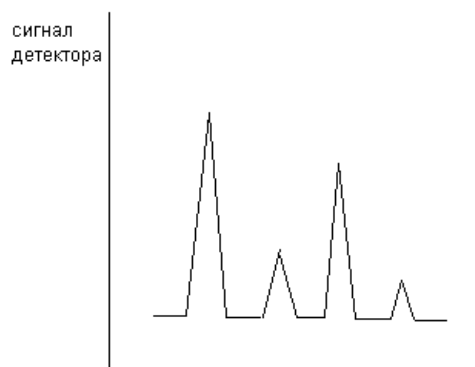
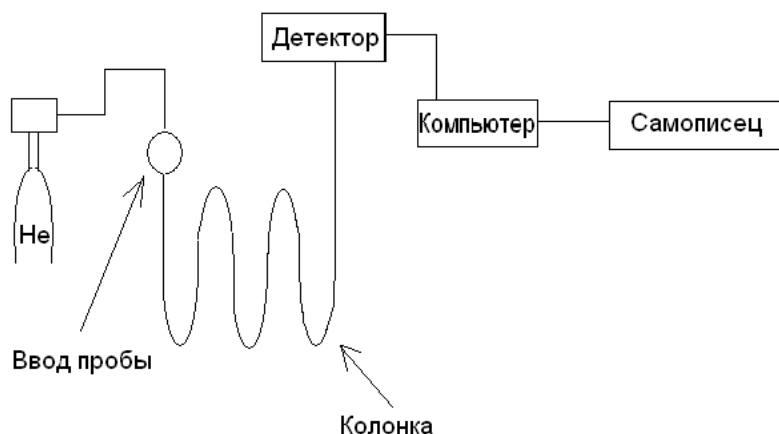


Рис. 10. Сигналы детектора.

На рис.10 приведена хроматограмма четырехкомпонентной смеси. Площадь каждого пика пропорциональна массовой доле компонента в смеси.

Схема газового хроматографа



5 Экстракция как метод разделения и концентрирования веществ

Одним из важных и распространенных методов концентрирования является экстракция. Метод отличается универсальностью: в настоящее время найдены способы экстракции почти всех элементов и большинства классов соединений. Он пригоден и для отделения микропримесей, и для отделения вещества-основы, дело лишь в правильном выборе экстракционной системы и условий процесса разделения. Экстракция обычно обеспечивает высокую эффективность концентрирования. Метод характеризуется быстротой и простотой осуществления. Он применяется в большинстве аналитических лабораторий, особенно, где работают с веществами высокой чистоты.

Экстракцией, как известно, называют процесс распределения растворенного вещества между двумя не смешивающимися жидкими фазами, а также метод выделения и разделения. Наиболее распространен случай, когда одной фазой является вода, второй – органический растворитель.

Способ экстракции применяется для двух целей:

1. для количественного извлечения одного из растворенных веществ – это исчерпывающая экстракция
2. для разделения двух растворенных веществ – это селективная экстракция

При экстракции обычно имеются две несмешивающиеся фазы и одно распределяемое вещество. Значит, при постоянных температуре и давлении система моновариантна. В условиях равновесия отношение концентраций распределяющегося вещества в обеих фазах (C_0 и C_w) есть величина постоянная. Эта величина называется константой распределения (P) или коэффициентом распределения.

$$P = C_0 / C_w \quad (15)$$

$$\rightleftharpoons X_w X_0$$

$$P = (a_x)_0 / (a_x)_w = [X]_0 / [X]_w,$$

где w, o – вода и органический растворитель

P равен отношению активностей компонента в обеих фазах (но используется и отношение концентраций, так как экстрагируются обычно не ионы, а молекулы). Если в системе происходит полимеризация, то коэффициент распределения будет зависеть от концентрации и расчет станет более сложным.

Закон распределения Нернста-Шилова справедлив, когда растворенное вещество находится в обеих фазах в одной и той же форме. В действительности вещество может диссоциировать и ассоциировать, сольватироваться и гидротироваться. Т.о., закон идеализирован, но многие экстракционные системы подчиняются этому закону. Вообще экстракционные системы весьма разнообразны. Правильный выбор системы в значительной степени определяет успех экстракционного разделения и

концентрирования. В данной работе использованы внутрикомплексные соединения. Это один из самых распространенных классов соединений, используемых в экстракционном концентрировании. Впервые элементы концентрировали именно в виде дитизонатов (внутрикомплексных соединений). Впоследствии, наряду с дитизонатом, нашли широкое применение купферонаты, дитиокарбаминаты, 8-оксинолин, оксимы и др.

Рассмотрим экстракцию X молей растворенного вещества ($V_{\text{воды}} - V_w$ мл и Органической фазы – V_0 мл).

Коэффициент распределения (P) равен

$$P = [X]_0 / [X]_w = (X - Y) * V_w / V_0 * Y,$$

где Y – число молей, оставшихся в водной фазе после одной экстракции

Неэкстрагированная доля составляет

$$Y / X = f = 1 / (1 + P * (V_0 / V_w)) = V_w / (V_w + P V_0)$$

f не зависит от начальной концентрации, поэтому при проведении n последовательностей

$$f_n = (1 + P V_0 / V_w)^{-n}$$

Расчет предельного количества растворенного вещества, оставшегося неэкстрагированным после n экстракций, стремится к бесконечности (был проведен Гриффиным).

Очевидно, что для конечного отношения V_0 / V_w предел $f_n = 0$. Но такая экстракция не представляет практического интереса, т.к. объем экстрагирующегося растворителя должен стремиться к бесконечности.

Для конечного V_0 , разделенного на n порций, уравнение имеет вид

$$f_n = (1 + P V_0 / n V_w)^{-n},$$

а при n , стремящимся к бесконечности,

$$f_{\infty} = e^{-V_0 P / V_w}$$

При бесконечно большом числе экстракций объем органической фазы стремится к 0. Практически разделение экстрагента больше, чем на 4-5 порций мало эффективно.

Основные термины экстракционного процесса

1. Коэффициент распределения (или константа распределения) – см. выше.
2. Фактор разделения (S) – отношение коэффициентов распределения двух разделяемых веществ, причем большего к меньшему.

$$S = D_1 / D_2$$

3. % экстракции (степень извлечения) (R) – процент вещества, экстрагированного при данных условиях от общего количества. С коэффициентом распределения % экстракции связан соотношением

$$R = 100D / (D + V_B / V_0), \text{ где } V_B \text{ и } V_0 - \text{равновесные объемы водной и органической фаз.}$$

4. Константа экстракции (K_{ext}) – константа равновесия гетерогенной реакции экстракции

↔ Например, для внутрикомплексных соединений, экстракция которых протекает по уравнению $M^{n+} + nHA_o \rightleftharpoons MAn_{(o)} + nH^+$

константа экстракции равна

$$K_{\text{ext}} = [MAn]_o * [H^+]^n / [M^{n+}] * [HA]^n_o$$

4. Экстракт – отделенная органическая фаза, содержащая извлеченное из другой фазы вещество.
5. Экстрагент – органический растворитель, который извлекает вещество из водной фазы.

6. Реэкстракция – процесс обратного извлечения экстрагированного вещества из экстракта в водную фазу.
7. Реэкстракт – отделенная водная фаза, содержащая извлеченное из экстракта вещество.
8. Кривые экстракции

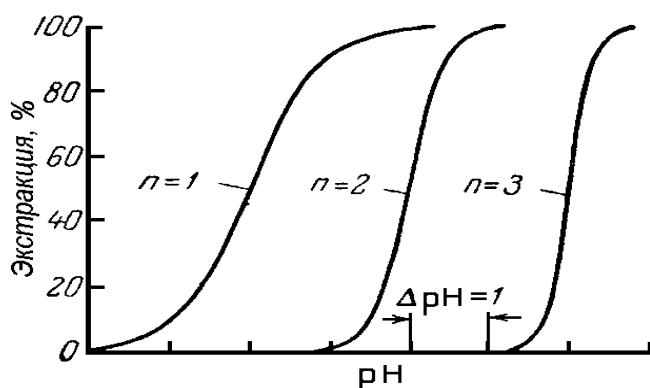


Рис.11. Кривые экстракции

Крутизна кривых тем больше, чем больше заряд иона металла. Значит, $\text{pH}_{1/2}$ зависит от константы устойчивости хелата и от избыточной концентрации реагента, но не от концентрации металла.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Дайте общую характеристику физико-химических методов анализа
- 2 Приведите классификацию спектральных (оптических) методов анализа
- 3 Запишите классификацию и сущность электрохимических методов анализа
- 4 Запишите основные хроматографические методы анализа и их сущность
- 5 Дайте характеристику экстракции как методу разделения и концентрирования веществ

Задание: ответить на контрольные вопросы

Для максимальной оценки задание нужно прислать до 15.00 ч. 17.05.2023г.

Выполненную работу необходимо сфотографировать и отправить на почтовый ящик voronkova20.88@gmail.com, Александра Александровна ([vk.com](https://vk.com/alexandra.voronkova)), добавляемся в [Блог преподавателя Воронковой А.А. \(vk.com\)](https://vk.com/anna.voronkova) -здесь будут размещены видео материалы –ОБЯЗАТЕЛЬНО ПОДПИСЫВАЕМ РАБОТУ НА ПОЛЯХ + в сообщении указываем дату/группу/ФИО

Рекомендуемая литература

1. Аналитическая химия: уч. для студ. учреждений СПО / [Ю.М.Глубоков, В.А. Головачева, Ю.А.Ефимова и др.]: под ред. А.А.Ищенко. – 12-е изд., стер.- М. : Издательский центр «Академия», 2017. – 464с.
2. Бабаевская Г.П. и соавторы. Сборник задач по количественному анализу. Минск, 1973.
3. Валова (Копылова), В. Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практикум / Валова В. Д. (Копылова), Е. И. Паршина. — 2-е изд. — Москва : Дашков и К, 2020. — 199 с.

4. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа (2 кн.). М.: Высшая школа. 1996.
5. Я.И. Коренлеан, Р.П. Лисицкая. Практикум по аналитической химии. Воронежская государственная технологическая академия. Воронеж, 2002.
6. Хаханина, Т. И. Аналитическая химия: учебник и практикум.-4-е изд., перераб. и доп.- М.: Юрайт, 2017.- 394 с.-