

Методы разделения и концентрирования

Спецкурс

Лектор – проф. С.Г. Дмитриенко

Лекция 4. Сорбционные методы К. (Твердофазная экстракция)

- 1. Общая характеристика методов**
- 2. Сорбционные методы
концентрирования органических
соединений**
- 3. Сорбционные методы
концентрирования ионов металлов**
- 4. Сочетание сорбционного
концентрирования с методами
определения**

1. Общая характеристика методов

СОРБЦИЯ – процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми поглотителями (сорбентами)

РАЗЛИЧАЮТ:

1. **Адсорбцию**
(поглощение вещества поверхностью твердого тела)
2. **Абсорбцию**
(поглощение вещества всем объемом сорбента).
3. **Хемосорбцию**
(поглощение с образованием хим. соединений).
4. **Капиллярную конденсацию**
(образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ

1. *Степень извлечения, R, %*
2. *Коэффициент распределения, D*

$$D = \frac{\text{кол-во Me/г сухого сорбента}}{\text{кол-во Me/мл раствора}}$$

$$D = \frac{R}{100 - R} \times \frac{V, \text{ мл}}{m, \text{ г}}$$

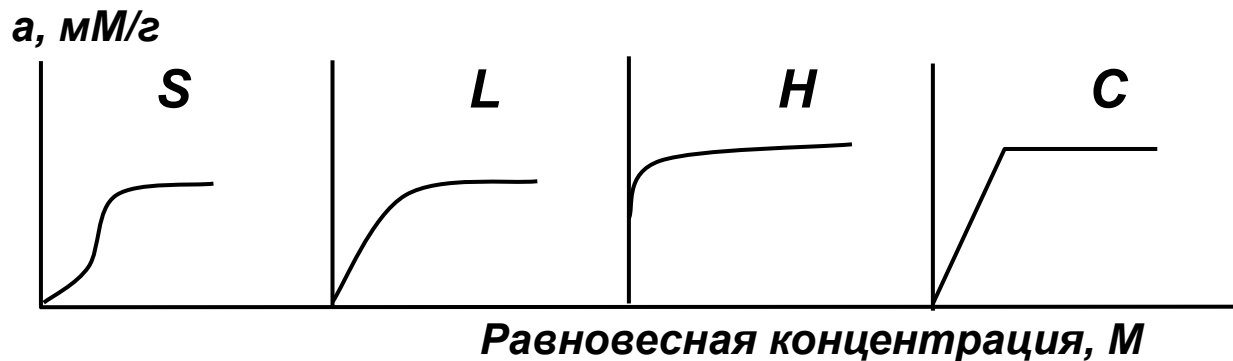
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ

3. Сорбционная емкость (СЕ)

СЕ - общее количество иона или соединения, поглощенное 1 г сорбента. СЕ выражают в моль/г или мг-экв/г.

Различают **максимальную СЕ**, которую обычно определяют в статических условиях, и **емкость до проскока**.

4. Изотермы сорбции



СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СОРБЦИИ

1. Сорбция в статических условиях

(навеску сорбента помещают в анализируемый раствор и встряхивают до установления равновесия)

2. Сорбция в динамических условиях

(навеску сорбента помещают в колонку, через которую с определенной скоростью пропускают анализир. раствор)

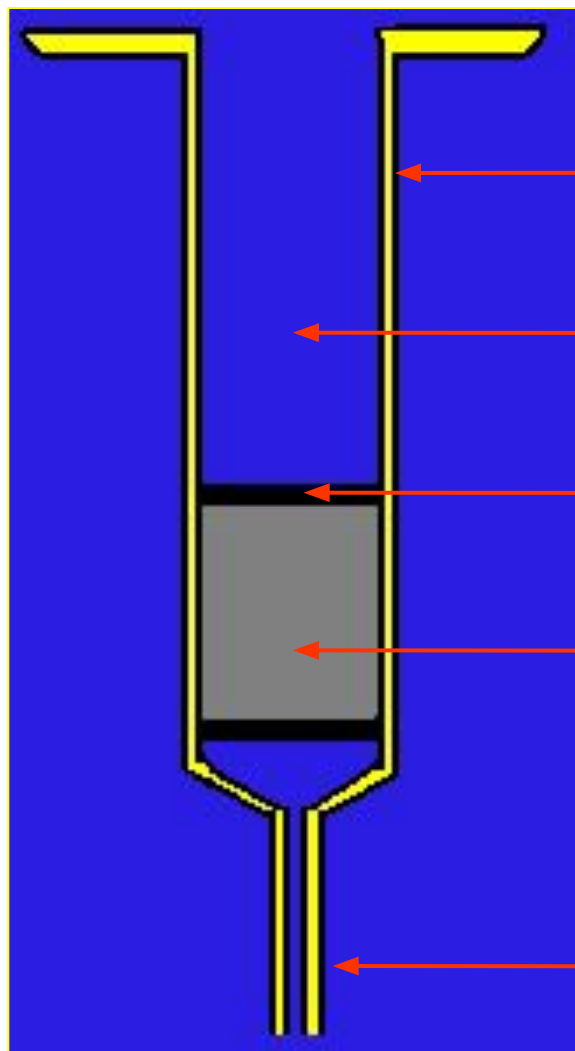
3. Сорбционный фильтр

(сорбцию осуществляют путем фильтрования анализируемого раствора через пористый диск сорбента)

4. Твердофазная экстракция (ТФЭ)

(сорбцию осуществляют путем прокачивания анализируемого раствора через патрон - картридж, заполненный сравнительно малым количеством сорбента)

Колонка (картридж) для ТФЭ



Полипропиленовый корпус

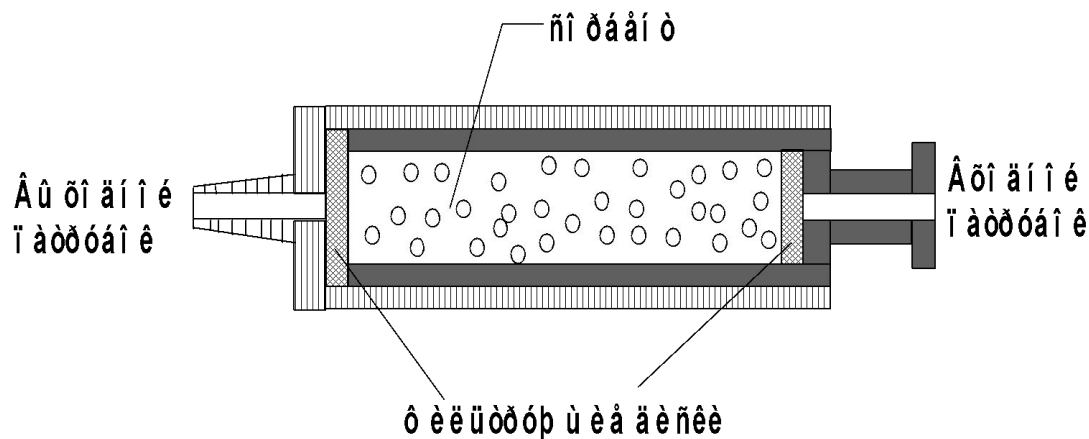
Резервуар для подвижной фазы

Фильтрующий диск

Слой сорбента

Наконечник стандарта Luer

Концентрирующие патроны

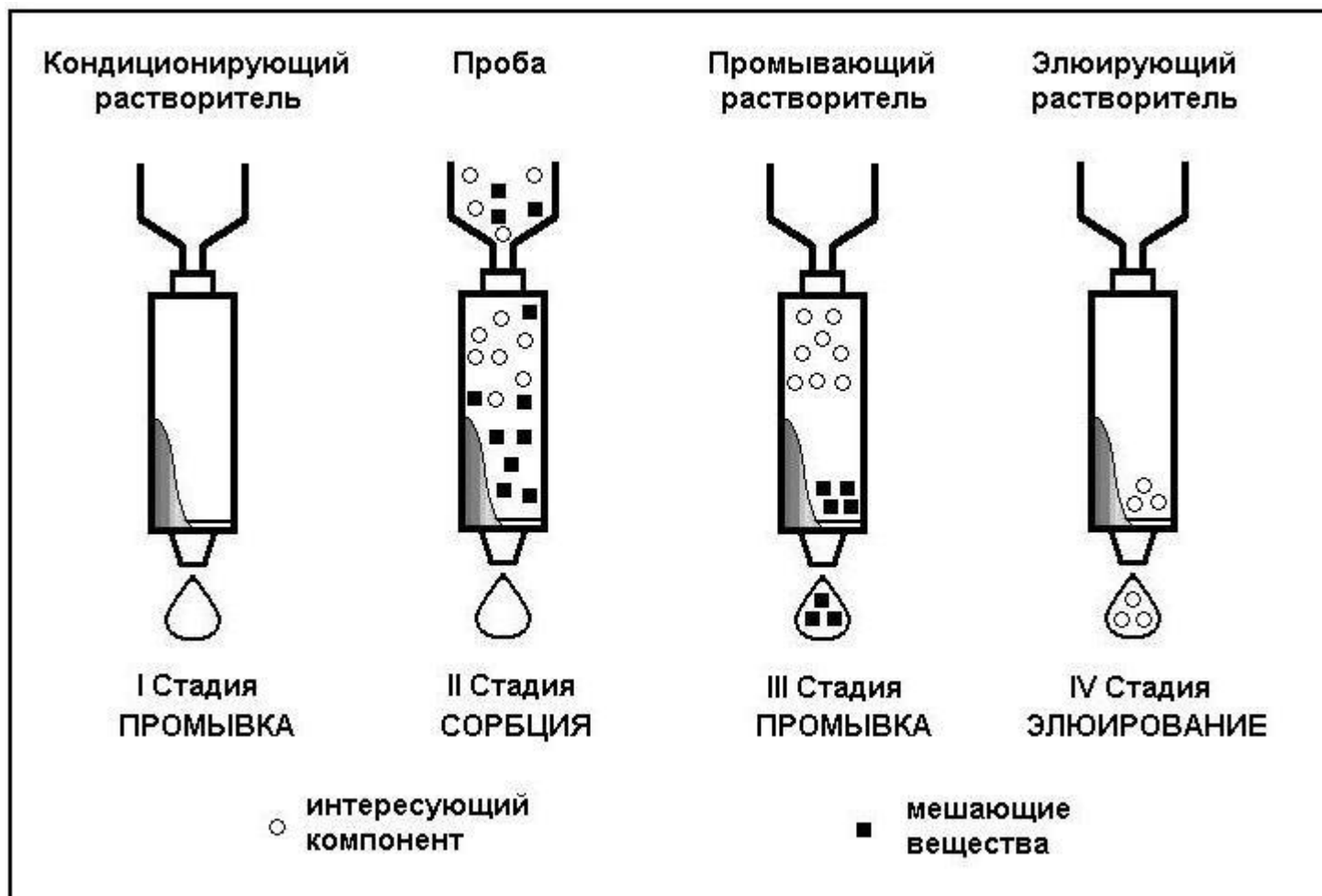


Основные стадии работы с патронами:

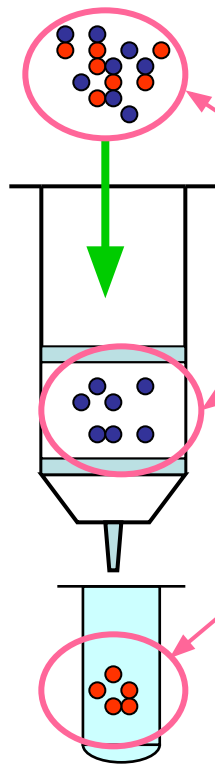
1. Кондиционирование
2. Пропускание анализируемого раствора через патрон (10 - 1000 мл).
3. Промывка
4. Элюирование интересующего компонента подходящим растворителем (1-2 мл)

Коэффициент концентрирования – 10-1000

Схема процедуры разделения и концентрирования компонентов на патроне для ТФЭ

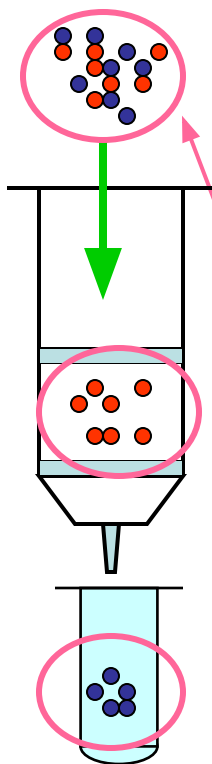


По принципу удерживания все методы ТФЭ делят на два типа: **неудерживающая** и **удерживающая** твердофазная экстракция



При неудерживающей твердофазной экстракции целевой компонент с примесями пропускают через ТФЭ-колонку. После этого, в процессе элюирования на сорбенте удерживается часть примесей, а целевой анализируемый компонент отправляется в емкость для сбора экстракта.

- целевой компонент
- примеси

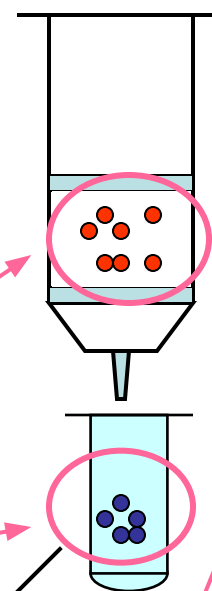


При удерживающей
твердофазной
экстракции целевой
компонент с
примесями

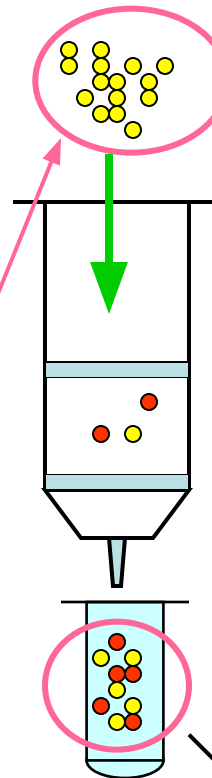
1) Пропускают через
картридж для ТФЭ

2) целевой компонент
удерживается на
сорбенте, а часть
примесей
вымывается

3) затем он
элюируется
соответствующим
растворителем



В СЛИВ



для дальнейшего анализа

- целевой компонент
- элюирующий растворитель
- примеси

Преимущества ТФЭ в сравнении с жидкостно-жидкостной экстракцией

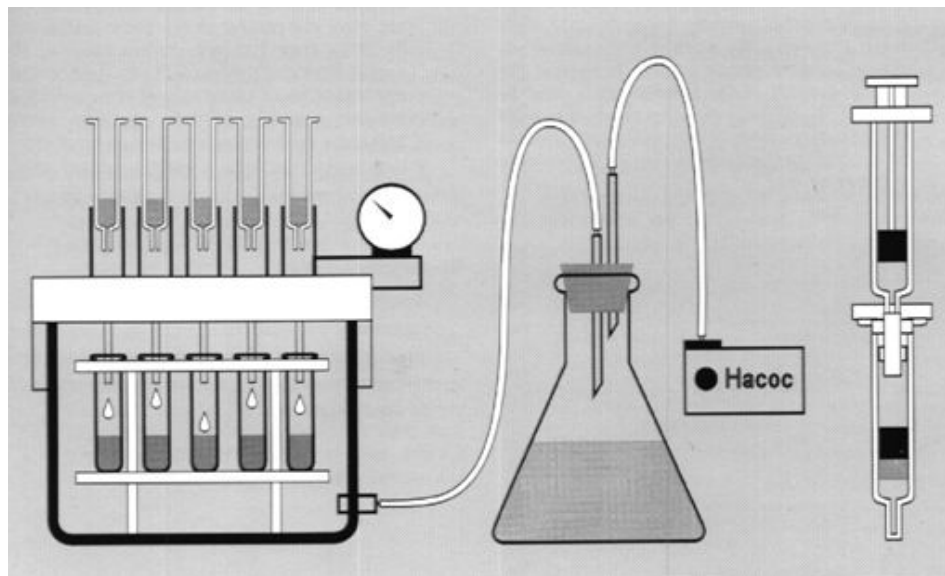
- 1. Селективность и специфичность**
- 2. Количественное извлечение ($> 75\%$)**
- 3. Значительное сокращение количества операций, объёмов растворителей уменьшают продолжительность, трудозатраты и стоимость пробоподготовки**
- 4. Сконцентрированные примеси не изменяют своего состава при длительном хранении, что исключает транспортировку в аналитическую лабораторию больших объёмов проб воды**

Преимущества ТФЭ в сравнении с жидкостно-жидкостной экстракцией

5. Фракционирование многокомпонентных смесей. *(На последовательно соединенных патронах, заполненных различными сорбентами, можно одновременно выделять и разделять различные классы соединений: органические и неорганические, высоко- и низкомолекулярные, неполярные, ионные и т.д.)*

6. Хорошая воспроизводимость, легкость в обращении, возможность автоматизации

Вакуумная установка для проведения ТФЭ



За счет разницы между атмосферным давлением и давлением в вакуумной ёмкости жидкость протекает через твёрдофазный патрон в ёмкость с пониженным давлением (вакуумную ёмкость). Скорость протекания пробы через твёрдофазный картридж регулируется с помощью изменения давления в ёмкости (с увеличением разрежения в ёмкости увеличивается скорость потока).

**Установка для автоматического отбора проб
с помощью ТФЭ
(разработка фирмы " Varian ")**



Современные способы осуществления сорбции

1. Экстракция палочкой магнитной мешалки (Stir bar sorptive extraction)

Сорбенты: стеклянные палочки для магнитной мешалки «Twister»™ с полидиметилсилоксановым покрытием, которое дополнительно модифицируют (C18, различными полимерными материалами, в т. числе иПМО).

- **Процедура:** 1) Магнитная палочка помещается в емкость с анализируемым образцом, которая размещается на магнитной мешалке.
2) Раствор перемешивают в течение установленного промежутка времени.
3) Палочку извлекают, высушивают и осуществляют десорбцию сорбированных соединений.

Метод на основе магнитной сепарации **(Э. с применением ферромагнитных** **микрочастиц)**

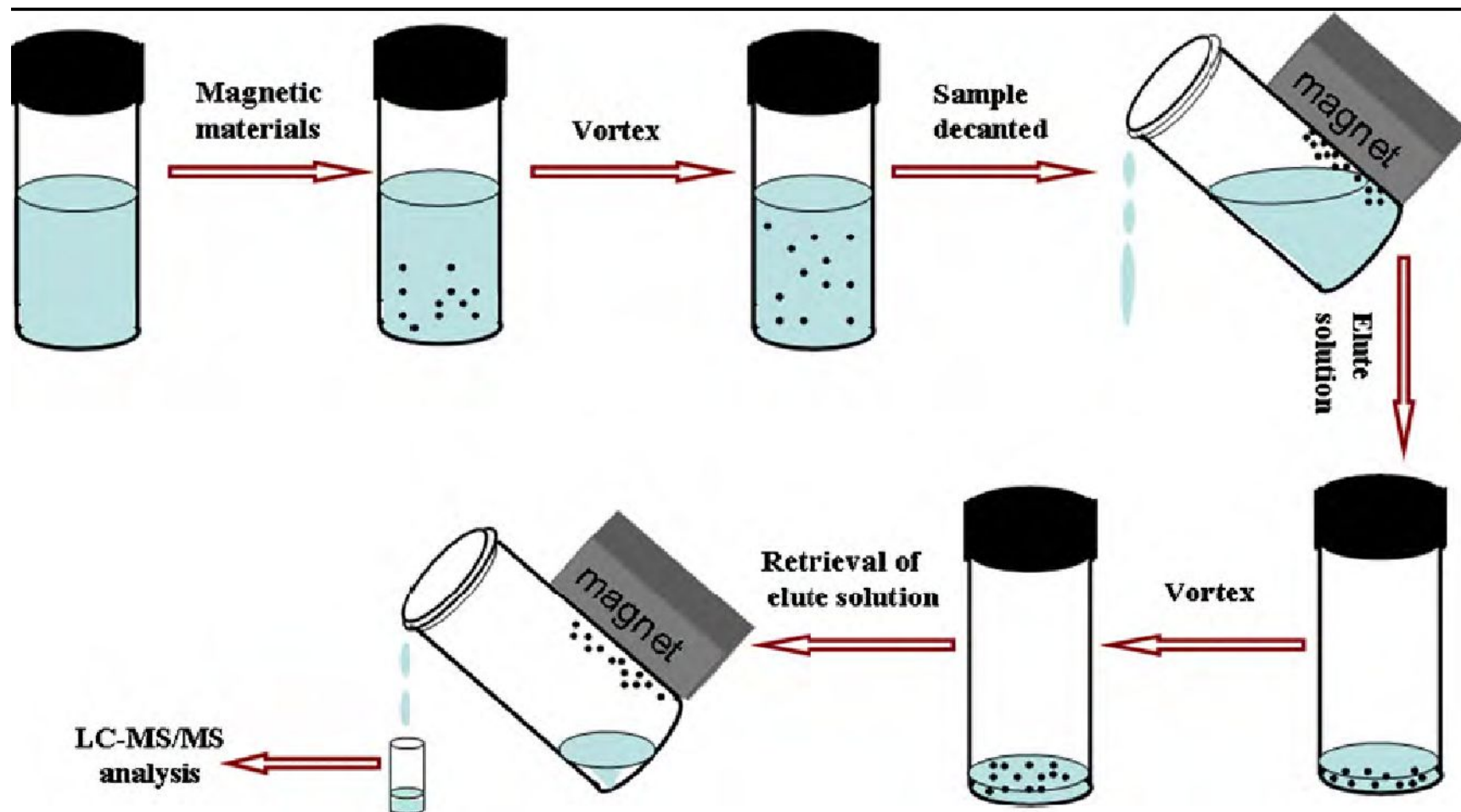
Сорбенты: Модифицированные микрочастицы оксидов железа

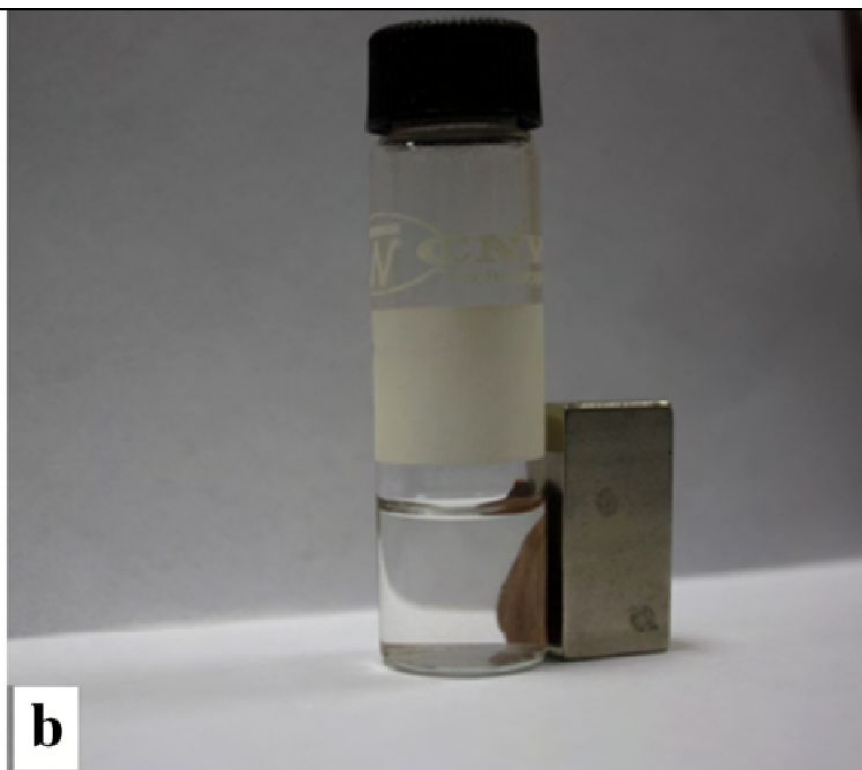
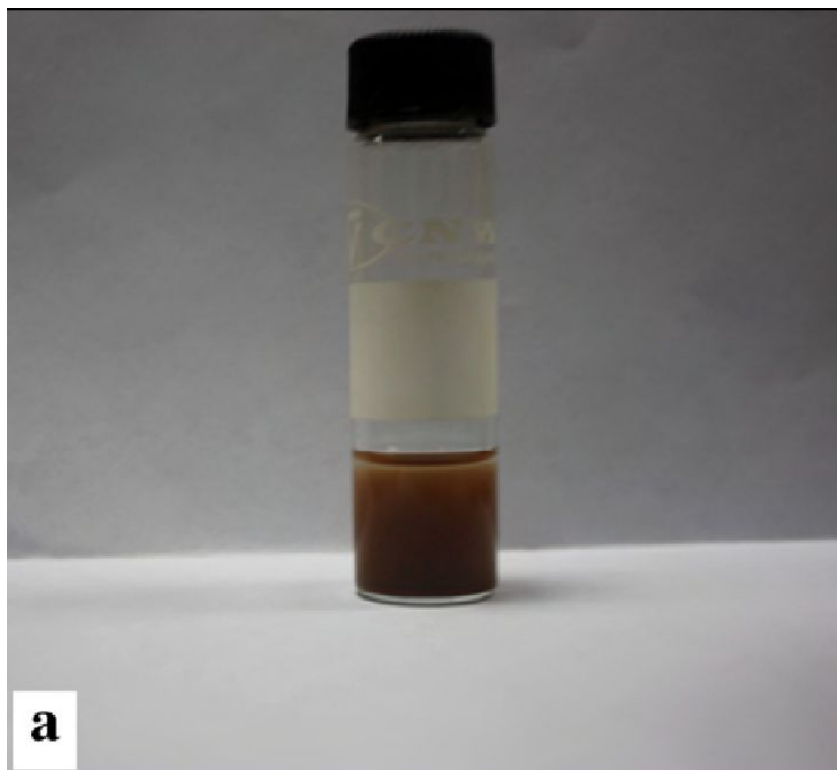
Процедура: Микрочастицы оксидов железа обладают суперпарамагнитными свойствами, благодаря чему они мигрируют к магниту, только тогда, когда попадают в магнитное поле. После прекращения его действия они мгновенно теряют свои магнитные свойства и вновь превращаются в суспензию.

Преимущества: Упрощение и ускорение процедуры отбора экстракта после элюирования и исключение стадии упаривания.

Время подготовки одного образца перед анализом - 5 мин.

Метод на основе магнитной сепарации





ВЫБОР УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ (С.К.)

ВЫБОР УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ (С.К.)

1. Выбор сорбента

2. Выбор способа осуществления С.К.

а) Сорбция в статических условиях

б) Сорбция в динамическом режиме (ТФЭ)

в) Проточные системы анализа

3. Выбор оптимальных условий

1. Выбор сорбента

- **Форма существования микрокомпонента в растворе**

Очевидно, что для извлечения:

катионов надо использовать катионообменники;

анионов – анионообменники;

гидрофобных органических соединений – гидрофобные сорбенты

- **Размер и заряд иона или молекулы**
- **Способ проведения концентрирования**

1. Выбор сорбента

Сорбция в статических условиях – сорбент-концентрат должен легко отделяться от маточного раствора;

Сорбция в динамическом режиме (ТФЭ) – сорбент не должен создавать высокого противодавления – нежелательно использовать сильнонабухающие сорбенты, а также слишком мелкие фракции сорбентов;

Проточные системы анализа – неизменность сорбционных и механических свойств сорбента.

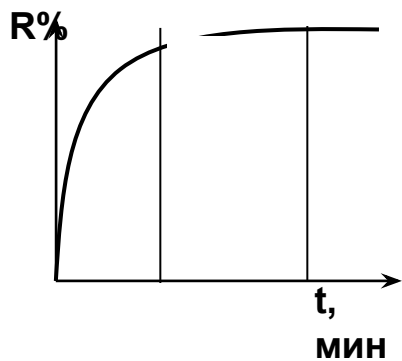
Концентрирование вне лаборатории необходимость учета возможности консервации и транспортировки концентратов; в этом случае, например, вместо порошкообразных сорбентов удобнее применять фильтры, таблетки

В какой форме используют сорбенты?

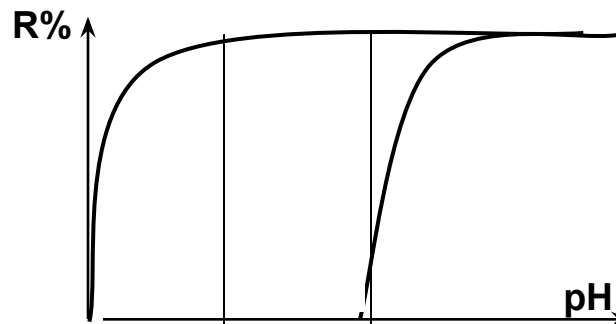
- Гранулы
- Порошки
- Ткани
- Бумага
- Фильтры

3. Выбор оптимальных условий

3.1. *Время контакта фаз*



3.2. *pH раствора*



ВЫБОР УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ (С.К.)

3.3. Построение изотерм сорбции

(оценка емкости сорбента и линейного участка изотермы)

3.4. Выбор солевого состава и маскирующих агентов

3.5. Выбор соотношения объемов фаз

4. Выбор элюента и оптимизация условий десорбции

5. Выбор метода последующего определения

2. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Требования к сорбентам для концентрирования органических соединений

- **Полнота и избирательность выделения нужного соединения или группы соединений**
- **Химическая и механическая устойчивость**
- **Доступность и легкость регенерации**

ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРОЦЕССА

Взаимодействие органических веществ с неполярным сорбентом осуществляется в основном за счет дисперсионных сил.

Этот вид взаимодействий называют также неполярным, гидрофобным или обращенно-фазовым.

Основные факторы, влияющие на сорбцию органических соединений на неполярных гидрофобных сорбентах

1. Гидрофобность сорбируемых соединений

Для выбора сорбента используют параметр гидрофобности $\lg K_{ow}$:

$\lg K_{ow} > 3$: ХМК-С₂, ХМК-С₄

$1 < \lg K_{ow} < 3$: ХМК-С18

$\lg K_{ow} < 1$: полимерные
или углеродные сорбенты

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ

2. Удельная поверхность и пористая структура сорбента

Согласно IUPAC:

Микропоры – поры с радиусом 0,2 – 1 нм;

Мезопоры – поры с радиусом 1 – 25 нм;

Макропоры – поры с радиусом более 25 нм;

Эффективность сорбции орг. соединений возрастает:

- При использовании сорбентов, диаметр пор которых укладывается в интервал 0,5 – 10 нм
- С увеличением площади поверхности сорбента

Вывод???

Вывод: Для извлечения органических молекул из водного раствора нужны сорбенты **с порами**, диаметр которых укладывается в интервал **0,5 – 10 нм**, сопоставимый с ван-дер-ваальсовым размером большинства органических молекул (например, ван-дер-ваальсовый размер молекул фенола и анилина равен 0,63 нм).

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ

3. Вклад специфических взаимодействий

Эффективность извлечения орг. соединений возрастает, если наряду с дисперсионными (гидрофобными) взаимодействиями в сорбционных системах могут реализоваться и **специфические взаимодействия**, такие как образование водородной связи или ионный обмен.

Пример: Эффективность извлечения фенола на полиметакрилатном полимере XAD-8 ($S = 140 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 25 \text{ нм}$) выше, чем на полистирольном XAD-2 ($S = 330 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 9 \text{ нм}$).

Почему?

В структуре XAD-8 содержатся полярные сложноэфирные группы, возможно образование водородных связей.

Основные факторы

4. Растворимость в водной фазе

Высаливающий эффект – понижение растворимости орг. соединений в присутствии неорганических солей

СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- **Кремнеземы, хим. модифицированные различными гидрофобными радикалами**
- **Полимерные сорбенты**
- **Графитированная сажа и активные угли**

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК)

ХМК представляют собой матрицу диоксида кремния (кремнезема), к поверхности которой присоединены те или иные органические радикалы

ХМК различают по:

- Типу привитого радикала
(ХМК-**C4**, ХМК-**C8**, ХМК-**C16**, ХМК-**C18**)
- Структуре привитого слоя
 - а) **ХМК щеточного типа** ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) – Я – Н – Ф
Я –якорная группа, Н – "ножка" или спейсер, Ф – функциональная группа
 - б) **ХМК с полимерным покрытием**
(объемно- модифицированные ХМК)
- Количеству оставшихся незамещенных силанольных групп
(ХМК-С18/ОН для извлечения полярных орг. с-ний)

Основные типы взаимодействий сорбат – ХМК

- **Адсорбция сорбата на внешней поверхности привитого слоя;**
- **Адсорбция сорбата привитым слоем**
- **Взаимодействие сорбата с остаточными силанольными группами**

Достоинства ХМК

- Простота синтеза
- Термическая и механическая прочность
- Гидролитическая устойчивость (рН 1 – 8)
- Простота и быстрота элюирования

ХМК и твердофазная экстракция

Налажен промышленный выпуск концентрирующих патронов для ТФЭ, заполненных ХМК:

Патроны ДИАПАК (Россия), Sep-Pak C18, Bond-Elut C18

ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ

Сорбент	Сополимер	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор
XAD-2	Полистирол-дивинилбензол (ДВБ)	330	9
XAD-4	Полистирол – ДВБ	750	5
XAD-7	Полиметаакрилат- ДВБ	450	8
XAD-8	Полиметилметакрилат - ДВБ	140	25
Порапак Q	Полиэтилвинилбензол - ДВБ	550	5,5
Тенакс	Поли(2,6-дифенилфениленоксид)	19 - 30	140
Styrosorb MN-200	Сверхсшитый полистирол	1500	1
ППУ	Смесь простых или сложных эфиров	0,5-1	-

Достоинства полимерных сорбентов

- Большая сорбционная емкость по отношению к различным классам орг. соединений
- Гидрофобность
- Легкость элюирования
- Легкость и полнота термодесорбции

НО! Возможно загрязнение анализируемых проб продуктами, используемыми при синтезе сорбентов и продуктами деструкции полимеров

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

- Графитированные сажи, в том числе обработанные пироуглеродом (Карбохромы А, В, С; $S_{уд} = 10-100 \text{ м}^2/\text{г}$)
- Активные угли ($S_{уд} > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$)

Особенность углеродных сорбентов

Высокая эффективность извлечения органических соединений различных классов, в том числе полярных

НО! Неполная десорбция и реакционная способность по отношению к некоторым классам орг. соединений ограничивают их широкое применение в анализе вод

ТЕНДЕНЦИИ В СОЗДАНИИ СОРБЕНТОВ

1. Получение сорбентов с высокоразвитой поверхностью и высокой степенью чистоты:
 - а) высокосшитые сополимеры стирола с дивинилбензолом, $S_{уд} = 500-1200 \text{ м}^2/\text{г}$;
 - б) молекулярные сита - углеродные сорбенты с $S_{уд} > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (получают пиролизом полимеров) для извлечения хорошо растворимых в воде орг. соединений
2. Полимеры с молекулярными отпечатками
(новый класс селективных сорбентов)



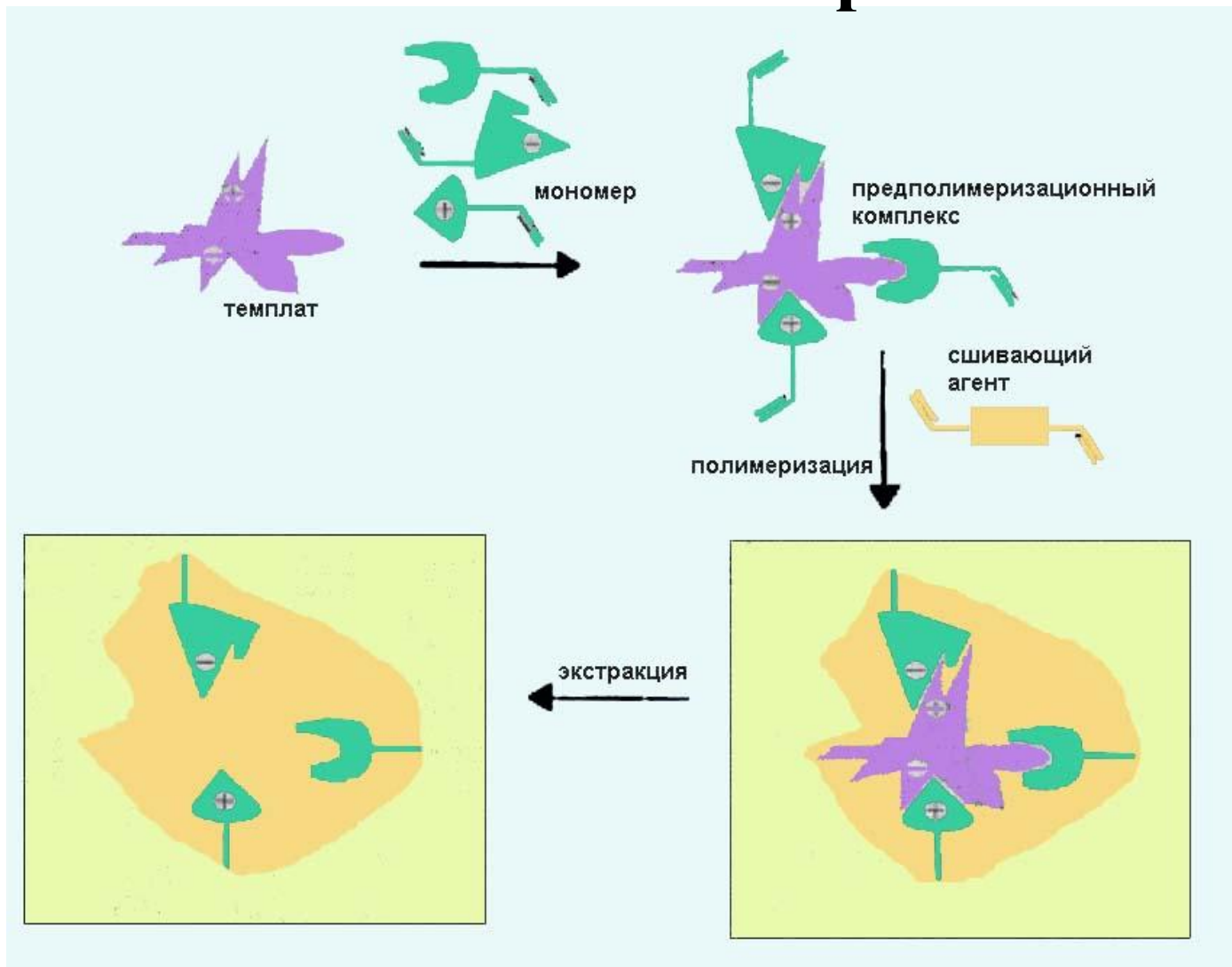
Метод молекулярных отпечатков

(molecular imprinting, молекулярный импринтинг)

Суть молекулярного импринтинга:

Создание материалов, содержащих полости (отпечатки), которые комплементарны молекулам-формователям (темплатам, template–шаблон, форма), используемым в качестве молекулярных шаблонов при синтезе таких материалов

Схема получения ПМО методом нековалентного импринтинга





Чем обусловлен интерес к таким материалам?

- **Возможность получения синтетических материалов, обладающих способностью к «молекулярному распознаванию»**
- **Получение сорбентов, катализаторов, сенсоров, обладающих повышенной специфичностью к «молекулам-формователям»**
- **Создание стереоспецифических сорбентов и катализаторов (шаблон-один из оптических изомеров)**

Сочетание сорбционного концентрирования органических соединений с методами последующего определения

1. Проточное сорбционно-хроматографическое определение

"on-line" сочетание: для К. и последующего хром. разделения используется **один и тот же сорбент** или **сорбенты с близкими свойствами**, что позволяет применять **один и тот же элюент для десорбции и хром.определения**.

"off-line" сочетание: для К. и последующего хром. разделения используются **разные сорбенты**, что неизбежно приводит к использованию **приема смены растворителя**: десорбция – упаривание – разбавление в мин. объеме подвижной фазы.

2. Определение сконцентрированных веществ на поверхности сорбента

- Спектроскопия диффузного отражения
- Твердофазная люминесценция

Сочетание ТФЭ с методом определения. Хроматографические методы

Сорбционное концентрирование используют для отбора проб и выделения органических соединений из воздуха и вод.

Концентрирование в режиме «off-line»: через колонку или патрон с сорбентом пропускают пробу воздуха или воды; сорбированные органические соединения элюируют малым объемом растворителя (реже применяют термодесорбцию); элюат очищают, упаривают и проводят хроматографическое определение выделенных компонентов.

Пример: Метод EPA 525.2 основан на твердофазной экстракции из воды органических соединений средней летучести и последующем анализе концентрата методом капиллярной газовой хроматографии с термоионным и электронно-захватным детектором. Он предназначен для определения ПАУ, ПХБ, галогенуглеводородов, хлорорганических пестицидов, фенолов, фталатов, нитрозоаминов и бензидинов (всего 73 соединения). Твердофазную экстракцию проводят на патроне, заполненном 500 мг химически модифицированного кремнезема C18.

Концентрирование в режиме «on-line»: концентрирование микрокомпонентов из растворов на миниколонке с сорбентом, их десорбцию с введением концентрата в хроматографическую колонку, последующее хроматографическое разделение и определение.

3. Сорбционные методы концентрирования ионов металлов

Основные типы сорбентов для концентрирования элементов

- 1. Комплексообразующие сорбенты с привитыми группами**
- 2. Сорбенты, нековалентно модифицированные комплексообразующими реагентами**
- 3. Гетероцепные сорбенты**
- 4. Активированные угли**
- 5. Полимерные ионообменники**

Как «устроены» комплексообразующие сорбенты ?

1. На твердую матрицу ковалентно закрепляют (прививают) различные функциональные группировки
2. Органические комплексообразующие реагенты наносят на твердую матрицу «механически» (нековалентная иммобилизация, импрегнирование)
3. Гетероцепные сорбенты: «Активные» атомы входят непосредственно в полимерную цепь

Какие факторы влияют на свойства комплексообразующих сорбентов?

1. Наличие функциональных групп (ФГ) с электронодонорными атомами
2. Стерическая доступность электронодонорного атома
3. Дентатность ФГ
4. Возможность образования циклических структур в мономерном звене или цепи полимера
5. Пористость структуры полимера
6. Состав раствора

ПРИРОДА ФГ – избирательность действия сорбента

КОЛИЧЕСТВО ФГ – сорбционная емкость сорбента

В фазе комплексообразующих сорбентов протекают следующие процессы:

- 1. Образование комплексных соединений с ФГ сорбента**
- 2. Ионный обмен**
- 3. Образование осадков и комплексов с противоионами ФГ сорбента**
- 4. Молекулярная сорбция (по механизму межмолекулярного взаимодействия)**
- 5. Окислительно-восстановительные процессы**

1. Комплексообразующие сорбенты с привитыми группами

По природе матрицы, на которую прививают комплексообразующие группы, различают:

- 1.1. Комплексообразующие полимерные сорбенты**
- 1.2. Комплексообразующие сорбенты на основе целлюлозы**
- 1.3. Комплексообразующие сорбенты на основе силикагеля**

1.1. Комплексообразующие полимерные сорбенты

Способ получения: метод полимераналогичных превращений: полимерную матрицу **модифицируют** путем введения в ее состав реакционноспособной группы, которая на следующем этапе вступает во взаимодействие с аналитическими реагентами, содержащими хелатообразующие группы.

Наиболее распространенные способы модификации стирол-дивинилбензольных матриц

- 1. Хлорметилирование** под действием монохлордиметилового эфира. Хлорметильные производные стирола обладают высокой реакционной способностью и вступают во взаимодействие с ОР, содержащими подвижный атом водорода.
- 2. Нитрование** бензольного ядра полимера с последующим восстановлением нитрогруппы. Аминополистирол диазотируют, а затем проводят реакцию азосочетания с подходящим ОР.

Какие органические реагенты (ОР) прививают на полимерную матрицу?

Наибольшее распространение получили сорбенты с привитыми **иминодиацетатными группами**: *Chelex 100, Dowex A-1, MuromacA-1* и др.

Другие ОР, которые прививают на полимерную матрицу:

- 8-гидроксихинолин и его производные ;
- нитрозо-R-соль;
- хромотроповая кислота;
- тайрон;
- ализариновый красный С;
- пирокатехин и др. ОР;

Концентрирование микроэлементов на хелатных сорбентах на основе полимеров стирола с дивинилбензолом

Микроэлементы	Объект анализа	Название или марка сорбента	Метод определения
Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb	Морская вода	Chelex-100	АЭС-ИСП
Fe	Природные воды	Chelex-100	ААС
Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U	Морская вода	MuromacA-1	МС-АЭС
Co	Биологические объекты	XAD-2 с группами нитрозо R-соли	ААС
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn	Питьевая и речная вода	XAD-2 с группами тиосалициловой кислоты	ААС
Cu	Пищевые продукты	XAD-2 с группами 3,4-дигидроксибензойной кислоты	ААС
Pb	Биологические объекты	XAD-2 с группами п-крезола	ААС
Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu, Zn	Природные воды	XAD-2 с группами 2-аминоацетил-тиофенола	АЭС-ИСП
Fe	Природные воды	XAD-4 с группами N-гидроксиэтилендиамина	ХЛ
Mn, Pb, Ni, Co, Cu, Cd, Zn	Природные Воды	XAD-16 с группами 1,3-диметил-аминопроанола	ААС

1.2. Комплексообразующие сорбенты на основе целлюлозы

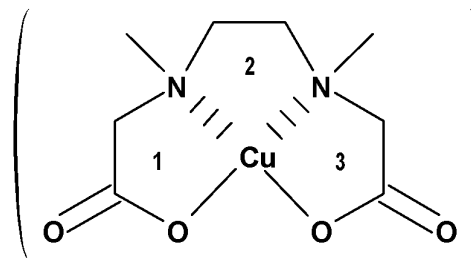
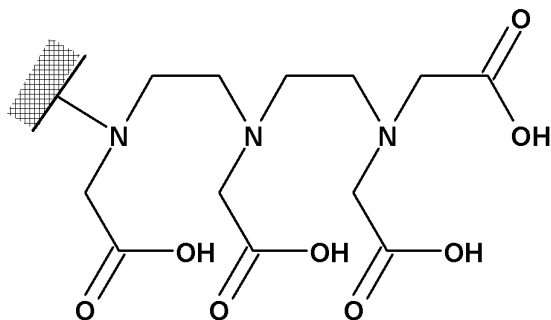
Способ получения:
реакционноспособными
целлюлозы

Взаимодействие
гидроксильными

ОР с
группами

Пример: ДЭТАТА – фильтры (Цизин Г.И., Формановский А.А., Золотов Ю.А.)

ФАГ – конформационно-подвижные фрагменты ЭДТА, привитые на целлюлозу (волокна, фильтры, вата)

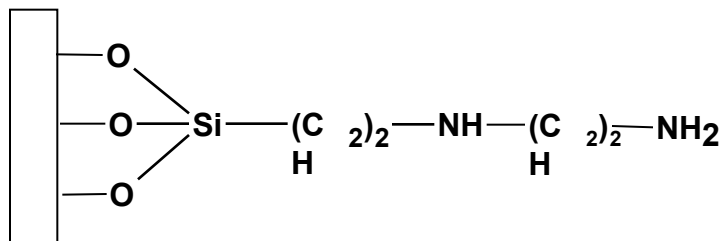
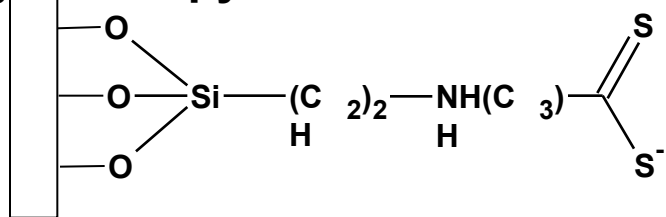


Применение ДЭТАТА – фильтров

1. ДЭТАТА – фильтры предназначены для концентрирования V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, РЗЭ, Cd, In, Ag, Pb и др. металлов (рН 4-8)
2. Металлы образуют с ФГ фильтров (ЭДТА) комплексонаты
3. Емкость до проскока металла через фильтр $d = 25$ мм ~ 1 мг
3. Для повышения емкости фильтров используют каскад из 2-3 фильтров
4. Фильтры используют для концентрирования металлов из природных и сточных вод
5. Последующее определение: РФА, АА с электротермической атомизацией, НАА.

1.3. Комплексообразующие сорбенты на основе силикагеля

Способ получения: матрицу кремнезема модифицируют путем введения в ее состав реакционноспособной группы, которая на следующем этапе вступает во взаимодействие с аналитическими реагентами, содержащими хелатообразующие группы.



Не набухают, им легко придать форму и размер

2. Сорбенты, нековалентно модифицированные комплексообразующими реагентами

Способ получения: иммобилизация ОР на поверхности сорбентов посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей.

Преимущества: легкость и простота получения, возможность получения большого числа сорбентов

Недостаток: относительно слабое удерживание ОР, «физически» закрепленных на сорбенте, как следствие, частичное смывание их при контакте с раствором

2. Сорбенты, нековалентно модифицированные комплексообразующими реагентами

Какие сорбенты используют?

1. Полимерные ионообменники
2. Полимерные сорбенты на основе стирола с дивинилбензолом
2. Кремнеземы
3. Пенополиуретаны

Какие реагенты используют?

Органические реагенты, вступающие в реакции комплексообразования с ионами металлов

Как проводят иммобилизацию?

1. Чаще всего реагент растворяют в органическом растворителе и пропитывают (импрегнируют) им сорбент
2. Реагент иммобилизируют на сорбенте посредством сорбции из водных растворов

3. Гетероцепные сорбенты

Гетероцепные сорбенты представляют собой полимеры, в которых электроноактивные донорные атомы входят в состав полимерных цепей в качестве гетероатомов.

Их главное отличие от других сорбентов: число сорбционных центров в таких сорбентах значительно больше, по сравнению с числом привитых групп, выше сорбционная емкость.

Примеры гетероцепных полимеров

1. Полимерный тиоэфир $(-\text{CH}_2-\text{S}-)_n$ получают реакцией конденсации формальдегида с сероводородом в щелочной среде или конденсацией формальдегида с сульфидом натрия. Элементный состав, %: С 25,8; Н 5,1; S 60,7.

Сорбент применяют для извлечения платиновых металлов и золота, определение проводят в концентрате

2. Полимер, содержащий третичный амин $(-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$.

Сорбент применяют для извлечения платиновых металлов и золота

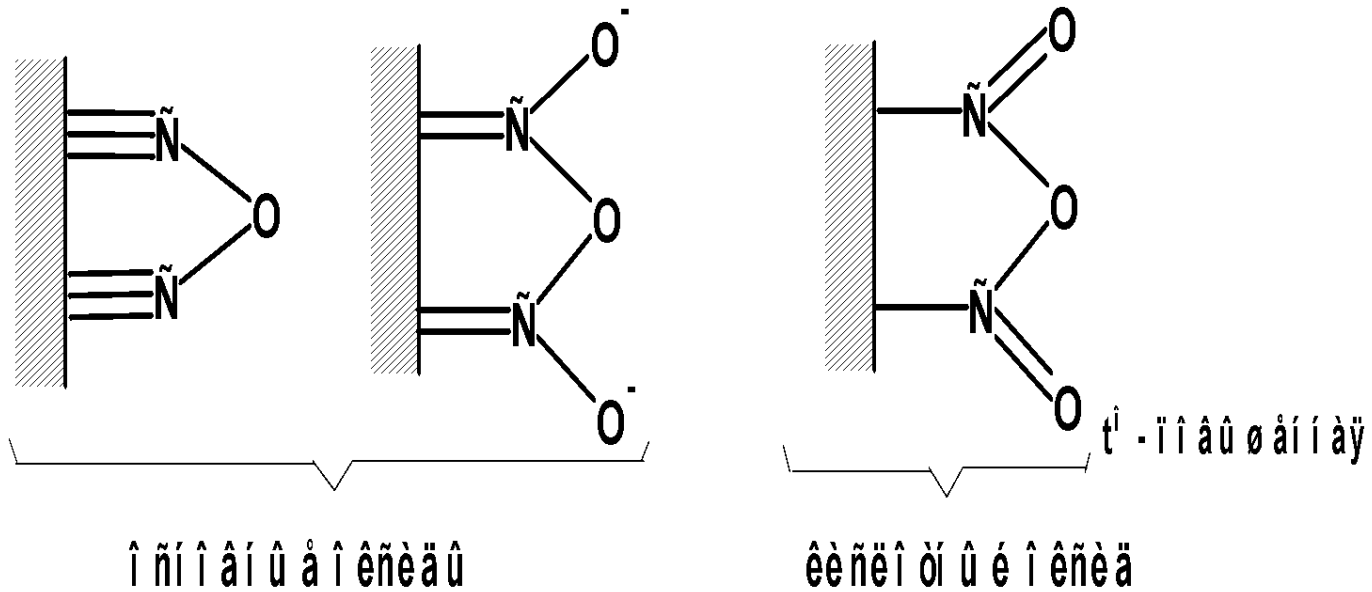
4. Активированные угли

Способ получения: сжигание (карбонизация) различной древесины (чаще березовой) или других растительных и синтетических органических материалов и последующая активация – высокотемпературная (850 – 930⁰С) обработка парами воды в присутствии углекислого газа.

Свойства:

1. Развитая поверхность, наличие большого числа макро, мезо- и микропор.
2. Присутствие кислорода на поверхности углей

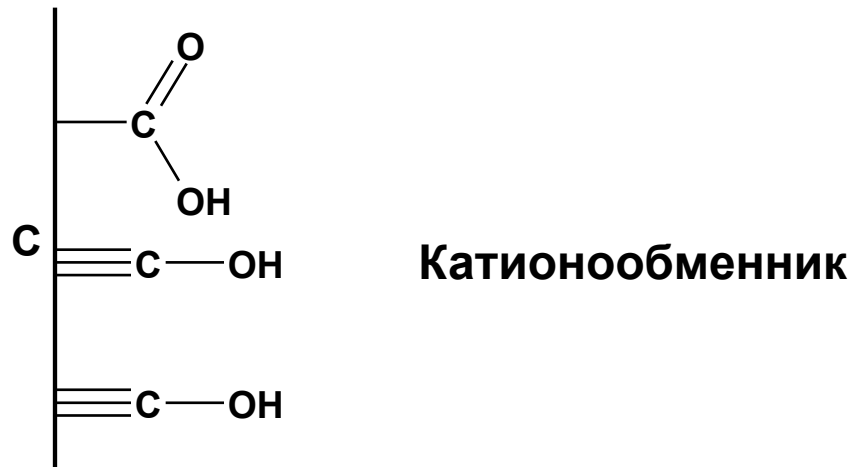
Структура поверхности:



Механизм сорбции : адсорбция и частично ионный обмен

Окисленный уголь

Получают путем окисления углей с использованием различных окисляющих агентов



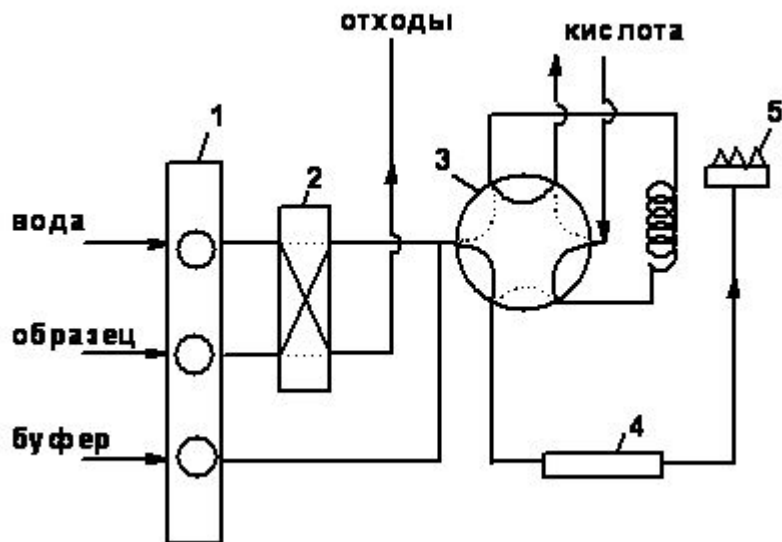
Концентрирование щелочноземельных металлов
из растворов щелочных металлов

**СОЧЕТАНИЕ
СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С МЕТОДАМИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Атомно-абсорбционная спектроскопия

- 1.1. Определение после десорбции в элюате методом пламенной ААС***
- 1.2. Определение в фазе сорбента ААС с электротермической атомизацией***
- 1.3. Сорбционное концентрирование элементов в проточно-инжекционном методе***

Схема системы ПИА с предварительным сорбционным концентрированием следов металлов и АА-определением



1

- 1 – перистальтический насос; 2 – пневматический инжекционный клапан; 3 – шестиходовый ротационный клапан; 4 – микроколлонка; 5 – пламя

30 – 60 проб в час

СОЧЕТАНИЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С МЕТОДАМИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5. Сорбционно-спектроскопические методы

5.1. Твердофазная спектрофотометрия

5.2. Спектроскопия диффузного отражения

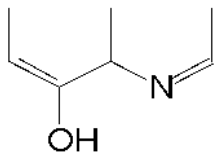
5.3. Твердофазная люминесценция

5.4. Цветометрия

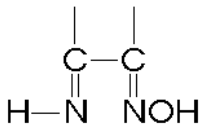
6. Тест-методы

Спасибо за внимание

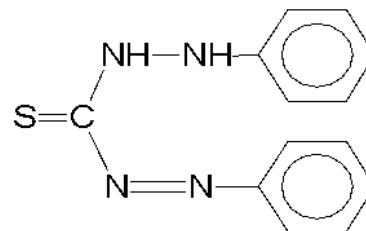
Основные представители органических реагентов



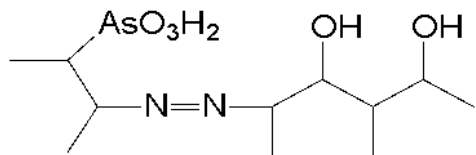
1-метил-2-пентен-3-ол



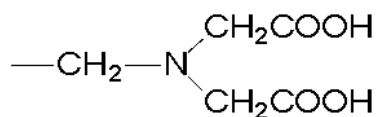
2,2-диметилгидразин



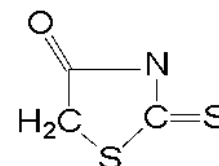
фенилгидразин



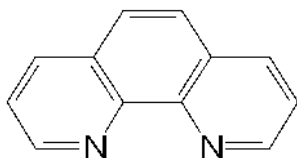
2-арсенилбензол



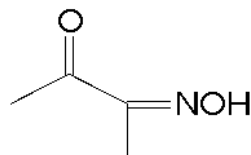
1,1-диметил-2,2-дикарбоксиэтан



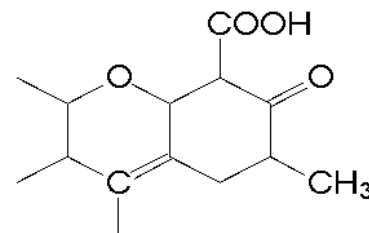
2-тиоизоксазол



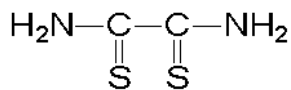
1,2-диазафенантрен



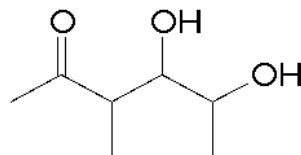
1-метил-2-пентен-3-ол



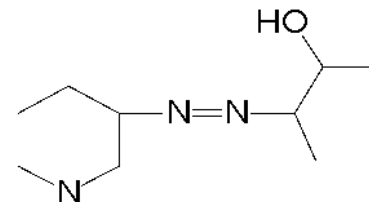
2,4-диметил-6-оксо-2,3-дигидро-1,4-бензоксазин-5-карбоновая кислота



1,2-дитиоацетамид



1-метил-2-пентен-3-ол



1-(2-гидрокси-2-метилпропил)пирролидин

1.1. Определение после десорбции в элюате методом пламенной ААС

Пример: С использованием XAD-4 с группами N-гидроксиэтилендиамина разработан АА метод определения Cu, Fe, Pb Ni, Cd, Bi в природных водах. Элементы концентрировали в виде диэтилдитиокарбаминатов; определение проводили методом ААС после десорбции ацетоном.

1. Определение методом ААС

1.2. Определение в фазе сорбента ААС с электротермической атомизацией

Сорбент с сорбированными микропримесями вводят непосредственно в электротермический атомизатор в виде суспензии).

Примеры: 1. Определение меди на уровне 10^{-6} – $10^{-7}\%$ после концентрирования ее на комплексообразующем сорбенте Келекс-100 массой 0,1 г из объема 250 мл в статических условиях. Твердую фазу – сорбент – перемешивают с 5 мл воды и полученную суспензию (10 мкл) вводят в графитовую печь. Осадок сушат, озоляют и атомизируют.

2. Определение форм хрома в природных водах после сорбции на полистироле с привитыми аминокарбоксильными группами (ДЭТАТА-полистирол). Концентрат, полученный в динамических условиях в микроволновом поле, в виде суспензии вводили в электротермический атомизатор. Пределы обнаружения хрома (III) и хрома (VI) составили 30 нг/л.

1. Определение методом ААС

1.3. Сорбционное концентрирование элементов в проточно-инжекционном методе

Определяемый элемент концентрируют в режиме «on-line» на микроколонке, заполненной сорбентом, элюируют подходящим элюентом и определяют методом пламенной ААС.

СОЧЕТАНИЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С МЕТОДАМИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2. Определение методом АЭС

(проводят после группового сорбционного концентрирования)

3. Определение методом РФС

Требования к сорбентам: отсутствие в их составе элементов с большими атомными номерами, чистота и однородность получаемых концентратов, их легкая прессуемость.

С этой точки зрения органические сорбенты в общем лучше неорганических.

Среди органических сорбентов распространение получили комплексообразующие сорбенты на полимерной или целлюлозной основе, пенополиуретаны, гетероцепные сорбенты).

4. Определение в элюате методом спектрофотометрии

1. Наиболее простой, хотя и не самый распространенный, способ основан на сорбции элементов в виде окрашенных соединений, десорбции их подходящим элюентом и спектрофотометрическом определении в элюате.

Пример: определение концентрации Co, Fe, Mo, Cu и Ti в виде интенсивно окрашенных тиоцианатных комплексов после десорбции их с пенополиуретана ацетоном.

2. В другом, более распространенном, варианте для повышения чувствительности и селективности спектрофотометрического определения в элюат добавляют другой, более подходящий для конечного определения реагент.

Пример: Для определения марганца в морской воде к пробе воды (1 л) добавляли аммонийный буферный раствор до pH 8 и пропускали полученный раствор через колонку, заполненную 5 г сорбента Amberlite XAD-2 с химически привитыми группами 8-гидроксихинолина, со скоростью 3 мл/мин. После десорбции марганца 25 мл 1 М HCl его определяли в элюате по реакции с формальдоксимом.

Твердофазная спектрофотометрия

- ◆ Метод основан на прямом измерении светопоглощения сорбента после сорбции на нем определяемого компонента
- ◆ Твердофазная спектрофотометрия предложена в 1976 г. японскими химиками, обнаружившими линейную зависимость между концентрацией элемента в исходном растворе и оптической плотностью ионообменника-концентратора.
- ◆ Сорбенты, пригодные для использования в твердофазной спектрофотометрии: синтетические ионообменники, пенополиуретаны, кремнеземы, в том числе золь-гель материалы на основе кремниевой кислоты.

Спектроскопия диффузного отражения

В этом методе *аналитический сигнал* – диффузное отражение (R) – линейно связан с концентрацией сорбата функцией Кубелки-Мунка (F):

$$F = (1 - R)^2 (2R)^{-1} = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot s^{-1},$$

где ε – молярный коэффициент поглощения сорбата, c – его концентрация, s – коэффициент рассеяния света. Отсюда следует, что F линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость

F = f(λ) совпадает с его спектром поглощения в растворе.

Цветометрия

Цветометрия – это область науки, занимающаяся способами измерения цвета и его количественным выражением. В последнее время она находит все более широкое применение в аналитической химии.

Аналитическим сигналом, связанным с концентрацией определяемого компонента, в этом методе служат цветометрические характеристики образца (координаты цвета в различных системах, светлота, насыщенность цвета, желтизна, цветовой тон и другие).

Аналитические приборы:

- ✓ офисный сканер;
- ✓ цифровой фотоаппарат
- ✓ калибратор мониторов

<i>Тип взаимодействия</i>	<i>Энергия, кДж/моль</i>
Дисперсионные	4 – 20
Диполь – наведенный диполь	8 – 28
Диполь – дипольные	20 – 40
Водородная связь	20 – 40
Ионные	200 – 800