

Лабораторна робота № 3

Порівняння ефективності екстракції та озолення матриці під час пробопідготовки вугільної сажі для визначення вмісту галію

Вміст галію у кам'яному вугіллі знаходиться в межах 0,001–0,01 %. Під час газифікації чи спалювання кам'яного вугілля галій, як і супутні елементи (наприклад, германій) концентрується в сажі та легких часточках золи. Відповідно, вугільна сажа може містити ~ 0,1–1 % Ga_2O_3 . Зважаючи на низькі вмісти галію в аналізованому об'єкті та на складну матрицю, зрозуміло, що для виконання поставленого завдання для більшості відомих фізичних та фізико-хімічних методів аналізу необхідне попереднє розділення та концентрування аналіту.

Мета роботи: порівняти ефективність пробопідготовки об'єкта з руйнуванням (озолення) та без руйнування (екстракція) матриці на прикладі вугільної сажі.

Завдання роботи:

- 1) визначити вміст галію в сажі кам'яного вугілля після пробопідготовки різними способами;
- 2) встановити, який із запропонованих способів пробопідготовки найефективніший;
- 3) пояснити причини можливих відхилень результатів визначення у витяжках, одержаних різними способами.

Апаратура і матеріали:

Гідрофталатний буферний розчин 0,1 М.
0,1 % розчин 8-оксихіноліну в 0,04 М CH_3COOH .
0,1 М розчин тіосечовини.
5 % розчин аскорбінової кислоти.
5 % розчин гідроксиламін гідрохлориду.
Тетрахлорметан чи хлороформ.
Концентровані кислоти H_2SO_4 , HCl .
Ділильна лійка на 50–100 мл.
Флуориметр чи фотоколориметр.

Хід виконання роботи

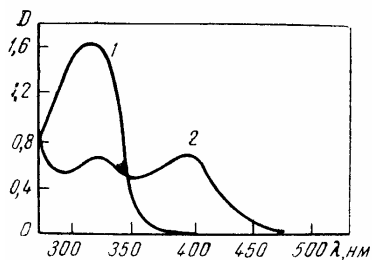
Методика мокро́го озолення сажі. Наважку вугільної сажі вносять в однакову за об'ємом кількість концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають на піщаній бані до повного окиснення вугільної сажі (відсутність чорної каламуті). Після цього розчин охолоджують, розводять чотирикратним надлишком 2 М НСІ і нагрівають для видалення Ge(IV) впродовж 30 хв. Далі розчин кількісно переносять у мірну колбу, місткістю 50 мл і проводять визначення галію методом піпетування з використанням способу добавки, відповідно до описаних нижче методик. У випадку утворення осаду SiO₂ його попередньо фільтрують через фільтр середньої щільності.

Методика сухо́го озолення сажі. Наважку вугільної сажі в порцеляновому тиглі поміщають у муфельну піч і поступово нагрівають до 450 °С та продовжують озолувати за доступу повітря до повного окиснення сажі. Після цього в охолоджений тигель вносять 2 г калій піросульфату і нагрівають до одержання прозорого плаву. Плав розчиняють у 6 М хлоридній кислоті і кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50,0 мл, доводять до позначки дистильованою водою і проводять визначення галію методом піпетування з використанням способу добавки, відповідно до описаних нижче методик [13].

Методика одержання витяжки без руйнування матриці. Наважку вугільної сажі кип'ятять з 20–50-кратним (по об'єму) надлишком 6 М хлоридної кислоти впродовж 30 хв, після чого розчин відфільтровують через щільний фільтр (синя стрічка). Після одержання витяжки проводять екстракційно-фотометричне (екстракційно-флуориметричне) визначення галію (III) за описаними нижче методиками.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Ga (III). Поглинання комплексів Ga(III) з 8-оксихіноліном є максимальним у середовищі CCl₄ (рис. 2.17). Екстракцію проводять з гідрофталатного буферного розчину за рН 3,5–3,6 (цей буфер усуває вплив алюмінію). Молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює $1,1 \times 10^4$.

Рис. 2.17. Електронні спектри поглинання
8-оксихіноліну (1) та
8-оксихіноліату Ga(III) (2) [14]



Аліквоту витяжки, об'ємом 10–20 мл, що містить ≤ 40 мкг галію, переносять у хімічну склянку ємністю 100 мл. Потім вносять по 5 мл 0,1 М розчину тіосечовини (маскування Cu (II)), 5 % розчину аскорбінової кислоти (маскування Fe (III)) та 5 % розчину $\text{NH}_2\text{OH}\times\text{HCl}$ (маскування V (V)). Після цього вносять 10 мл гідрофталатного буферного розчину, 1,0 мл 0,1 % розчину 8-оксихіноліну в 0,04 М CH_3COOH та нейтралізують розчин до рН 3,5. Одержаний розчин переносять у ділільну лійку та екстрагують Ga(III) 2-ма порціями CCl_4 по 10 мл. Екстракт переносять у мірну колбу місткістю 25,0 мл, доводять до позначки чистим екстрагентом та висушують додаванням Na_2SO_4 (0,2 г). Визначення проводять способом добавок чи градуувального графіка. Екстракти фотометрують за $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм навпроти екстракту 8-оксихіноліну [14].

Методика екстракційно-флуориметричного визначення Ga (III). У хімічну склянку місткістю 40–50 мл вносять аліквоту витяжки об'ємом 5–10 мл, що містить 0,1–1,0 мкг Ga (III). Додають 0,5 г $\text{NH}_2\text{OH}\times\text{HCl}$ (для відновлення Fe (III)), 10 % розчин CH_3COONa до появи бурого забарвлення та залишають на 10 хв. Після цього розчин повинен знебарвитись. Далі з допомогою 1 М HCl встановлюють рН 3,0, додають 1,0 мл 0,1 % розчину 8-оксихіноліну в 0,04 М CH_3COOH , встановлюють рН 2,6 та переносять розчин у ділільну лійку. Екстракцію проводять 5 мл хлороформу. Одержаний екстракт висушують безводним Na_2SO_4 (0,1–0,2 г).

Для приготування розчину 8-оксихіноліну нагрівають 0,1 г препарату з 1 мл 4 М CH_3COOH до повного розчинення та розводять дистиллятом до 100 мл. Визначення проводять способом добавок чи

градувального графіка. Хлороформовому екстракту 8-оксихіноліату Ga (III) характерна жовта флуоресценція в ближній УФ-ділянці. Практично всі комплекси іонів супутніх металів не флуоресціюють, і лише для In (III) та Sc (III) притаманна слабка флуоресценція (за співмірних із Ga (III) концентрацій сигнал, відповідно, буде в 500 та 40000 разів слабшим). Флуоресценцію 8-оксихіноліату Al (III) не можливо помітити до його вмісту в екстракті 30 мг [14].

Запитання до захисту лабораторної роботи

1. Вкажіть аналітичні методи, для яких не виникатиме потреба застосування методів розділення та концентрування під час виконання описаного в лабораторній роботі аналізу. Схематично опишіть послідовність проведення визначення такими методами.
2. Поясніть принцип дії кожного маскувального реагенту, використаного в екстракційно-фотометричній методиці. Наведіть відповідні рівняння реакцій. Поясніть причини співекстракції заважаючих іонів металів (Al (III), Fe (III), Cu (II), La (III), Sc (III), V (III)).
3. Дайте характеристику різновиду екстракційного концентрування, використаного в лабораторній роботі.
4. Які можливі механізми впливу макрокомпонента, що не екстрагується, на екстракцію мікрокомпонента. Поясніть вплив KCl на екстракцію Ga(8-Ох)₃ (див. лк. 3).
5. Обмінні ряди комплексних сполук елементів та їхнє використання у практиці екстракційного розділення. Наведіть приклади таких визначень.
6. Як може проявлятися вплив макрокомпонента, що екстрагується, на екстракцію мікрокомпонента?
7. Співекстракція макрокомпонента, її позитивний та негативний впливи на правильність визначення. Механізм співекстракції хелатів та іонних асоціатів. Чинники, що впливають на співекстракцію, та способи її усунення.

8. Особливості використання трифазних систем та розплавів екстрагентів у періодичній екстракції, переваги та недоліки способів. Наведіть відповідні приклади.
9. Запишіть вирази коефіцієнта розподілу, константи розподілу та константи екстракції для системи Ga(III)–8-ОxH у середовищі HCl.
10. Виведіть рівняння для розрахунку числа екстракцій, необхідного для досягнення заданого ступеня вилучення.
11. Для деякої кислоти HA константа розподілу між рівними об'ємами води та органічного розчинника рівна 100. За якого рН кислота екстрагуватиметься наполовину ($K_{a,HA}^T = 1 \cdot 10^{-5}$)? Відповідь: рН = 7,00.
12. У досліджуваному об'єкті концентрації купруму та магнію однакові, а ступені вилучення 8-оксихінолілатів хлороформом, відповідно, рівні 97 % та 23 %. Розрахуйте коефіцієнт розділення купруму та магнію внаслідок екстракції хлороформовим розчином 8-оксихіноліну. Відповідь: $\chi = 108$.
13. Константа екстракції кобальту 1-нітросо-2-нафтолом (HL) рівна $1,0 \cdot 10^{-15}$. Концентрація кобальту у водній фазі становить $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрація 1-нітросо-2-нафтолу в хлороформі рівна 0,1 моль/л. Об'єми водної та органічної фаз однакові. Розрахуйте рН середовища, за якого половина кобальту знаходитиметься у хлороформі. Відповідь: рН = 8,5.
14. Для нефелометричного визначення вмісту сірки в кам'яному вугіллі як стандарт використовували розчин 0,0100 М сульфатної кислоти. Робочий розчин сульфату приготували розведенням 2,50 мл стандартного розчину в колбі місткістю 1000,0 мл. Для побудови градуувального графіка в колби місткістю 100,0 мл внесли такі аліквоти робочого розчину сульфату: 2,0 мл; 4,0 мл; 8,0 мл; 12,0 мл; 15,0 мл; 20,0 мл та додали всі необхідні реагенти для утворення суспензії BaSO₄. Вимірюючи світлопоглинання одержаних розчинів одержали такі результати: 0,210; 0,330; 0,420; 0,600; 0,800; 0,920. Наважку кам'яного вугілля масою m (г) озолули методом "сухої" мінералізації, розчинили в кислоті та кількісно перенесли в мірну колбу місткістю V_1 (мл). Після цього в колбу місткістю 100,0 мл внесли V_2 (мл) приготованого розчину та всі необхідні реагенти для одержання суспензії BaSO₄. Світлопоглинання одержаного розчину дорівнювало A_x . Визначте масову частку (%) сірки у кам'яному вугіллі та опишіть

рівняннями хімічних перетворень пробопідготовку аналізованого об'єкта. Запропонуйте способи мінералізації вугілля для визначення вмісту сірки. Дайте характеристику методу аналізу, який покладено в основу визначення. Запропонуйте інші методи аналізу, які можна застосувати для вирішення поставленого завдання.

№ з/п	m , г	V_1 , мл	V_2 , мл	A_x	Відповідь, %
1	1,5089	100	10	0,35	0,0028
2	1,1205	200	10	0,47	0,0118
3	2,1136	250	25	0,43	0,0027
4	2,5178	220	10	0,28	0,0025
5	4,2055	500	10	0,55	0,0098
6	1,2165	100	5	0,62	0,0158
7	2,3401	200	5	0,36	0,0076
8	2,6742	220	25	0,43	0,0019
9	3,5511	250	10	0,72	0,0082
10	5,0085	500	25	0,66	0,0042

15. Розрахуйте найменший коефіцієнт розподілу деякої речовини для кількісного (99 %) її вилучення з 50,0 мл водного розчину двома порціями по 25,0 мл. Відповідь: $D = 18$.