ODSTRANJEVANJE MOTENJ (INTERFERENC)
v analizni kemiji

- MASKIRANJE
- SEPARIRANJE (LOČEVANJE)

MASKIRANJE

MASKIRNI REAGENT NE SME VPLIVATI NA LASTNOSTI ANALITA

Primer:

- F^- lahko uporabimo kot maskirni reagent pri jodometričnem določevanju Cu v rudah
- F^- preprečuje reakcijo Fe(III) z jodidnim ionom (Nastanek stabilnih kompleksov)

SEPARIRANJA V ANALIZNI KEMIJI

Agregatno stanje	Oblika snovi, ki jo ločujemo	TEHNIKA
TRDNO	Delci	Ločitev pod mikroskopom
		Sejanje
		Magnetno separiranje
		Flotacija
	Komponente	Selektivno raztapljanje
		Sublimacija
	Plini	Plinska ekstrakcija (kovine)
RAZTOPINE	Delci	Filtriranje
		Centrifugiranje
		Flotacija
	Topljenec	Obarjanje
		Elektrodepozicija
		Adsorpcija
		Ionska izmenjava
		Dializa
		Elektroforeza
		Volatilizacija
		Zmrzovanje
		Ultrafiltracija
		Ultracentrifugiranje
PLINI	Delci	Filtriranje
		Impaktorji
		Sedimentacija
		Centrifugiranje
	Komponenete	Absorpcija
		Adsorpcija
		Selekt. prepustnost
		Kondenziranje

LOČEVANJE / SEPARIRANJE

PORAZDELITEV KOMPONENT MED DVEMA FAZAMA

TEKOČE-TEKOČE
DISTRIBUCIJSKO (PORAZDELITVENO) RAZMERJE

TRDNO-TEKOČE/ TEKOČE TRDNO
Topnostni produkt
Elektrokemnijski potenciali
Porazdelitev

SEPARIRANJE:

ENOSTOPNEJSKO

VEČSTOPENJSKO

KONTINUIRNO

Primer:
Enostopenjsko ločevanje

Ločitev Cl^- od nekaterih anionov (NO_3^-, ClO_4^-) z obarjanjem (Ag^+)

OBARJANJE

Razlika v topnosti med analitom in ostalimi komponentami

- **Vpliv koncentracije H_3O^+ (pH)**

- **Hidroksidi**
- **Hidratizirani oksidi**

- **Koncentrirane kisline**
- **Pufrni sistemi**
- **Alkalne raztopine**

Ločevanje z obarjanjem

REAGENT	OBORINA	RAZTOPINA
HNO_3 (konc)	Oksidi W(VI), Ta(V), Nb(V), Sn(IV), Sb(VI)	Večina kovin
NH_3/NH_4Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Alakalije, Z.alkalije, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
$HOAc/NH_4OAc$	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Dvovalentni ioni
$NaOH/Na_2O_2$	Fe(III), redke zemlje, Dvovalentni ioni	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

LOČEVANJE Z OBARJANJEM

PROBLEMI:

- **Prenasičenje**
- **Nastanek koloidov**
- **Izgube (adsorpcija, filtriranje…)**

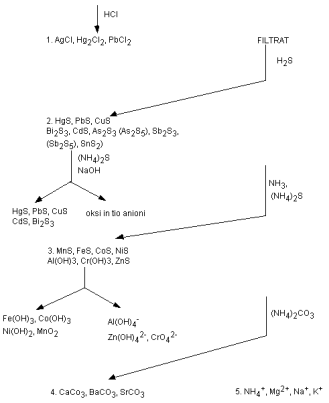
REŠITEV:

- **Uporaba kolektorjev**
- **npr. $Fe(OH)_3$**

Sulfidne separacije

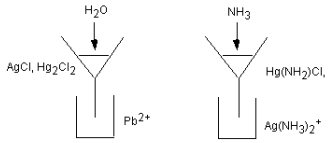
Formula sulfida	K_{sp}	Barva sulfida
Ag_2S	1.10^{-50}	črna
PbS	4.10^{-26}	Črna
Hg_2S	1.10^{-45}	Črna
HgS	1.10^{-50}	Črna
CuS	1.10^{-36}	Črna
Bi_2S_3	1.10^{-100}	Rjavočrna
As_2S_3	4.10^{-29}	Rumena
Sb_2S_3	3.10^{-59}	Oranžna
SnS	1.10^{-28}	Rjavočrna
PtS_2		Črna
GeS_2		Bela
MoS_3		Rdečerjava
CdS	6.10^{-27}	Rumena
ZnS	1.10^{-20}	Bela
CoS	5.10^{-22}-6.10^{-23}	Črna
NiS	1.10^{-22}-7.10^{-20}	Črna
MnS	8.10^{-14}	Roza
FeS	5.10^{-18}	Črna
UO_2S		Rjava
V_2S_5		Rjava

Freseniusova shema



FRESENIUS, 1. SKUPINA

$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$



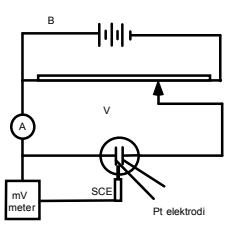
Reakcije:

$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$

$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- + Hg(NH_2)Cl + Hg$

$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow 2NH_4^+ + AgCl$

Elektroliza: kontrolirani potencial



SOVENTNE EKSTRAKCIJE

GIBBS-ovo fazno pravilo:

P+F = C+2

P……. število faz
F……. število prostostnih stopenj
C…… število komponent

Primer:
2 topili (ki se ne mešata)
1 topljenec

F=1!

Koncentraciji topljenca sta v obeh fazah konstantni!

SOVENTNE EKSTRAKCIJE

Ravnotežje: $\mu_{org} = \mu$

$\mu^0_{org} + RT \log c_{org} + RT \log \gamma_{org} = \mu^0 + RT \log c + RT \log \gamma$

DISTRIBUCIJSKO/PORAZDELITVENO RAZMERJE

$$D = \frac{c_{org}}{c} = \frac{\gamma}{\gamma_{org}} e^{-\frac{\mu^0_{org} - \mu}{RT}}$$

PORAZDELITVENI (DISTRIBUCIJSKI) KOEFICIENT

$A_{(aq)} \leftrightarrow A_{(org)}$

$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]}$ aktivnosti

$xA_{(aq)} \leftrightarrow yA_{(org)}$

$K_d = \frac{[A_{(org)}]^y}{[A_{(aq)}]^x}$

PORAZDELITVENO (DISTRIBUCIJSKO) RAZMERJE

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

c…. koncentracije

Zveza med K_d in D; primer šibke kisline

šibka kislina - HA; K_a

$C_{(aq)} = [HA_{(aq)}] + [A^-_{(aq)}]$

$C_{(org)} = [HA_{(org)}]$ (ni disociacije!)

$$D = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}]+[A^-_{(aq)}]} = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}]+\frac{[HA_{(aq)}]}{[H_3O^+_{(aq)}]}} = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}]}\frac{1}{1+\frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

$$D = \frac{K_d[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$$

Večkratne ekstrakcije

a_0 mmolov šibke kisline (HA) ekstrahiramo iz $V_{(aq)}$ ml vodne faze v $V_{(org)}$ ml organskega topila pri pH 2 !

1. Ekstrakcija:

V vodni fazi ostane a_1 mmolov HA

$$c_{aq} = \frac{a_1}{V_{aq}}$$

Koncentracija v organski fazi:

$$c_{org} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}}$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\frac{(a_0 - a_1)}{V_{org}}}{\frac{a_1}{V_{aq}}}$$

$$a_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}D + V_{aq}}\right) a_0$$

Večkratne ekstrakcije

2. ekstrakcija

$$a_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}D + V_{aq}}\right) a_1$$

$$a_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}D + V_{aq}}\right)^2 a_0$$

n ekstrakcij:

$a_n = (c_{aq})_n \cdot V_{aq}$
$a_0 = (c_{aq})_0 \cdot V_{aq}$

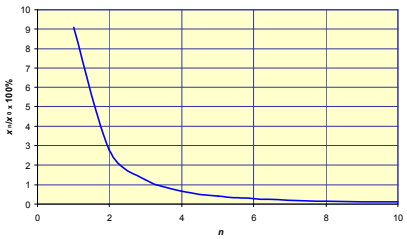
$$c_{(aq)n} = \left(\frac{V_{(aq)}}{V_{(org)}D + V_{(aq)}}\right)^n \cdot (c_{(aq)})_0$$

Primer:
K_d=100
V_{aq}=100 mL
V_{org1}=10 mL, n_1=1
V_{org2}= 5 mL, n_2=2

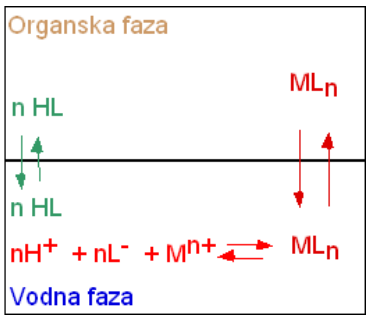
Optimalno število stopenj *n*: 5-6

$$\frac{x_n}{x_0}(1) = 0.091 \text{ (or } 9.1\%)$$

$$\frac{x_n}{x_0}(2) = 0.028 \text{ (or } 2.8\%)$$



Ekstrakcije kelatnih sistemov (vpliv pH!)



Ekstrakcije kelatnih sistemov

$HL_{(aq)} \leftrightarrow HL_{(org)}$

$K_{d1} = \frac{[HL_{(org)}]}{[HL_{(aq)}]}$ enačba 1

$HL_{(aq)} + nL^-_{(aq)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + L^-_{(aq)}$

$K_a = \frac{[H_3O^+_{(aq)}][L^-_{(aq)}]}{[HL_{(aq)}]}$ enačba 2

Ekstrakcije kelatnih sistemov

$M^{n+}_{(aq)} + nL^-_{(aq)} \leftrightarrow ML_{n(aq)}$

$K_f = \frac{[ML_{n(aq)}]}{[M^{n+}_{(aq)}][L^-_{(aq)}]^n}$ enačba 3

$ML_{n(aq)} \leftrightarrow ML_{n(org)}$

$K_{d2} = \frac{[ML_{n(org)}]}{[ML_{n(aq)}]}$ enačba 4

Ekstrakcije kelatnih sistemov

Porazdelitev kovine:

$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$

$D = \frac{[ML_{n(org)}]}{[M^{n+}_{(aq)}] + [ML_{n(aq)}]} \cong \frac{[ML_{n(org)}]}{[M^{n+}_{(aq)}]}$

Masna bilanca:

$C_L = [HL_{(org)}] + [HL_{(aq)}] + [L^-_{(aq)}] + n[(ML_{n(aq)}] + n[ML_{n(org)}]$

Ekstrakcije kelatnih sistemov

Presežek liganda, sledi:

$C_L \cong = [HL_{(org)}]$

$[ML_{n(org)}] = K_f \cdot K_{d2} [M^{n+}_{(aq)}][L^-_{(aq)}]^n$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = K_f K_{d2} \left[L^-_{aq}\right]^n$$ enačba 5

Enačbo 2 delimo z enačbo 1

Ekstrakcije kelatnih sistemov

$$\frac{K_a}{K_{d1}} = \frac{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]\left[L^-_{(aq)}\right]\left[HL_{(aq)}\right]}{\left[HL_{(aq)}\right]\left[HL_{(org)}\right]}$$

$$\left[L^-_{aq}\right] = \frac{K_a\left[HL_{(org)}\right]}{K_{d1}\left[H_3O^+_{(aq)}\right]}$$ vstavimo v enačbo 5!

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = K_f K_{d2} \frac{K_a^n}{K_{d1}^n} \frac{\left[HL_{(org)}\right]^n}{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]^n}$$

$$K_{ex} = K_f K_{d2} \frac{K_a^n}{K_{d1}^n} \qquad D = K_{ex} \frac{{C_L}^n}{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]^n}$$

SEPARACIJSKA UČINKOVITOST

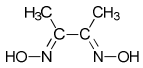
Separacijski faktor β

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_{f(1)} \cdot K_{D_{MRn(1)}}}{K_{f(2)} \cdot K_{D_{mRn(2)}}}$$

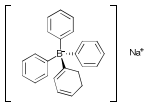
Organski reagenti:

8-hidroksi kinolin (tvori kelate z več kot 50 kovinami!)

Dimetilglioksim
(selektiven reagent za Ni in Pd!)

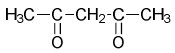


Tetrafenil borat (reagent za K!)

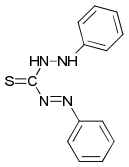


Organski reagenti:

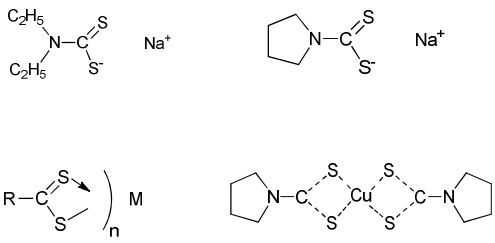
ACETIL ACETON (TOPILO IN REAGENT!): (tvori kelate z več kot 50 kovinami!)



DITIZON (DIFENILTIOKARBAZON): (tvori kelate z več kot 20 kovinami!)



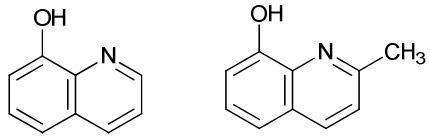
Ditiokarbamati



Sterični vpliv

Al tvori kelat z 8-hidroksi kinolinom.

Zaradi steričnega oviranja kelat z 2-metil-8 hidroksi kinolinom ne nastaja!



Stabilnost kompleksov:

Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg

IONSKI ASOCIATI (I)

TVORBA IONSKIH PAROV

Železove (III) ione kvantitativno ekstrahiramo iz HCl medija v dietileter

Nastaja kloro kompleks.

Fe je koordiniran s kisikovimi atomi topila (Topilo zamenja vodo in nastali ion koordinira z molekulo topila)

$(C_2H_5)_2O{:}H^+$, $FeCl_4[(C_2H_5)O]_2^-\}$

Ionski asociati (II)

UO_2^{2+} v prisotnosti NO_3^- nastaja asociat:

$\{UO_2^{2+}, 2NO_3^-\}$, asociat ekstrahiramo v izobutanol.

MnO_4^-

$\{MnO_4^-, (C_6H_5)_4As^+\}$, asociat ekstrahiramo v metilen klorid.

$$D = K_{ex}\frac{C_L^{\,n}}{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]^n}$$

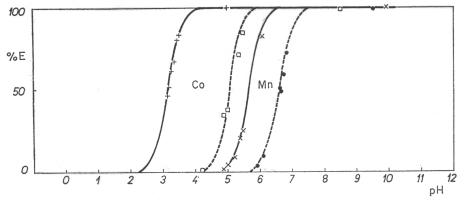


FIG. 10. Effect of pH on the extraction of cobalt (II) and manganese (II) by 8-hydroxyquinoline in chloroform.

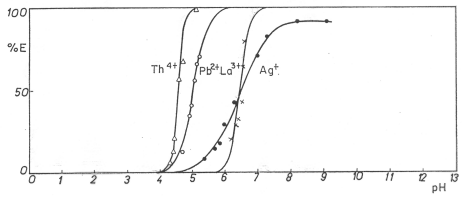


FIG. 8. Effect of pH on the extraction of monovalent (Ag^+), bivalent (Pb^{2+}), tervalent (La^{3+}) and tetravalent (Th^{4+}) metal ions by 0·10 M 8-hydroxyquinoline in chloroform.

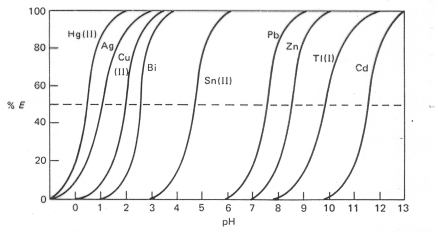
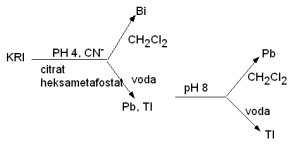
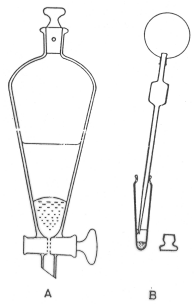


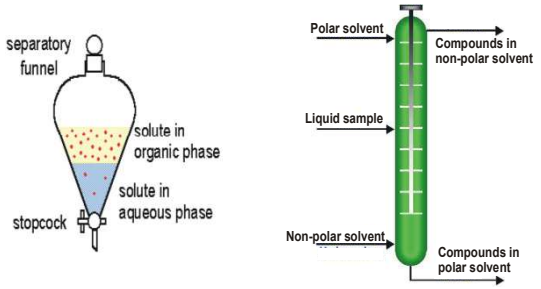
FIGURE 16.3 Qualitative extraction curves for metal dithizonates in carbon tetrachloride. (From G. H. Morrison and H. Freiser, in *Comprehensive Analytical Chemistry,* Vol. **IA,** C. L. Wilson and D. Wilson, eds. New York: Elsevier Publishing Company, 1959. Reproduced by permission of Elsevier Publishing Company.)

Ločitev Bi, Pb, in Tl z ditizonsko ekstrakcijo v prisotnosti Cu, Zn Cd, Hg Fe



CN^-	maskira Cu, Zn, Cd, Hg
citrat	kompleksira Fe
heksametafosfat	prepreči obarjanje Ca fosfata





Kontinuirni ekstraktorji

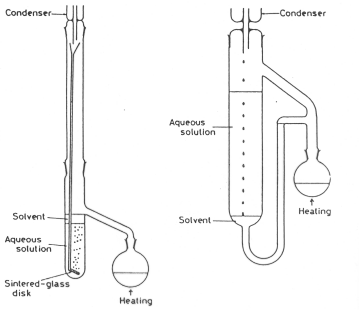
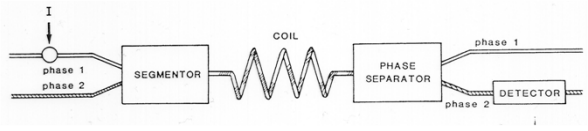
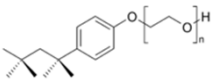


Fig. 13. Continuous extractors. A: For solvents lighter than water, B: For solvents h
water

„Kontinuirna“ ekstrakcija

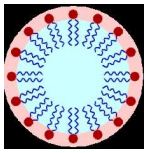


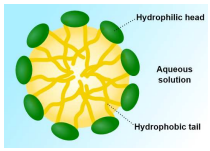
Neionski surfaktant Triton X-100



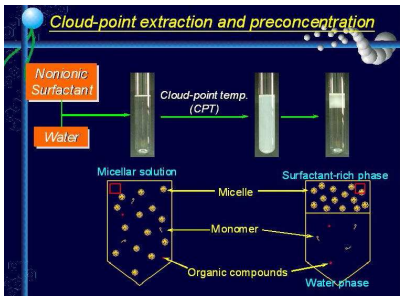
Triton X-100	
Other names[hide]	polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl ether, octyl phenol ethoxylate, polyoxyethylene octyl phenyl ether, 4-octylphenol polyethoxylate, Mono-30, TX-100, t-octylphenoxypolyethoxyethanol, Octoxynol-9
Identifiers	
CAS number	9002-93-1 Y
Properties	
Molecular formula	$C_{14}H_{21}O(C_2H_4O)_n$ (n = 9-10)
Appearance	viscous colourless liquid
Density	1.07 g/cm³
Melting point	6 °C
Boiling point	> 200 °C
Solubility in water	Soluble
Vapor pressure	< 1 mmHg (130 Pa) at 20 °C
Hazards	
MSDS	MSDS
Flash point	251 °C
Y X-100 (verify) (what is Y/N?)	
Except where noted otherwise, data are given for materials in their standard state (at 25 °C, 100 kPa)	
Infobox references	

micele



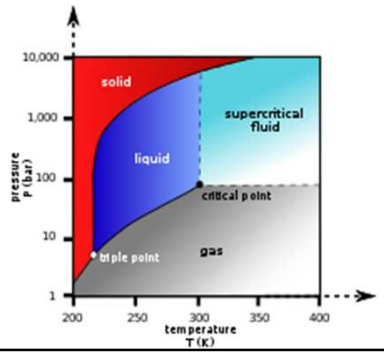


Ekstrakcija brez organskih topil



Suprekritične tekočine kot nadomestilo za organska topila

http://www.youtube.com/watch?v=5G4zZ3hNr2U&feature=relmf



Superkritična ekstrakcija

http://www.youtube.com/watch?v=5G4zZ3hNr2U&feature=relmfu