Л Е К Ц І Я 8

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

П Л А Н

1. **АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСО УТВОРЕННЯ. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ**
2. **РІДИННА ЕКСТРАКЦІЯ**
   - **2.1. Екстракційні рівноваги для простих іонних асоціатів**
   - **2.2 Екстракційні рівноваги для хелатів**
   - **2.3 Вибірковість і відсоток екстракції**

1. АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ

Під час спектрофотометричних визначень комплексоутворюючі реагенти застосовуються головним чином як спектрофотометричні реагенти. Вимірюючи оптичну густину розчину забарвленого комплексу, визначають кількість комплексоутворюючого компоненту (як правило іону металу).

Крім цього, якщо вдається підібрати реагент, здатний маскувати компоненти, що заважають, реакції комплексоутворення можна використовувати для збільшення вибірковості спектрофотометричного визначення. До речі, деякі іони і сполуки можна визначати непрямими методами, що базуються на реакціях заміщення.

Якщо комплексоутворюючий реагент використовується як спектрофотометричний реагент, правильність визначення звичайно залежить від того, наскільки кількісно пройшла реакція комплексоутворення (однак слід зауважити, що за деяких умов для кількісного визначення можна застосовувати і некількісні реакції). Рінгбом показав, що при розрахунку оптимальних для спектрофотометричних вимірів концентрацій і значень pH можна з успіхом використовувати умовні і загальні константи стійкості. Якщо визначуваний іон металу M утворить зі спектрофотометричним реагентом комплекс ML_n, умова

$$\frac{[ML_n]}{[M']} = \beta_n'[L]^n \geq 10^2 \qquad (1)$$

справджується у тому випадку, коли іони металу закомплексовані на 99%, тобто реакція комплексоутворення проходить практично кількісно. За виразом (1) можна розрахувати оптимальний надлишок реагенту й оптимальне значення pH.

У тому випадку, коли спектрофотометричний метод базується на вимірюванні оптичної густини одного комплексу ML_n, утворення якого залежить від pH, у розчині можуть бути присутні комплекси іншої сполуки і навіть у деяких випадках змішані комплекси. Під час розрахунку загальних умовних констант стійкості за допомогою α-функцій утворення змішаних комплексів можна враховувати, якщо відомі відповідні константи стійкості.

Якщо у розчині присутній сторонній компонент, що поводиться подібно до визначуваного, і також утворює комплекс із спектрофотометричним реагентом, то його вплив можна усунути додаванням вибіркового маскуючого агента. При визначенні іонів металів маскування можна вважати кількісним у тому випадку, коли ступінь комплексоутворення іона, що заважає, зі спектрофотометричним реагентом настільки мала, що вона практично не впливає на визначення. Під час розрахунку оптимальної концентрації маскуючого агента варто враховувати, що максимально допустиме значення загальної умовної константи стійкості заважаючого комплексу залежить від його молярного коефіцієнта поглинання, і що в присутності маскуючого агента, який взаємодіє з визначуваним іоном, змінюється умовна константа стійкості комплексу, оптичну густину якого вимірюють. Очевидно, варто враховувати молярний коефіцієнт поглинання комплексу, що заважає, виміряний при робочій довжині хвилі.

Алюміній заважає спектрофотометричному визначенню берилію у вигляді його сульфосаліцилату. За даними Пршибіла, додавання в розчин ЕДТА дозволяє визначати берилій у присутності алюмінію.

Якщо неможливо провести визначення компонента прямим спектрофотометричним методом, доцільно використовувати реакції заміщення. Так, розроблено декілька спектрофотометричних методів визначення фторидів, що базуються на реакціях типу:

$$ML_m + nF^- \leftrightarrow MF_n + mL^- .$$

Для визначення фторид-іону вимірюють зменшення оптичної густини розчину забарвленого комплексу ML_m, що спостерігається після додавання у розчин фториду.

Якщо іон, який витісняється з комплексу, можна визначити за допомогою спектрофотометричного реагенту, реакцію заміщення сполучають з реакцією утворення спектрофотометруючого комплексу. Для визначення малих кількостей хлориду в розчині до нього додають розчин роданіду ртуті (II) і сульфату заліза (III), підкислений азотною кислотою. Роданід-іони, що виділяються в ході реакції:

$$2Cl^- + Hg(SCN)_2 \leftrightarrow HgCl_2 + 2SCN^-$$

утворюють із залізом (III) червоний комплекс, концентрацію якого визначають спектрофотометрично. Якщо в розчині є надлишок заліза, утвориться практично тільки комплекс $FeSCN^+$.

Такий же принцип може бути покладений в основу методу визначення рідкісноземельних елементів. Для цього до аналізованого розчину додають комплекс міді (II) з ЕДТА і ПАН як індикатор. Мідь (II), що витісняється з комплексу стехіометричною кількістю рідкісноземельних елементів, взаємодіє з індикатором. Розчин при цьому забарвлюється у фіолетовий колір, і вимірюють його оптичну густину. Оскільки іон металу, що виділяється при перебігу реакції заміщення, утворить новий комплекс, то це можна розглядати як побічну реакцію іона, що витісняється; її варто враховувати за допомогою α-функцій. Якщо в обох реакціях беруть участь комплекси складу 1:1, то в загальному випадку рівняння реакцій записують:

$$M + NL \leftrightarrow ML + N, \qquad (2)$$

$$N + Y \leftrightarrow NY. \qquad (3)$$

Для того, щоб реакція заміщення була кількісною, константа рівноваги повинна бути більшою, ніж 10^2:

$$K_{(1)} = \frac{K'_{ML}}{K'_{NL}} \geq 10^2 \qquad (4)$$

Використовуючи вираз для умовної константи, одержимо:

$$K_{(1)} = \frac{K_{ML}\alpha_N\alpha_L}{K_{NL}\alpha_M\alpha_L} \geq 10^2 \qquad (5)$$

Припустимо, що реакція (3) є основною побічною реакцією за участю N, тобто:

$$\alpha_N \cong \alpha_{N(Y)} = 1 + [Y']K'_{NY} \qquad (6)$$

Після підстановки цього виразу в рівняння (5) одержимо:

$$\frac{K_{ML}K_{NY}}{K_{NL}\alpha_M\alpha_{Y(H)}}[Y'] \geq 10^2 \qquad (7)$$

Додаткова умова полягає в тому, щоб між комплексом NL і Y не проходила реакція заміщення:

$$NL + Y \leftrightarrow NY + L \qquad (8)$$

Тоді:

$$K_{(2)} = \frac{K'_{NL}}{K''_{NY}} \geq 10^2,$$

$$K_{(2)} = \frac{K_{NL}\alpha_{Y(H)}}{K_{NY}\alpha_{L(H)}} \geq 10^2 \qquad (9)$$

Третя умова - повнота протікання кольорової реакції (3). Відповідно до рівняння (1):

$$K'_{NY}[Y'] \geq 10^2 \qquad (10)$$

Враховуючи умови (7) і (10), слід зауважити, що спектрофотометричний метод у поєднанні з реакцією заміщення, варто використовувати у тому випадку, коли іони двох металів утворять з даним хелатоутворюючим реагентом комплекси однакової стійкості, але з хромогенним реагентом за цих умов взаємодіють іони тільки одного металу.

Для оцінки умов непрямих спектрофотометричних визначень і розрахунку оптимальних значень pH, концентрації реагенту використовують рівняння (7), (9) і (10).

2. РІДИННА ЕКСТРАКЦІЯ

Протягом останніх років великої актуальності набули екстракційні методи, оскільки при правильному виборі реагенту і розчинника вони дозволяють вибірково виділяти слідові кількості іонів. Екстракційні методи можна застосовувати не тільки для розділення, але і для вибіркового спектрофотометричного визначення і виявлення кінцевої точки комплексиметричного титрування (якщо екстрагований комплекс забарвлений).

Якщо на рівноважний розподіл металів між двома рідкими фазами впливає комплексоутворення, проводять також хроматографічне розділення. У таких випадках можна провести кількісне розділення навіть тоді, коли коефіцієнти розподілу компонентів відрізняються незначно (див. нижче). При хроматографічному розділенні нерухомою фазою є водний розчин, а рухомою - органічний розчинник, що містить хелатоутворюючий реагент або рідкий іонообмінник. У так званій хроматографії з оберненими фазами нерухомою є органічна фаза.

Дані про рівноваги розподілу в системах з іонообмінниками і хелатоутворюючими реагентами є важливими, у зв'язку з розробкою сучасних рідинних іоноселективних мембранних електродів.

У цьому розділі розглянуто основні рівноваги в екстракційних системах і прості лабораторні методи розділення.

Більшість екстракційних методів базується на реакціях комплексоутворення. Враховуючи тип основної хімічної реакції, ці методи можна розділити на три групи:

1. Методи, що базуються на утворенні іонних асоціатів, що містять прості комплекси (наприклад, екстракція заліза (III) простим ефіром із солянокислого розчину).

2. Методи, що базуються на утворенні незаряджених хелатів (екстракція дитизонату цинку (II) чотирихлористим вуглецем і т.п.).

3. Екстракція за допомогою рідких іонообмінників. Реакції, що проходять у системах з іонообмінниками, подібні до реакцій утворення іонних асоціатів (наприклад, екстракція заліза (III) із солянокислого розчину розчином високомолекулярного аміну в ксилолі). Рідкі іонообмінники будуть детальніше розглянуті в розд. 3.9.4.

2.1. Екстракційні рівноваги для простих іонних асоціатів

Екстракційні рівноваги базуються на законі розподілу Нернста. Деякі неорганічні солі чи комплексні кислоти добре розчинні в органічних розчинниках. Це пояснюється утворенням іонних пар чи іонних асоціатів, що містять комплекси, які мають більш ковалентну природу, ніж вихідні іони. Сильні електроліти розчинні у воді, однак електронейтральні комплекси краще розчинні в органічних розчинниках, що мають більш низьку діелектричну проникність, ніж вода. Розчинність сполук сильно залежить від природи розчинника.

Деякі солі із сильними ковалентними зв'язками легко розчиняються в неполярних органічних розчинниках, наприклад, у бензолі чи чотирихлористому вуглеці. Однак розчинність комплексів зі зв'язками, що мають незначний іонний характер, може бути значно вищою, якщо полярні молекули розчинника також беруть участь в утворенні координаційної сфери екстрагованої сполуки. Широко застосовуються кетони, що не змішуються з

водою, прості і складні ефіри, що містять донорноактивні угрупування з атомами кисню.

Розчинність в органічному розчиннику можна поліпшити за рахунок утворення змішаних комплексів, коли у внутрішню координаційну сферу металу входять молекули незаряджених органічних основ (наприклад, роданідопіридиновий комплекс міді (II) можна екстрагувати хлороформом).

У загальному випадку для коефіцієнта розподілу іона металу M, який екстрагують у присутності комплексоутворюючих лігандів, є наступний вираз:

$$D_M = \frac{(ML_n)}{C_M} = \frac{d_{ML_n}[L]^n \beta_n}{1 + [L]\beta_1 + [L]^2 \beta_2 + \cdots + [L]^N \beta_n} \qquad (11)$$

де d_{MLn} — константа розподілу екстрагованої сполуки ML_n, що залежить від природи розчинника. Якщо відомі склад екстрагованої сполуки і загальні константи стійкості комплексів, рівняння (11) можна використовувати для розрахунку концентрації лігандів, необхідної для досягнення оптимальних умов екстракції (максимального значення D_M). Це рівняння застосовують також у тому випадку, коли в комплексоутворенні беруть участь молекули розчинника, оскільки константа рівноваги, що характеризує утворення таких комплексів, входить у константу розподілу.

При утворенні змішаних комплексів з лігандами, концентрації яких можна змінювати, вираз для коефіцієнта розподілу має вигляд:

$$D_M = \frac{(ML_nY_m)}{C_M} = \frac{d_{ML_nY_m}[L]^n[Y]^m \beta_{n,m}}{\sum_0^{N_L}\sum_0^{N_Y} [L]^i[Y]^j \beta_{i,j}} \qquad (12)$$

У водному розчині можуть бути присутні ліганди, що утворюють з іоном металу неекстраговані комплекси; це варто враховувати при розрахунку коефіцієнтів розподілу. У таких випадках знаменник дробу в правій частині рівняння (11) і (12) містить також члени:

$$[X]\gamma_1 + [X]^2\gamma_2 + \cdots + [X]^N\gamma_N = \alpha_{M(X)} - 1, \qquad (13)$$

де [X] — концентрація розглянутого ліганда, а γ_1 і γ_2 і т.д. — загальні константи стійкості. При додаванні розчинного у воді комплексоутворюючого реагенту X коефіцієнт розподілу помітно зменшується, і тому екстракція практично не відбувається, тобто іони металу маскуються.

Іони металу можна повторно екстрагувати у водну фазу шляхом розкладання екстрагованого комплексу (наприклад, за рахунок збільшення кислотності розчину чи використання більш сильних комплексоутворючих реагентів, що утворять розчинні у воді аніонні комплекси).

2.2 *Екстракційні рівноваги для хелатів*

Екстракційні методи, що базуються на утворенні екстрагованих хелатів, дуже важливі для аналітичної хімії, оскільки вони дозволяють проводити вибіркове розділення елементів. Незаряджені хелати металів, як правило, краще розчиняються в органічних розчинниках, ніж у воді. Тому при відповідних умовах (pH, концентрація компонентів, органічний розчинник) іони металу, що утворюють комплекс, можна кількісно перевести в органічну фазу.

Для екстракції невеличких кількостей металу хелатоутворюючий реагент розчиняють в органічному розчиннику і використовують отриманий розчин як екстрагент.

При контакті органічної і водної фаз у екстракційній системі відбуваються такі рівноважні процеси:

1) Утворення хелату

$$M + nL \Leftrightarrow ML_n$$

Стан рівноваги залежить від загальних констант стійкості комплексів (β_1, β_2 ...).

2) Розподіл комплексу між двома фазами. Ця рівновага залежить від константи розподілу

$$d_{ML_n} = \frac{(ML_n)}{[ML_n]} \qquad (14)$$

3) Розподіл хелатоутворюючого реагенту між двома фазами. Якщо реагент є одноосновною кислотою, константу розподілу обчислюють за формулою:

$$d_{ML_n} = \frac{(HL)}{[HL]} \qquad (15)$$

4) Протоліз ліганду. Стан рівноваги визначається константою протолізу ліганда ***K***.

Для спрощення розрахунків припускають:

а) розчинність хелатоутворюючого реагенту допустимо мала;

б) екстрагується тільки сполука складу ML_n;

в) хелатоутворюючий реагент є одноосновною кислотою HL;

г) іони металу не беруть участь у побічних реакціях у водній фазі.

Екстракційний процес описується рівнянням

$$M^{n+}_{(водн.)} + nHL_{(орг.)} \Leftrightarrow ML_{n(орг.)} + nH^{+}_{(водн.)} \qquad (16),$$

де індекси (водн.) і (орг.) позначають відповідно водну й органічну фази. Вираз для так званої константи екстракції K_{ex} має вигляд

$$K_{ex} = \frac{(ML_n)[H^+]^n}{[M^{n+}](HL)^n}. \qquad (17)$$

Круглі дужки позначають концентрацію в органічній, а квадратні - у водній фазі. Коефіцієнт розподілу іона металу:

$$D_M = \frac{(ML_n)}{[M^{n+}]} = K_{ex}\left(\frac{(HL)}{[H^+]}\right)^n$$

або

$$\lg D_M = \lg K_{ex} + n\lg(HL) + npH \qquad (18).$$

Можна показати, що

$$K_{ex} = \frac{\beta_n d_{ML_n}}{(Kd_{HL})^n} \qquad (19).$$

З рівняння (19) випливає, що константа екстракції тим більша, чим більші значення β_n і d_{MLn} і чим менше значення константи протолізу d_{HL}. (Якщо відомі константи розподілу для різноманітних розчинників, можна розрахувати значення K_{ex} для одного розчинника зі значення K_{ex} для іншого.)

Константа розподілу екстрагованої сполуки в першому наближенні дорівнює відношенню розчинностей цієї сполуки в органічній і водній фазах. Якщо рівноважні фази знаходяться в контакті з осадом складу ML_n, то

$$\beta_n d_{MLn} = \frac{(ML_n)}{[M][L]^n} \cong (Розчн.)K_s,$$

де (Розчн.)-розчинність в органічній фазі, а K_s- константа осадження.

З рівняння (18) випливає, що коефіцієнт розподілу іона металу залежить найперше від константи екстракції, а також від концентрації хелатоутворюючого реагенту і pH водного розчину. У ідеальному випадку для даного розчинника і при даній концентрації реагенту логарифм коефіцієнта розподілу пропорційний значенню pH водної фази. Нахил залежності lg$D$ від pH дорівнює n (рис. 1), а сама лінія, що описує цю залежність, перетинає вісь абсцис при

$$(\mathrm{pH})_{1/2} = -\frac{1}{n}\lg K_{ex} - \lg(\mathrm{HL}). \qquad (20)$$

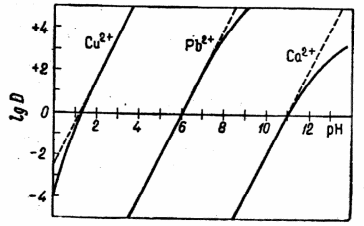

Рис.1 Залежність логарифмів коефіцієнтів розподілу Cu(II), Pb(II) і Ca(II) від pH при екстракції 10^{-2} М розчином 8-оксихіноліну в хлороформі.

Значення pH, при якому для даної концентрації реагенту $\lg D = 0$ (D_M=1), Ірвінг і Вільямс позначили як $(pH)_{1/2}$. Якщо $pH > (pH)_{1/2}$, більша частина металу знаходиться в органічній фазі; якщо $pH < (pH)_{1/2}$, більша частина металу в рівноважних умовах знаходиться у водній фазі.

У ідеальному випадку рівняння (18) може бути використане для розрахунку коефіцієнта розподілу іона металу, якщо відоме значення pH і концентрація реагенту (константи екстракції подані в довідниках).

Оскільки константи протолізу і розподілу реагенту звичайно великі, можна вважати, що концентрація (HL) практично дорівнює загальної концентрації реагенту. Якщо ж $pH \geq \lg d_{HL} + \lg K$, то (HL) не дорівнює загальній концентрації реагенту (тому що аніони L^- краще розчинні у воді, ніж в органічному розчиннику). Концентрацію реагенту в органічній фазі можна розрахувати наступним чином.

Виразимо загальну концентрацію реагенту через c_{HL}. Частина реагенту знаходиться в органічній фазі (HL), інша частина — у водній фазі ([HL] + [L]).

$$\frac{C_{HL}}{(HL)} = \frac{(HL)+[HL]+[L]}{(HL)} = \frac{d_{HL}[HL]+[HL]+[L]}{d_{HL}[HL]} =$$
$$= \frac{d_{HL}[H^+]K+[H^+]K+1}{d_{HL}[H^+]K} = 1+\frac{1}{d_{HL}}+\frac{1}{d_{HL}[H^+]K}.$$

Другим членом цього рівняння (у порівнянні з першим) можна знехтувати. Якщо об'єми водної й органічної фаз ($V_{водн}$ і $V_{орг}$) не рівні між собою, їх також варто враховувати:

$$\frac{C_{HL}}{(HL)} = \alpha_{HL(водн)} \approx 1 + \frac{1}{[H^+]Kd_{HL}} \cdot \frac{V_{водн}}{V_{орг}}. \quad (21)$$

Щоб одержати (HL), розділимо загальну концентрацію реагенту на значення α, розраховане за рівнянням (21).

Як приклад, розглянемо 8-оксихінолин, що може приєднувати протон або дисоціювати з виділенням протона. Недисоційована молекула HL краще розчиняється в органічних розчинниках, а іони L^- і H_2L^+ - у воді. Виведемо функцію $\alpha_{HL(водн)}$ для 8-оксихіноліну:

$$\alpha_{HL(водн)} = 1 + \left([H^+]K_2 + \frac{1}{[H^+]K_1}\right)\frac{1}{d_{HL}} * \frac{V_{водн}}{V_{орг}}. \quad (22)$$

Якщо іони металу беруть участь у побічних реакціях у водній фазі, це варто враховувати за допомогою $\alpha_{M(X)}$-функцій. До побічних реакцій можна віднести не тільки реакції утворення металом неекстрагованого комплексу зі сторонніми лігандами, але й реакції з лігандами L, в результаті яких утворюються неекстраговані комплекси (наприклад, ML_{n-1}, ML_{n+1}). Після перетворень одержимо вираз для умовної константи екстракції

$$K'_{ex} = \frac{K_{ex}}{\alpha_{M(X)}}. \quad (23)$$

Доцільно вибравши маскуючий агент X, можна настільки знизити умовну константу екстракції, що коефіцієнт розподілу стає дуже низьким і екстракції **практично** не відбувається.

Запишемо рівняння (18) в іншій формі:

$$\lg D_M = \lg K_{ex} - \lg \alpha_M + n\left[\lg C_{HL} - \lg \alpha_{HL(водн)}\right] + npH =$$
$$= \lg K^1_{ex} + n\left[\lg C_{HL} - \lg \alpha_{HL(водн)}\right] + npH \quad (24)$$

За рівнянням (18) розраховані коефіцієнти розподілу 8-оксихінолінатів міді (II), свинцю (II) і кальцію(II) при екстракції хлороформом і побудовані залежності $\lg D$ від pH; ці залежності зображені на рис. 1 заштрихованими лініями. Якщо за рівнянням (22) розрахувати розчинність реагенту в кислому і лужному водному розчині, а за рівнянням (23)- утворення гідроксокомплексів свинцю (II) і кальцію (II), то одержимо залежності, зображені на рис. 1 прямими лініями. З рисунка видно, що мідь(II) і свинець(II) можна розділити екстракцією з розчинів із pH 3—4, а свинець(II) і кальцій — при pH 8—9.

2.3 Вибірковість і відсоток екстракції

Відсоток екстракції (ступінь вилучення) іонів металу органічним розчинником залежить не тільки від коефіцієнта розподілу, тобто від положення рівноваги, але і від відношення об'ємів фаз і числа ступеней екстракції.

За коефіцієнтом розподілу можна розрахувати **частку** іонів металу, що вилучаються при однократній екстракції.

Позначимо загальну кількість іонів металу через m_0, а кількість, вилучену в органічну фазу об'ємом $V_{орг}$, через $m_{орг}$. Тоді кількість металу, що залишилася у водній фазі об'ємом $V_{водн}$, дорівнює $m_0 - m_{орг} = m_{водн}$. Коефіцієнт розподілу за визначенням дорівнює:

$$D = \frac{m_{орг}/V_{орг}}{(m_o - m_{орг})/V_{водн}} = \frac{m_{орг}}{m_o - m_{орг}} \cdot \frac{V_{водн}}{V_{орг}} \qquad (25)$$

Звідси отримаємо вираз для відсотку екстракції:

$$E = \frac{m_{орг}}{m_o} \cdot 100 = \frac{100D}{D + \frac{V_{водн}}{V_{орг}}}\% \qquad (26)$$

На рис. 3.15 зображена залежність між відсотком екстракції та логарифмом коеф. розподілу при співвідношенні об'ємів фаз 1:1.

З погляду аналітика екстракцію можна вважати кількісною, якщо в органічну фазу переходить 99,9% іонів металу. Це означає, що при $V_{орг} - V_{водн}$ кількісне вилучення відбувається в тому випадку, коли $D >$ або $= 10^3$. Якщо $D <$ або $= 10^{-2}$, іони металу залишаються у водній фазі.

Для того, щоб кількісно розділити іони двох металів, відношення їхніх коефіцієнтів розподілу повинно бути не менше, ніж 10^5.

Оцінюючи повноту екстракції, варто визначити частку металу, що залишається у водній фазі. Вираз, що дозволяє визначити відсоток металу у водній фазі після однократної екстракції, можна одержати з рівняння (25):

$$\Delta_1 = \frac{m_o - m_{орг}}{m_o} \cdot 100 = \frac{100}{1 + \frac{V_{орг}}{V_{водн}} \cdot D}\% \qquad (27)$$

Якщо відношення об'ємів фаз не змінюється, частка металу, що залишається у водній фазі після n послідовних ступіней екстракції, складає:

$$\Delta_1 = 100[\frac{1}{1 + \frac{V_{орг}D}{V_{водн}}}]^n\% \qquad (28)$$

Звідси випливає, що більш ефективне вилучення досягається в тому випадку, коли даний об'єм органічного розчинника не приводиться в рівновагу з водним розчином повністю, а поділяється на кілька порцій для проведення послідовної екстракції.