

Metode de pretratare în analiza chimică.

Mascarea, separarea, concentrarea

Proprietățile fizice și chimice ale substanțelor pe care se bazează metodele analitice sunt rareori specifice, dimpotrivă, mai multe substanțe au aceleași proprietăți.

Prin urmare, pentru efectuarea analizei este necesar de eliminat influența substanțelor care interferează.

Pentru a elimina efectul substanțelor care interferează cu determinarea analitică, sunt cunoscute două grupe de metode:

- *mascare*;
- *separare și concentrare*.

1. Mascarea

Mascarea este inhibarea sau suprimarea completă a unei reacții chimice în prezența substanțelor care îi pot schimba direcția sau viteza. La mascare, speciile care interferează sunt transformate într-o formă, care nu mai are efect de interferență. În acest caz, componentele care interferează rămân în soluție analizată.

Există două tipuri de mascare - **termodinamică** (la echilibru) și **cinetică** (fără echilibru).

- La mascarea termodinamică, se creează condiții în care constanta de reacție condițională scade într-o asemenea măsură încât reacția este nesemnificativă.

Concentrația componentei mascate devine insuficientă pentru a modifica substanțial semnalul analitic al speciei analizate.

▪ Mascarea cinetică se bazează pe creșterea diferenței vitezele reacțiilor a speciei mascate și a speciei de analizat (analitului) cu același reactiv.

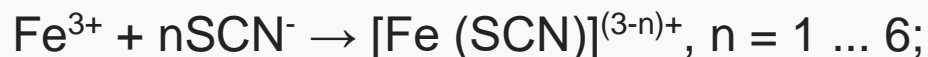
Acțiunea reagenților de mascare

1. Reagenții de mascare formează compuși mai stabili cu substanțele care interferează decât cu cele care se determină.

De exemplu, la determinarea ionilor Co^{2+} cu reacția



Interferă ionii Fe^{3+} :



care formează complex de culoare roșie.

Reagent de mascare – ionii F^- :

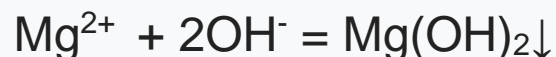


2. Previne formarea hidroxizilor puțin solubili. De exemplu, în prezența acidului tartric, hidroxidul de Fe (III) nu precipită la interacțiunea cu amoniac până la pH 9-10.

3. Schimbă starea de oxidare a ionului interferent. De exemplu, efectul de interferență al ionilor Cr(III) la determinarea titrimetrică a aluminiului și fierului cu Trilon B este eliminat prin oxidarea acestuia la Cr(VI).

4. Reagenți care precipită speciile jenante și precipitatul nu trebuie de separat. Exemplu:

precipitarea ionilor de magneziu la determinarea conținutului calciului cu metoda trilonometrică:



Ionii de Ca^{2+} la pH-ul 12 rămân în soluție deoarece hidroxidul de calciu are o solubilitate relativ mare, pe când hidroxidul de magneziu are solubilitate mult mai mică, ceea ce asigură precipitarea cantitativă a ionilor de magneziu.

5. Reagenți de mascare care formează compuși coordinativi: liganzi organici, oxoacizi (tartric, citric, malonic, salicilic), polifosfații care formează chelați cu ciclu de 6 atomi, poliamine, glicerol, tiouree, liganzi anorganici Cl^- , CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 etc.

Avantajele mascării vizavi de separare este la efectuarea operației de mascare că nu se formează o fază nouă și nu este necesar de separat fazele;

Dezavantajul mascării – nu totdeauna este eficientă, în special pentru amestecurile cu mai multe componente și creșterea tăriei ionice a soluțiilor, supuse pretratării cu operații de mascare

2. Separarea și concentrarea

Separarea și concentrarea se efectuează dacă:

- eșantionul conține componente care interferează determinarea speciei de analizat;
- concentrația analitului este sub limita de detecție a metodei;
- componente de determinat sunt distribuite în mod neuniform în probă

Separarea este procesul de distribuire a componentelor sistemului analizat între două faze, care sunt apoi separate între ele.

Procesul de concentrare are mult comun cu procesul de separare în tehnica de execuție și sub aspect teoretic.

Concentrarea este o operație (proces), în urma căreia crește raportul dintre concentrațiile sau cantitățile de micro și macro component.

Diferență:

- La separare, concentrațiile componentelor pot fi apropiate sau pot diferi foarte mult;
- La concentrare, concentrațiile componentelor diferă brusc;
- În timpul concentrării, micro cantitatea de substanță:
 - a) este colectată într-un volum sau masă mai mică dar raportul concentrațiilor sau cantităților micro și macro componentelor după concentrare este ca până la concentrare. Astfel de concentrare este **concentrare absolută** (evaporarea matricei în analiza apei).
 - b) raportul concentrațiilor sau cantităților micro și macro componentelor crește – **concentrare relativă**.

La efectuarea concentrării relative, matricea care complica analiza, este înlocuită cu alta - organică sau anorganică.

La efectuarea separării și concentrării componentei sistemului analizat se distribuie între două faze, cum ar fi: *lichid-lichid*, *lichid-gaz*, *lichid-solid*, *solid-gaz*.

Pentru a transforma un sistem omogen în două faze:

- se efectuează o operație auxiliară (precipitarea, cristalizarea, distilarea etc.)
- se introduce o fază auxiliară – lichid, solid, gaz (cromatografie, extracție, sorbția)

Deci, majoritatea metodelor de separare se bazează pe distribuția speciei de analizat (solutului) între două faze.

Fie speciile A și B sunt componentii probei de analizat. La separarea componentelor A și B se distribuie între cele două faze 1 și 2:



Indiferent de mărimea constantei de echilibru a procesului de distribuție a componentelor între cele două faze este evident că nu este posibilă o separare absolută.

Eficiența separare poate fi exprimă prin următoarele caracteristici:

1. Coeficientul de distribuție D :

$$D_A = \frac{C_{(A)2}}{C_{(A)1}}; \quad D_B = \frac{C_{(B)2}}{C_{(B)1}}$$

unde $C(X)_1$ și $C(X)_2$ sunt concentrațiile speciilor respective în fazele 1 și 2.

2. *Gradul de extracție a substanței A din faza 1:*

$$R_{(A)}, \% = \frac{v_{(A)2}}{v_{(A)2} + v_{(A)1}} \cdot 100\%.$$

unde: $v_{(A)2}$ și $v_{(A)1}$ sunt cantitățile de specie A în fazele 2 și 1 respective

$v_{(A)2} + v_{(A)1}$ este cantitatea totală de specie A.

Recuperarea speciei A se consideră cantitativă dacă $R_{(A)} \geq 99,9\%$, iar $R_{(B)} \leq 0,1\%$.

3. Coeficient de distribuție (partiție) $\alpha_{A/B}$ care reprezintă raportul coeficienților de distribuție a speciilor A și B:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_{(A)}}{D_{(B)}}$$

Separarea este eficientă dacă $\alpha_{A/B} \rightarrow \infty$, iar produsul $D_A \cdot D_B \rightarrow 1$. Pentru a demonstra dependența eficienței separării examinăm variante posibile pentru valoarea $\alpha_{A/B} = 10^4$.

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^{-1}	10^{-5}	9,1	0,001
10^2	10^{-2}	99,0	0,99 (sep. eficientă)
10^5	10	100	90,9

Metodele principale de separare

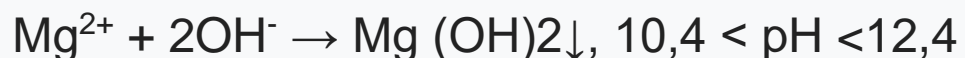
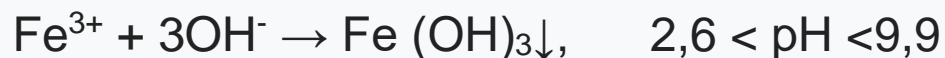
1. Precipitarea și coprecipitarea;
2. Extracția;
3. Metode cromatografice;
4. Metode electrochimice;
5. Metode de evaporare;
6. Metode cinetice.

1. Precipitarea

- Separarea se bazează pe diferența solubilității (P.S.) a speciei determinate și celor care prezintă interferențe;

- Precipitarea se folosește de regulă pentru separarea substanțelor anorganice
- Sunt folosiți reagenții de precipitare organici sau anorganici care manifestă selectivitatea necesară pentru a atinge scopul operației;
- Metodele adesea sunt combinate cu metode de determinare cantitativă semnalul analitic al cărora este masa (gravimetria).

Exemplu. Separarea Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} sub formă de hidroxizi în funcție de pH-ul soluției:

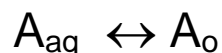


În timpul separării matricea, în care de regula rămân micro componentii deoarece nu formează precipitate, este separată de precipitat realizând astfel separarea speciilor care au format precipitate de speciile rămase în matrice.

- Micro componentii pot fi separați prin *coprecipitare* pe suprafața colectorilor, substanțe proveniență anorganică sau organică puțin solubile. Colectorii organici sunt deseori dizolvați în solvenți organici sau arși pentru a separa micro componentii dacă aceștia nu se dizolvă sau nu se descompun la încălzire.

2. Extracția

Extracție reprezintă o metodă de separare și concentrare bazată pe procesul fizico-chimic de distribuție a unei substanțe între două faze imiscibile, mai des - apoasă și organică:



Uneori a doua fază poate fi o topire (naftalină). Constanta de echilibru a acestui proces se numește constanta de distribuție:

$$K_{D(A)} = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}; \text{ (diferență: } D_{(A)} = \frac{C_{(A)o}}{C_{(A)aq}}.$$

În practică, la soluția apoasă a speciilor *A* și *B* (*faza apoasă*) se adaugă un compus organic sau anorganic (extragent) dizolvat într-un solvent organic (*faza organică*) imiscibil cu apa. Amestecul se agită. Specia *A* formează cu extragentul un compus bine solubil în faza organică și insolubil în apă. În rezultat specia *A* trece în faza organică: $(A + B)_{aq} + \text{extragent} \rightarrow A_o$.

Specia *B* nu reacționează cu extragentul, și nefiind solubilă în faza organică rămâne în faza apoasă. Faza organică în care se conține specia *A*, separată de faza apoasă, se numește **extract**.

Extragenți: eteri, cetone, compuși organici care conțin atomi donori de electroni (N, S, O, P) și formează compuși coordinativi cu un șir larg de metale. Ca faze organice se folosesc solvenți organice care au densitatea semnificativ mai mare sau mai mică decât densitatea apei, sunt imiscibili cu apa, au toxicitate scăzută. În practică pe scară largă sunt utilizați CCl_4 ($\rho = 1,59$), $CHCl_3$ ($\rho = 1,49$), benzen ($\rho = 0,88$), toluen (0,871), hexan (0,66). În unele cazuri se folosesc așa numiții diluanți care au rolul de a îmbunătăți caracteristicile fazelor organice.

În condiții de laborator extracția se realizează prin trecerea soluției apoase și fazei organice, care conține extragentul dizolvat, într-o pâlnie de separare. Amestecul se agită intens timp de 3 – 5 min, apoi, după despărțirea fazelor acestea se separă prin scurgerea din pâlnie a fazei din stratul inferior. Procesul poate fi repetat folosind porțiuni de fază organică și



extragent noi. Aceasta este o **extracție periodică**

În condiții industriale, se realizează o mișcare relativă continuă a celor două faze, faza apoasă rămâne de regulă staționară - *extracție continuă* sau faza superioară, de obicei organică este deplasată printr-o serie de tuburi de extracție cu porții proaspete ale fazei apoase - *extracție în contracurent*.

Extracția este utilizată pe scară largă pentru a separa amestecuri de elemente, de substanțe. Separarea este posibilă și atunci când se utilizează un extragent de grup, dacă se variază pH-ul, concentrațiile componentelor sistemului extractant. Metoda de extracție este simplă, rapidă, versatilă – pentru orice substanță poate fi selectat un extragent.

Determinările cantitative pot fi realizate direct în extract- spectrofotometrie, voltametrie de stripping

3. Metode electrochimice

Depunerea electrochimică a unei substanțe pe un electrod solid în stare elementară sau sub forma unei substanțe compuse.

Material din care este confecționat electrod - grafit, carbon sticlos, metalele Pt, Ag, Cu, W, Pt și Ir, Hg.

Pentru separare, se utilizează diferența potențialelor de electroreducere a elementelor.

Poate fi efectuate separări a unui grup de componente, dar și separări selective – a unui singur component.

Exemplu. La potențialul 0.005 - 0.04 V pe electrodul de grafit pot fi izolate în starea elementară Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, sub formă de oxizi - Co, Cr, Fe, Mn.

Pentru determinare, utilizați metoda în formă „pură - electrogravimetrie sau combinate cu spectroscopia atomică de absorbție, voltametrie cu stripping etc.

Cimentarea (electroliză internă) este reducerea microcomponentilor pe metale cu potențial suficient de negativ (aluminiu, zinc, magneziu) sau pe amalgame de metale suficient de electronegative. În timpul cimentării, se produc două procese simultan: catodic (reducerea componentilor) și anod (dizolvarea metalului de cimentare). De exemplu, izolarea microelementelor din apă pe metale cimentare (Al, Mg, Zn) care au cu spectre de emisie simple, de aceea, determinarea emisiilor atomice ulterioare ale oligoelementelor direct în concentrat se realizează cu ușurință

Electroforeză - bazată pe diferența de viteză a mișcării particulelor cu sarcină electrică, formă și dimensiuni diferite într-un câmp electric. Viteza de deplasare se redă cu formula:

$$v = \frac{z \cdot H}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

unde: z – sarcină speciei, r - raza particulelor, H - rezistența câmpului, η - vâscozitate medie a soluției.

Distingem electroforeză frontală (simplă), când se face separarea într-un tub cu o soluție de electrolit și zona (pe un purtător) - separarea are loc într-un mediu de stabilizare, care ține particulele la locul lor după ce câmpul este oprit. Viteza particulelor este afectată de compoziția și pH-ul soluției. Domeniul principal de aplicare - analiza biochimică, separarea proteinelor, acizilor nucleici, enzimelor, alcaloizilor.

4. Metode de evaporare

Au la bază volatilități diferite a substanțelor. La încălzire, o substanță trece de la o fază lichidă la una gazoasă, apoi, la răcire se condensează, formând din nou o fază lichidă, uneori solidă.

Distilarea:

La *distilare simplă* separarea se datorează diferenței de punct de fierbere. Dacă punctele de fierbere sunt apropiate, procesul se desfășoară în mai multe etape, adică se produce rectificarea. Vaporii și condensatul se deplasează într-un flux de contracurent în coloană, astfel vaporii se îmbogățesc succesiv cu componente volatile ale amestecului. Uneori, procesul se desfășoară la presiune redusă (dacă substanțele sunt instabile termic).

Sublimare constă în trecerea unei substanțe de la o stare de agregare la alta solid-gaz-solid (S-G-S). Este utilizată dacă componentii care trebuie separați sunt greu de topit sau dificil de dizolvat. Gama de substanțe, care pot fi sublimare este mica.

Evaporarea simplă este utilizată pentru a elimina substanțele care sunt sub formă de compuși volatili gata. Exemplu. Distilarea matricei în analiza halogenurilor volatile AsCl_3 , PCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , etc; Evaporarea (distilarea) matricei la purificarea solvenților organici. Urmele de impurități sunt evaporate (distilate) mai rar, deoarece sunt posibile pierderi.

Sublimarea cu transformare chimică preliminară, adică transformarea unei substanțe într-o stare volatilă datorită unei reacții chimice. Aceasta este o metodă de ardere a probelor organice (mineralizare uscată și umedă, cenușă), folosită în analiza organică elementară. Frație volatilă (CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , N_2 etc.) sunt capturate de un absorbant și analizat printr-o metodă adecvată.

5. Alte metode de separare

Cristalizarea dirijată este cristalizarea direcționată (într-o direcție dată); topirea zonală (deplasarea unei zone lichide într-un solid în anumit sens). În primul caz, există o interfață între solid și lichid – interfața de cristalizare. Deplasându-se într-o anumită direcție, componentele amestecului sunt redistribuite între fazele lichid și solid. În topirea zonală există două limite: interfața de cristalizare și interfața de topire. O parte a materialului se topește, când zona de topire

a solidului se mișcă, micro componentele sunt redistribuite între fazele lichidă și solidă. Metoda este combinată cu spectroscopia atomică de emisie. Poate fi utilizat ca metodă de purificare.

Metodele de difuzie sunt utilizate pentru a separa substanțele în stare gazoasă și lichidă. Când un amestec de gaze curge prin corpuri poroase sub acțiunea unui gradient de presiune, concentrație, temperatură, particulele cu mase moleculare diferite sunt separate. Cantitatea de mișcare este mai mare pentru moleculele grele. Odată cu creșterea temperaturii, vitezele mișcare a moleculelor grele și ușoare crește în continuare, moleculele grele se deplasează într-o regiune de temperatură scăzută, își păstrează direcția și viteza de mișcare mai mult timp.

▫ *Filtrare* poate fi utilizată pentru a izola, de exemplu, particule foarte mici din aerosoli și soluții coloidale. *Ultra filtrarea, gel-filtrarea* permite separarea moleculelor după dimensiunea lor. În calitate de filtru se folosește hârtie specială, grafit, fibră sau pulbere de sticlă, cuarț, materiale sintetice. Filtrul poate fi ars și determinarea poate fi efectuată, de exemplu, prin metoda centralei spectrală de emisie atomică.

Sedimentarea este separarea speciilor sub acțiunea gravitației, când particulele cu dimensiuni mari se sedimentează. Este nevoie de accelerații mai mari pentru a precipita particulele mobile de dimensiuni mici - aceasta este ultra centrifugarea. Metodele sunt utilizate pentru a separa suspensiile și soluțiile coloidale.

Dializa se bazează pe diferența de viteză de trecere a diferitor particule printr-o membrană semi-permeabilă. Sunt utilizate membrane naturale (celofan, prelată) și polimeri. La separarea ionilor se folosește electro-dializa. Metoda permite de a separa ioni și molecule, amestecuri de ioni, de a obține acizi și baze din sărurile lor, desalinizarea ecologică și economică a apelor sărate, de a obține apă ultra pură pentru microelectronică, sterilizează soluții de bacterii și viruși și de a

separa izotopi.

6. Metode de sorbție și cromatografice

Metodele de sorbție include procesul de adsorbție a gazelor, vaporilor și solutului de către *absorbantii solizi sau lichizi* (sorbentii). Distingere procesele de adsorbție - concentrarea unei substanțe pe suprafața sorbentului și absorbție - distribuția substanțelor între două faze imiscibile (solvent și faza lichidă pe sorbent). Condensare capilară - formarea unei faze lichide în porii și capilarele unui sorbent solid la absorbția vaporilor de substanță. De obicei se observă mecanisme mixte. Ca sorbenți servesc silice, oxid de aluminiu, zeolite, cărbune activat, rășini sintetice cu schimb de ioni și chelatori, silice convenționale și modificate chimic, celuloză, sorbenți anorganici etc.

Sorbția este utilizată pentru separarea și concentrarea substanțelor. Poate fi mixată cu orice metode de determinare. Determinarea poate fi realizată atât în faza solidă (metode spectroscopice) cât și în faza lichidă. Metoda este ușor de automatizat. Procesul de sorbție poate fi efectuat în condiții statice și dinamice. Metoda dinamică este baza metodelor de separare cromatografică.