

Методы разделения и концентрирования

Спецкурс

Лектор – проф. С.Г. Дмитриенко

Лекция 1

Общая характеристика методов разделения и концентрирования

Направления развития современной аналитической химии

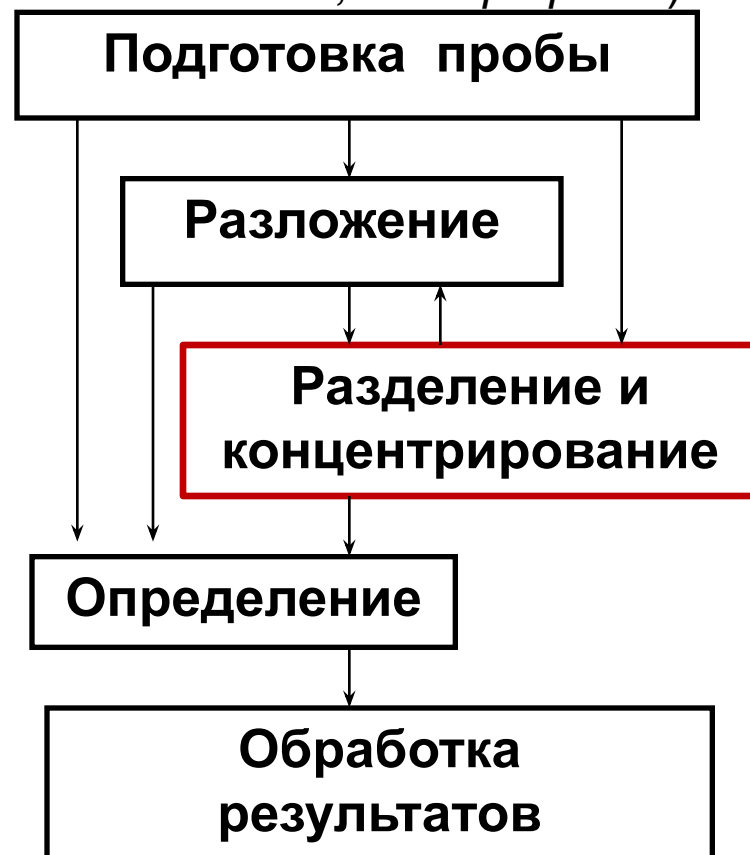
Разделение и концентрирование веществ: место в химическом анализе

Направления развития современной аналитической химии

1. Разработка максимально селективных и чувствительных методов определения индивидуальных веществ (Н-р, хромато-масс-спектрометрия)
2. Разработка комбинированных и гибридных методов анализа, основанных на *сочетании методов разделения и концентрирования с методами последующего определения*

Аналитический цикл

(Постановка задачи, выбор схемы и методов, отбор пробы)



Интересно!

Современное развитие аналитического приборостроения и компьютерной техники обеспечивает надежное проведение стадий определения и обработки результатов анализа, которое достаточно часто осуществляется в автоматическом режиме.

Напротив **стадия пробоподготовки**, составной и неотъемлемой частью которой являются операции разделения и концентрирования, по-прежнему остается **наиболее трудоемкой и наименее точной операцией** химического анализа. Если длительность измерения и обработки результатов имеет **порядок минут и реже секунд**, то продолжительность пробоподготовки – **порядок часов и реже минут. (61% суммарного времени анализа)**

По мнению специалистов, работающих в области экоаналитического контроля суммарная погрешность анализа выглядит так:

стадия измерения сигнала – 10%;

пробоподготовка – 45%

пробоотбор – 45%

Ошибки, допущенные при отборе проб и их подготовке, могут полностью исказить результаты химического анализа.

Зачем нужны методы разделения и концентрирования?

1. Для устранения мешающего влияния

Способы устранения мешающего влияния:

1.1. Изменение формы

существования компонентов

а) *маскирование (связывание в комплексы);*

б) *изменение степени окисления;*

в) *переведение мешающего*

компонента в менее

реакционноспособную форму

1.2. Разделение нужных и мешающих компонентов

2. Для снижения относительных и абсолютных пределов обнаружения

2. Для устранения матричных эффектов

3. Для уменьшения погрешностей, связанных с отбором пробы (особенно если микрокомпоненты распределены в ней неравномерно)

4. На стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты

5. Для снижения стоимости анализа

Историческая справка

Развитие методов разделения и концентрирования всегда стимулировали требования практики

1950-1970-е годы: Обострение потребности в веществах особой чистоты (материалы для ядерной энергетики, полупроводники).

Необходимость одновременного определения большого числа элементов с очень низкими пределами обнаружения

1970-1980-е годы: Формирование методологии концентрирование следов элементов:

- 1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971.*
- 2. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.*
- 3. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988.*

1970-2000-е годы: Обострение потребности в анализе объектов окружающей среды. Необходимость определения токсикантов на уровне ПДК.

- 1. Концентрирование следов органических соединений /Под ред. Н. М. Кузьмина. М.: Наука, 1990.(пробл. анал. хим.; Т. 10).*

2000-е годы: Анализ биологических и медицинских объектов

СОВРЕМЕННАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДАХ

ДАННЫЕ ВОЗ:

Промышленностью разных стран мира выпускается или используется около **500000** соединений (в основном органических). Из них:

40000 – опасные для человека;

12000 – токсичные.

Из них нормируется – **1500** соединений.

Обязательному определению подлежат:

130 – США

30 – Россия

Особо остро стоит проблема определения наиболее токсичных орг. веществ (полиароаматических углеводородов, полихлордифенилов, полихлордибензодиоксинов, полихлордибензофуранов, полихлордифенилов, пестицидов; ПДК: 10^{-14} - 10^{-10} %).

МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ ВКЛЮЧАЕТ:

- 1. Выделение примесей из различных объектов и их концентрирование;**
- 2. Высокочувствительное селективное определение выделенных примесей (в основном методами капиллярной газовой хроматографии и ВЭЖХ)**

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:

- **Замена водной матрицы на другую, более пригодную для анализа;**
- **Увеличение концентрации примесей в новой матрице;**
- **Отделение определяемых примесей от других компонентов смеси**

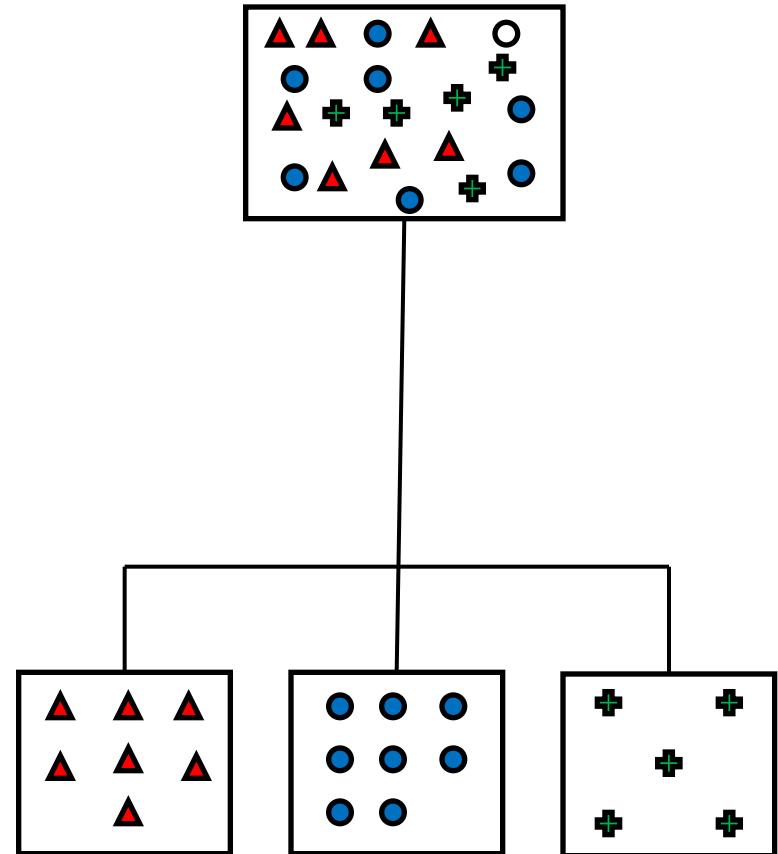
Основные понятия и термины

Разделение

Разделение – операция (процесс), в результате которой из исходной смеси веществ получается несколько фракций ее компонентов, присутствующих или в индивидуальном виде, или в виде смесей с новым качественным и количественным соотношением.

При разделении концентрации компонентов чаще всего близки друг к другу, но могут и отличаться.

Цель разделения – *упрощение анализа и устранение влияния мешающих компонентов*



Основные понятия и термины.

Концентрирование

Концентрирование — операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов по отношению к матрице или матричным компонентам.

Концентрирование проводят в условиях, когда концентрации компонентов резко отличаются.

Цель концентрирования — повышение чувствительности определения (снижение пределов обнаружения) и замена матрицы на подходящий концентрат

Основные понятия и термины

Микрокомпоненты – компоненты, содержащиеся в промышленных, геологических, биологических и других материалах, а также в объектах окружающей среды, в концентрациях **менее 100 мкг/г.**

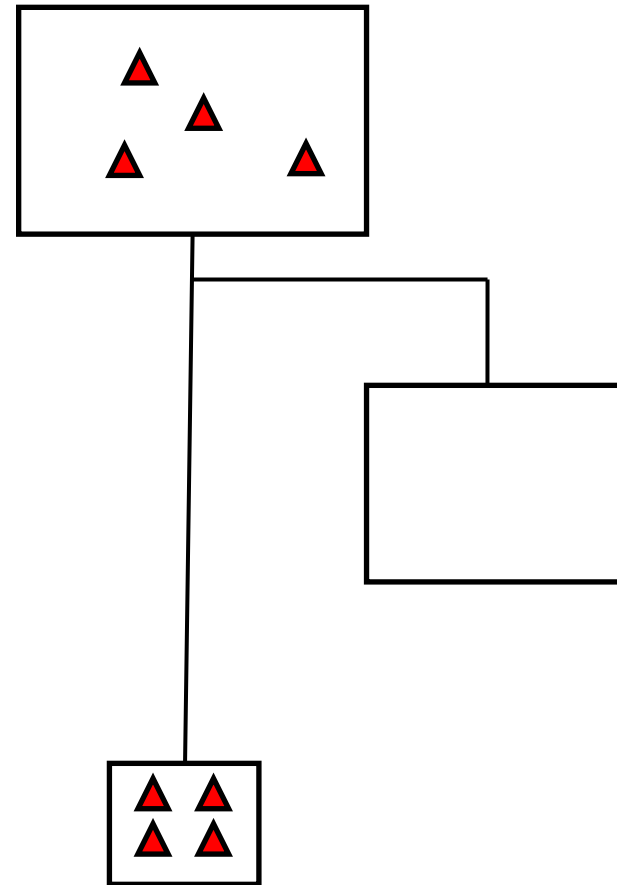
Матрица – среда, в которой находятся микрокомпоненты.

- *Часто в качестве матрицы выступает вода или водный раствор кислот или солей.*
- *В случае твердых образцов концентрирование проводят после переведения образца в раствор, в этом случае в растворе наряду с микрокомпонентами присутствуют матричные компоненты.*

Основные понятия и термины.

Абсолютное концентрирование

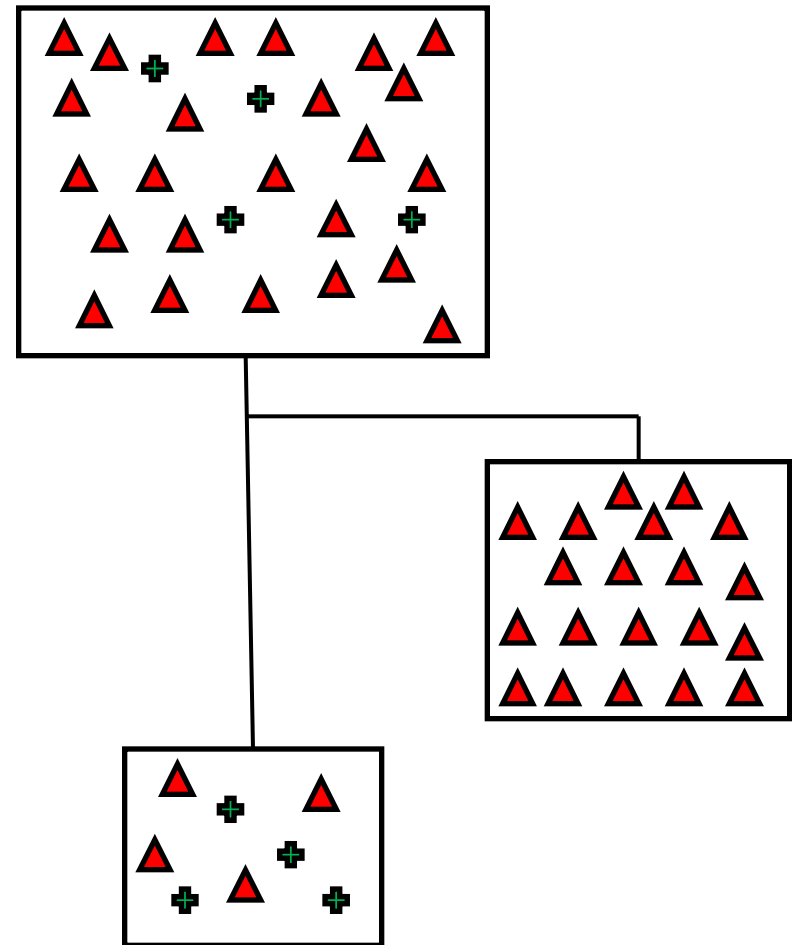
Абсолютное концентрирование — операция, в результате которой микрокомпоненты переводят из **большой** массы образца в **малую** массу концентрата; при этом концентрация микрокомпонентов повышается.



Основные понятия и термины.

Относительное концентрирование

Относительное Концентрирование — операция, в результате которой **увеличивается соотношение** между микрокомпонентами и главными мешающими макрокомпонентами и происходит **замена матрицы**, по тем или иным причинам затрудняющая анализ, на иную органическую или неорганическую матрицу



ПРИМЕРЫ

1. Абсолютное концентрирование

Упаривание матрицы при анализе вод, растворов минеральных кислот, органических растворителей

Например, при упаривании 20 мл раствора свинца до 1 мл мы увеличиваем отношение массы определяемого компонента к общей массе пробы в 20 раз (при условии, что определяемый компонент полностью остался в растворе).

Другими словами, мы сконцентрировали в 20 раз.

ПРИМЕРЫ

2. Относительное концентрирование

В тех же 20 мл раствора свинца содержался еще и цинк, причем его было в 100 раз больше, чем свинца. Мы провели концентрирование свинца, например экстракцией в 20 мл, при этом количество цинка сократили в 20 раз, теперь его лишь в 5 раз больше, чем свинца.

Мы можем получить концентрат того же объема в 20 мл, при этом концентрация свинца не изменилась, но зато изменилась концентрация цинка.

Важно: те количества цинка, что перешли в экстракт, уже не будут мешать последующему определению свинца

На практике относительное и абсолютное концентрирование часто комбинируют: заменяют матричные компоненты на иную матрицу и «сжимают» концентрат микрокомпонентов до необходимой массы, например, выпариванием

Основные понятия и термины

Индивидуальное концентрирование – это операция, в результате которой из анализируемого объекта выделяют один микрокомпонент или последовательно несколько микрокомпонентов

Групповое концентрирование – это операция, в результате которой из анализируемого объекта за один прием выделяют сразу несколько микрокомпонентов

Как проводят концентрирование ?

1. Удалением матрицы

Когда?

- а) в случае, когда она имеет простой состав (1-2 элемента) и можно подобрать соответствующий метод концентрирования (испарение, экстракция);**
- б) при проведении группового концентрирования**

1. Выделением микрокомпонентов

Когда?

- а) в случае многоэлементной матрицы и некоторых методов концентрирования (соосаждение);**
- б) при проведении избирательного концентрирования**

Сочетание концентрирования с последующим определением

Комбинированные и гибридные методы анализа (1970-е годы, чл-корр. АН СССР Ю.А. Золотов)

Комбинированные методы – это методы, которые основаны на последовательном использовании независимых приемов разделения (концентрирования) и определения

- Нет строгой привязки метода разделения к какому-то определенному методу определения.***
- Определение проводят не в концентрате, а в растворе, полученном после дополнительной подготовки концентрата. Концентрат может быть проанализирован любым методом.***

Сочетание концентрирования с последующим определением

Гибридные методы – это методы, которые основаны на тесном сочетании методов разделения (концентрирования) и последующего определения, взаимном влиянии этих приемов, приводящем к образованию нерасторжимой комбинации, нередко реализуемой в виде единого аналитического прибора.

Важно!

1. *Концентрат или продукт разделения в большинстве случаев не надо подвергать дополнительной подготовке и приспособливать к последующему определению.*
2. *Гибридные методы часто превосходят комбинированные по метрологическим характеристикам и затратам, их проще автоматизировать.*

Примеры гибридных методов анализа

1. Хроматографические методы.

Разделение компонентов осуществляют с помощью хроматографической колонки, а определение – с использованием различных детекторов.

2. Инверсионная вольтамперометрия.

В одном приборе осуществляется групповое концентрирование микрокомпонентов на поверхности индикаторного электрода с последующим электрохимическим растворением концентрата и регистрацией величины тока электрорастворения.

3. Сорбционно-спектроскопические и экстракционно-спектроскопические методы, сочетающие сорбционное (экстракционное) концентрирование микрокомпонентов с их определением непосредственно в твердом концентрате (экстракте) с помощью различных спектроскопических методов.

«On-line» методы анализа

В этих методах анализа реализуется все более плотное сочетание концентрирования не только с определением, но и отбором пробы и ее предварительной подготовкой. Такая гибридизация все чаще осуществляется автоматически, в том числе в потоке. Методы характеризуются высокими чувствительностью и производительностью, а также воспроизводимостью, обусловленной использованием замкнутых систем и точным дозированием растворов.

Примеры

1. Проточные сорбционно-спектроскопические методы

В непрерывном режиме осуществляют концентрирование элементов на микроколонке, их десорбцию и определение в пламени атомно-абсорбционного спектрометра.

2. Сорбционно-ВЭЖХ методы

В циклическом режиме последовательно осуществляют сорбционное концентрирование микрокомпонентов, их десорбцию, разделение на колонке и определение.

При этом концентрат получают в неравновесных условиях и «целиком» доставляют в детектор в потоке жидкости или газа.

Достоинства концентрирования

- 1. Снижаются относительные и абсолютные пределы обнаружения**
- 2. Устраняется матричный эффект**
- 3. Уменьшается погрешность, связанная с отбором пробы, особенно если микрокомпоненты распределены в ней неравномерно**
- 4. На стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты**
- 5. Обеспечивается приемлемая стоимость анализа**

Недостатки концентрирования

- ◆ Усложняется и удлиняется определение
- ◆ Возрастает вероятность потерь и загрязнений
- ◆ Уменьшается число определяемых компонентов (иногда)

Количественные характеристики концентрирования

1. Коэффициент распределения

$$D = \frac{C_{A(1)}}{C_{A(2)}}$$

$C_{A(1)}$, $C_{A(2)}$ – общие концентрации вещества А в концентрате (1) и равновесной водной фазе (2)

2. Степень извлечения

$$R, \% = q_{\text{к}} / q_{\text{пр}} \times 100$$

где $q_{\text{(к)}}$ и $q_{\text{пр}}$ – абсолютные количества микроэлемента в концентрате и исходной пробе

3. Коэффициент разделения

$$\alpha_{A/B} = D_A : D_B$$

Условие хорошего разделения двух веществ :

$$\alpha_{A/B} \geq 10^4, \text{ и}$$
$$D_A \cdot D_B \approx 1.$$

Почему?

Для количественного разделения двух веществ А и В, необходимо, чтобы 99 % вещества А перешло в концентрат, а 99 % вещества В осталось в равновесной водной фазе.

4. Коэффициент концентрирования

$$K = (q_k / Q_k) : (q_{пр} / Q_{пр})$$

q_k и $q_{пр}$ – абсолютные количества микроэлемента в концентрате и исходной пробе,

Q_k и $Q_{пр}$ – абсолютные количества макроэлемента в концентрате и исходной пробе

Коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств микро- и макрокомпонентов в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе.

Классификация методов разделения и концентрирования по природе процесса

1. Химические и физико-химические методы

Экстракционные

Сорбционные

Осаждение и соосаждение

Частичное растворение матрицы

Электрохимические

Пробирная плавка

2. Физические методы

Испарение (упаривание, дистилляция, сублимация)

Кристаллизационные

Диффузионные

Фильтрационные

Методы диализа

.

**Классификация методов по фазовому состоянию системы в процессе
концентрирования и конечному состоянию концентрата
(основаны на различиях в распределении веществ между 2 фазами)**

Фазовое состояние системы в процессе концентрирования	Конечное фазовое состояние концентрата	Метод концентрирования
Жидкость – жидкость	Жидкость	Жидкость – жидкостная экстракция
	Твердое тело	Экстракция расплавами Пробирная плавка
Жидкость – твердое тело	Жидкость	Жидкостная экстракция из твердых матриц
	Твердое тело	Сорбция Осаждение и соосаждение Электролитическое выделение Направленная кристаллизация и зонная плавка
Жидкость – газ	Жидкость или газ	Газовая экстракция Испарение, отгонка с водяным паром, испарение в результате химических превращений Мокрая минерализация
Твердое тело (жидкость) – вещество в сверхкритическом состоянии	Вещество в сверхкритическом состоянии	Сверхкритическая флюидная экстракция

- В методах разделения и концентрирования веществ, основанных на различиях в межфазном распределении, всегда существуют ограничения по массопереносу.
- Из одной фазы в другую не может перейти вещества больше, чем это следует из коэффициента распределения.

Для решения задач, требующих увеличения массопереноса без возрастания объема разделяющей фазы, более перспективными оказались две группы методов, основанные:

- 1) на индуцируемом межфазном переносе вещества из одной фазы в другую, через разделяющую их третью фазу, являющуюся мембраной, или
- 2) на разделении компонентов в пределах одной гомогенной фазы под воздействием электрического, магнитного, гравитационного или теплового полей.

Мембранные методы разделения

(основаны на индуцируемом межфазном переносе вещества из одной фазы в другую, через разделяющую их третью фазу, являющуюся мембраной)

Система фаз	Движущая сила процесса		
	Градиент химического потенциала	Градиент электрического потенциала	Градиент давления
Жидкость – жидкость – жидкость	Диализ через жидкие мембраны	Электродиализ через жидкие мембраны	—
Жидкость – твердое тело – жидкость	Диализ	Электродиализ, донановский диализ, электроосмос	Ультрафилтрация, обратный осмос
Жидкость – твердое тело – газ	Испарение через мембрану	—	—
Газ – твердое тело – газ	Газодиффузионное разделение	—	—

Методы внутрифазного разделения

(основаны на разделении компонентов в пределах одной гомогенной фазы под воздействием электрического, магнитного, гравитационного или теплового полей)

Агрегатное состояние фазы, которой происходит разделение	Вид сил, вызывающих пространственное перемещение		
	Электрическое поле ионов, атомов или молекул	Электрическое и магнитное поле	Центробежная сила или гравитационное поле
Жидкость	Электрофорез (электромиграция)	—	Ультрацентрифугирование
Газ	Электрофорез	Масс-сепарация	Ультрацентрифугирование

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ (К)

Критерии оценки:

- Возможность индивидуального К.
- Возможность группового К.
- Величина коэффициента концентрирования.
- Воспроизводимость результатов К
(влияние матрицы, опасность потерь и т.п.).
- Возможность сочетания с другими методами К.
- Возможность сочетания с методами последующего определения.
- Возможность автоматизации.
- Экспрессность.
- Простота.
- Доступность.
- Применимость к широкому кругу задач
(объекты различной природы, микрокомпоненты различной природы и др.).
- Требования к квалификации исполнителя.
- Обеспеченность приборами, устройствами.
- Распространенность.
- Обеспеченность методиками.
- Экономичность метода.

***РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ МЕТОДОВ К.
ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ***

**Сорбция > Жидкостная экстракция (Э.) >
Сверхкритическая флюидная Э. > Газовая Э. >
Мокрая и сухая минерализация > Другие методы К.**

**Общая характеристика
экстракционных методов
разделения и концентрирования**

ЭКСТРАКЦИЯ (Э), ЭКСТРАГИРОВАНИЕ

(*extraction* –извлечение, от лат. *Extraho* – вытягиваю, извлекаю) – это перевод одного или нескольких компонентов из жидкости или твердого тела в другую жидкую или газообразную фазу.

Различают:

- **Жидкость-жидкостную экстракцию**
- **Жидкостную экстракцию из твердых тел**
 - Экстракция в аппарате Сокслета*
 - Ультразвуковая Э. и Э. микроволновом поле*
 - Экстракция в субкритических условиях*
 - Экстракция субкритической водой*
- **Сверхкритическую флюидную экстракцию**
- **Твердофазную экстракцию**
- **Газовую экстракцию**

Жидкость-жидкостная экстракция

ЭКСТРАКЦИЯ (Э.) – это *процесс* распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями и соответствующий *метод* выделения, разделения и концентрирования, основанный на таком распределении

ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Достоинства метода:

- Универсальность;
- Возможность выбора большого числа экстрагентов;
- Возможность регулирования селективности (рН, состав фаз, температура);
- Простота и доступность оборудования

Недостатки

- Необходимость работы с горючими и токсичными растворителями (300 мл CH_2Cl_2 загрязняет на уровне ПДК – $5 \times 10^{-6}\%$ – 6 млн. литров воды или 6 млн. м^3 воздуха);
- Необходимость использования растворителей высокой степени чистоты

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Экстрагент – органический растворитель, содержащий или не содержащий другие компоненты и экстрагирующее вещество.

Экстракционный реагент – соединение, ответственное за образование экстрагируемого компонента.

Разбавители – инертные органические растворители (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 и др.) , применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстракционного реагента.

Экстракт – фаза, отделенная от водной фазы и содержащая экстрагированные соединения.

Реэкстракция – перевод вещества из органической фазы в водную

Реэкстрагент –раствор, используемый для реэкстракции.

Экстракционная система – две взаимно нерастворимые жидкости и распределяемый между ними компонент

***ПРИ ОПИСАНИИ Э. И ВЫБОРЕ УСЛОВИЙ
НАС БУДУТ ИНТЕРЕСОВАТЬ:***

- 1. Движущая сила процесса**
- 2. Тип экстрагента, характер его взаимодействия с экстрагируемым компонентом**
- 3. Способ осуществления Э.**
- 4. Количественные характеристики Э.**

Условия экстракции вещества

Гидратация ↔ Сольватация

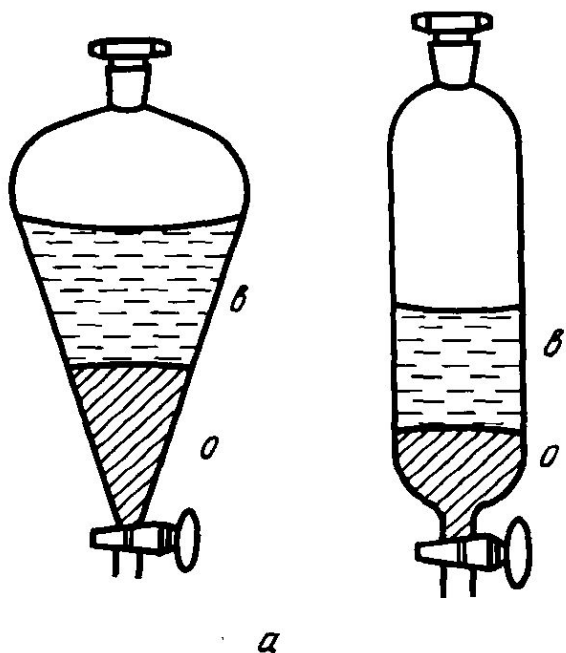
$\Delta G_{\text{гидр.}} < \Delta G_{\text{сольв.}}$

Чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации экстрагирующихся соединений, тем выше степень извлечения

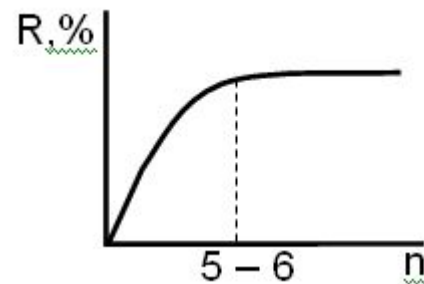
- 1. Нейтрализация заряда.** *Чтобы ион металла и другие заряженные частицы перешли в органическую фазу, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; заряженные частицы можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов*
- 2. Гидрофобность.** *Чтобы соединение полностью экстрагировалось, необходимо обеспечить его гидрофобность, т. е. должны, как правило, отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.) и внешняя органическая часть соединения должна быть достаточно объемистой и могла блокировать гидрофильную часть молекулы.*
- 3. Размер молекулы.** *С увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.*
- 4. Заряд ионов в составе ИА.** *Экстракция ионных ассоциатов ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже — двух- и особенно трехзарядные.*
- 5. Устойчивость комплексов.** *При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.*

Способы осуществления Э.

Периодическая Э.



$$R = 100 \left[1 - \frac{1}{\left(D \frac{V_0}{V_R} + 1 \right)^n} \right]$$



$V_B = 0,1 - 1$ л ; $n = 3 - 5$; $V_0 = 50 - 200$ мл;
экстракт упаривают до $0,5 - 1,0$ мл.

Способы осуществления жидкость-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ)

ЖЖМЭ - экстракция из водного раствора в небольшое количество несмешиваемого с водой растворителя (от 50 мкл до 1 мл)

Преимущества ЖЖМЭ: экономия растворителей, миниатюризация процесса, экспрессность

Способы осуществления ЖЖМЭ

1. Микроэкстракция методом одной капли
2. Дисперсионная жидкостная микроэкстракция
3. Гомогенная экстракция
4. Мицеллярная экстракция

Э. в одну каплю органического растворителя (Single drop microextraction)

- Ее проводят в микроэкстракторе, который представляет собой пробирку емкостью 1 см³ с конусным дном и устройством для магнитного перемешивания.
- В верхнюю часть пробирки вводят фторопластовый стержень с лункой на конце (зонд), в него помещают каплю экстрагента. Зонд погружают в анализируемый раствор, раствор перемешивают в течение 5 мин, при этом капля остается в лунке.
- По окончании экстракции экстракт анализируют методом газовой хроматографии.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микро-экстракция (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME, 2006 г)

Экстрагент: органический растворитель, плохо или совсем не смешивающийся с водой;

Диспергент (диспергирующий растворитель): органический полярный растворитель, хорошо смешивающийся с водой и способный растворять экстрагент.

Способ осуществления Э.: Анализируемый раствор, экстрагент и диспергирующий растворитель смешивают в центрифужной пробирке, встряхивают и центрифугируют образующуюся эмульсию в течение нескольких минут. Затем органическую фазу отбирают микрошприцем, упаривают, растворяют в подходящем растворителе и анализируют методами ВЭЖХ.

Преимущества DLLME: являются простота эксплуатации, эффективность и низкая стоимость.

Гомогенная экстракция или экстракция гидрофильными растворителями

Экстрагенты – растворители, которые полностью (этанол, пропанол, изопропанол и ацетон) или частично (бутанол, изобутанол, пентанол, изопентанол и метилэтилкетон) смешивающиеся с водой, а также водные растворы полиэтиленгликолей и других водорастворимых полимеров.

За счет чего происходит расслаивание системы (образование самостоятельной органической фазы)?

В водную пробу вводят большие количества нейтральных солей – высаливателей и/или снижают температуру водно-органического раствора.

Как выбирают высаливатели?

Высаливатели должны хорошо растворяться в воде и минимально растворяться в органическом растворителе; они должны обладать высокими гидратными числами.

Высаливатели – нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты калия, натрия или аммония

Гомогенная экстракция или экстракция гидрофильными растворителями

Преимущества гомогенной Э.

- Сокращение времени достижения экстракционного равновесия;
- Увеличение степеней извлечения и коэффициентов концентрирования микрокомпонентов;
- Отпадает необходимость в реэкстракции;
- Можно проводить определение выделенных компонентов непосредственно в экстрактах методом атомно-абсорбционной спектроскопии или электрохимическими методами.

Недостатки гомогенной Э.

В экстракте всегда содержится достаточно большое количество воды и солей, используемых в качестве высаливателей

Мицеллярная экстракция или экстракция на основе точки помутнения (cloud point extraction)

Экстрагенты – структурно-организованные среды на основе мицелл ПАВ

Способ осуществления Э.: метод основан на фазовом расслаивании гомогенного раствора ПАВ на две фазы:

1. фазу, обогащённую ПАВ

(в этой фазе содержатся проэкстрагированные вещества, преимущественно гидрофобные, которые до фазового разделения были распределены по всему объёму);

2. водную фазу, содержащую ПАВ до ККМ и остаточные количества непроэкстрагированных веществ.

Мицеллярная экстракция

За счет чего происходит расслаивание системы (образование самостоятельной органической фазы)?

Мицеллярные системы на основе неионных ПАВ:

фазы образуются при нагревании раствора выше критической температуры либо при введении в мицеллярную систему небольшого количества органического растворителя (например, хлороформа)

Мицеллярные системы на основе цвиттер-ионных ПАВ: фазы образуются при охлаждении раствора.

Мицеллярные системы на основе катионных ПАВ: экстракцию проводят в присутствии больших количеств электролитов (например, 25 мас.% NaCl) и небольшого количества 1-октанола или анионных ПАВ.

Мицеллярные системы на основе анионных ПАВ:

разделение осуществляют за счет введения больших количеств соляной кислоты, концентрация которой в растворе составляет 6 моль/л.

Преимущества мицеллярной Э.

- **Высокая степень извлечения веществ различной природы;**
- **Большая емкость органической фазы;**
- **Простота и экспрессность метода;**
- **Отсутствие органических растворителей;**
- **Удобство совмещения концентрирования с последующим определением выделенных соединений хроматографическими методами.**

5. Экстракция расплавами

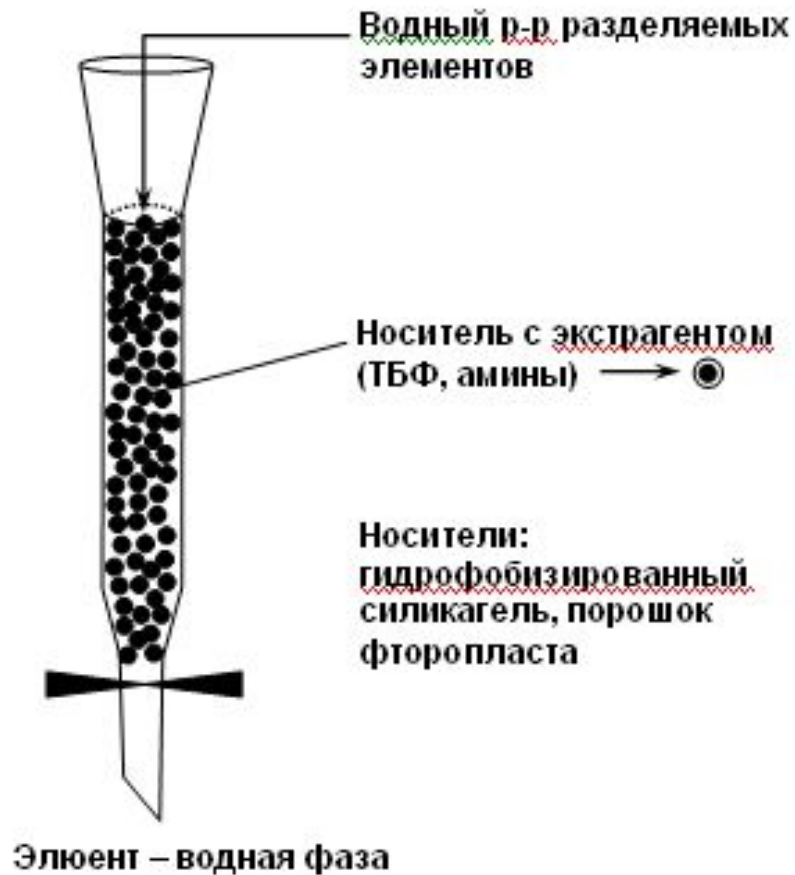
Экстрагенты:

1. Расплав орг. реагента ($\delta - \text{Ox}$)
2. Расплав орг. реагента в легкоплавком растворителе

Преимущества:

$> C_{\text{HR}}, > R, \%$
выше $t^0, > R\%$
 $\text{Э} + \text{РФА}$

6. Экстракционная хроматография



КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАКЦИИ

1. Константа распределения (K_D)

$$K_D^o = \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(B)}} \approx \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(B)}} \approx \frac{S_{A(o)}}{S_{A(B)}}$$

2. Коэффициент распределения

$$D = \frac{C_{A(o)}}{C_{A(B)}}$$

$C_{A(o)}$, $C_{A(B)}$ – общие концентрации вещества A в орган. и водн. фазах

3. Степень извлечения

$$R, \% = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(o)} + Q_{(B)}} \cdot 100 = \frac{c_{(o)} \cdot V_{(o)}}{c_{(o)} \cdot V_{(o)} + c_{(B)} \cdot V_{(B)}} \cdot 100$$

где $Q_{(o)}$ и $Q_{(B)}$ – количество вещества в органической и водной фазах; $c_{(o)}$ и $c_{(B)}$ – концентрация вещества в фазах; $V_{(o)}$ и $V_{(B)}$ – объемы фаз.

$$R, \% = \frac{D}{D + \frac{V_{(B)}}{V_{(o)}}} \cdot 100$$

Если $V_{(B)} = V_{(o)}$, то

$$R, \% = \frac{D}{D + 1} \cdot 100$$

$R, \% \uparrow$, если $\uparrow V_{(o)}$ при $V_{(B)} = \text{const}$

4. Степень извлечения после n-кратной экстракции

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \right]$$

Пример: Коэффициент распределения фенола в системе вода – октиловый спирт равен 31. Объем водной фазы, из которой экстрагируют фенол, равен 100,0 мл. Рассчитайте и сравните степень извлечения фенола при:

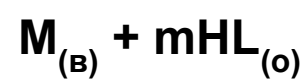
- а) однократной экстракции 5,0 мл октилового спирта;
- б) однократной экстракции 25,0 мл октилового спирта;
- в) 5-кратной экстракции порциями октилового спирта по 5,0 мл.

Решение:

$$\text{а) } R, \% = \frac{D}{D + V_{(B)}/V_{(o)}} \cdot 100 = \frac{31}{31 + 100/5} \cdot 100 = 60,8\%$$

$$\text{б) } R = \frac{31}{31 + 100/25} \cdot 100 = 88,6\%$$

$$\text{в) } R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \cdot \frac{V_{(o)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \right] = 100 \left[1 - \frac{1}{31 \left[\frac{5}{100} + 1 \right]^5} \right] = 99,1\%$$



3. Константа экстракции
(K_{ex})



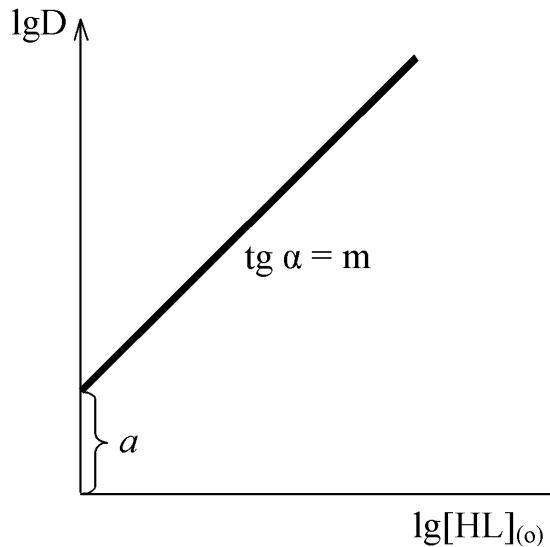
$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)} [H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)} [HL]_{(O)}^m} = D \times \frac{[H^+]_{(B)}^m}{[HL]_{(O)}^m}$$

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(O)}^m}{[H^+]_{(B)}^m}$$

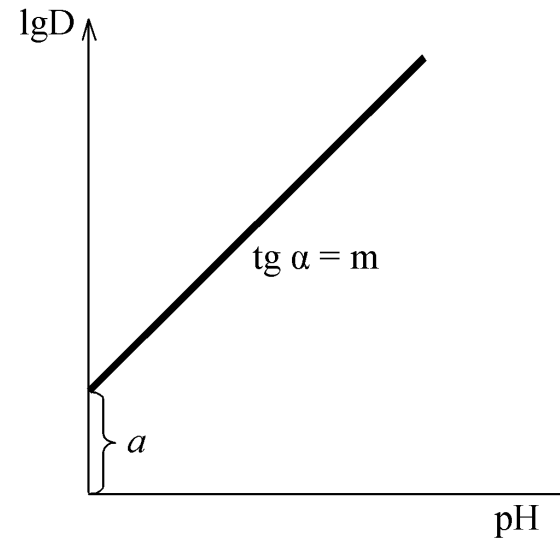
$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(O)} + m \text{pH}$$

$$[HL]_{(O)} \text{ const}$$

pH = const



$$\alpha = \lg K_{ex} + m \text{pH}$$



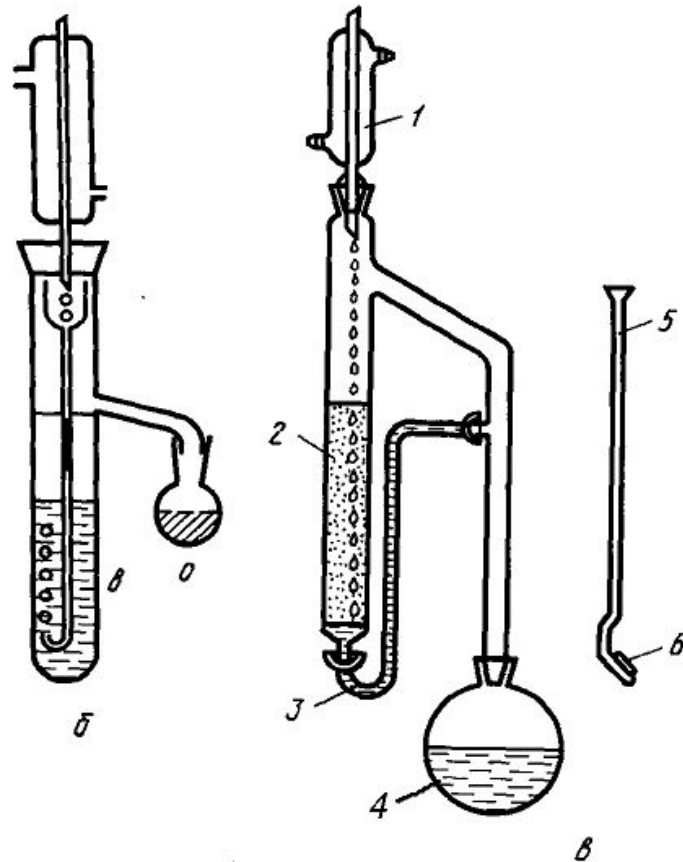
$$\alpha = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(O)}$$

Спасибо за внимание

Вопросы

1. Назовите основные виды концентрирования.
2. Что такое коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициент разделения?
3. При каких значениях коэффициентов разделения и коэффициентов распределения достигается количественное разделение веществ?
4. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, разбавитель, экстракт.
5. Дайте определение понятию коэффициент разделения. Укажите условия разделения двух веществ А и В, если объемы фаз равны.
6. Дайте определение понятию степень извлечения. Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?
7. Коэффициент распределения 2,6-динитрофенола между водой и октиловым спиртом равен 15. Рассчитайте степень извлечения 2,6-динитрофенола, а также его концентрацию, оставшуюся в водной фазе после экстракции из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора 20,0 мл октилового спирта. Как можно повысить степень извлечения?

2. Непрерывная (полупротивоточная) Э.



Приборы для непрерывной экстракции (плотность экстрагента ниже (слева) и выше (справа) плотности воды): 1 — холодильник; 2 — экстрагируемая жидкость; 3 — трубка возврата экстрагента; 4 — резервуар для экстрагента; 5 — воронка для диспергирования растворителя; 6 — пористый стеклянный диск

Классификация методов разделения и концентрирования по фазовому признаку (наличию и характеру фазовых переходов)

Можно выделить 4 группы, основанные на:

- 1. Образовании выделяемым веществом новой фазы**
- 2. Различиях в распределении веществ между фазами**
- 3. Различиях в массопереносе (индуцированный переход вещества из одной фазы в другую, через разделяющую их третью)**
- 4. Механизмах внутрифазового распределения**

Классификация методов разделения и концентрирования по фазовому признаку (наличию и характеру фазовых переходов)

Можно выделить 4 группы, основанные на:

- 1. Образовании выделяемым веществом новой фазы**
- 2. Различиях в распределении веществ между фазами**
- 3. Различиях в массопереносе (индуцированный переход вещества из одной фазы в другую, через разделяющую их третью)**
- 4. Механизмах внутрифазового распределения**

Методы разделения, основанные на образовании веществом новой фазы

Агрегатное состояние фазы, в которой находится исх. смесь веществ	Агрегатное состояние выделяемой фазы		
	Твердое тело	Газ	Жидкость
Жидкость	Осаждение Электроосаждение Вымораживание Кристаллизация	Отгонка Дистилляция Ректификация	—
Газ	—	—	Вымораживание
Твердое тело	—	Возгонка	Селективное растворение

Мембранные методы разделения

Система фаз	Движущая сила процесса		
	Градиент химического потенциала	Градиент электрического потенциала	Градиент давления
Жидкость – жидкость – жидкость	Диализ через жидкие мембраны	Электродиализ через жидкие мембраны	—
Жидкость – твердое тело – жидкость	Диализ	Электродиализ, донановский диализ, электроосмос	Ультрафильтрация, обратный осмос
Жидкость – твердое тело – газ	Испарение через мембрану	—	—
Газ – твердое тело – газ	Газодиффузионное разделение	—	—

Методы внутрифазного разделения

Агрегатное состояние фазы, которой происходит разделение	Вид сил, вызывающих пространственное перемещение ионов атомов или молекул		
	Электрическое поле	Электрическое и магнитное поле	Центробежная сила или гравитационное поле
Жидкость	Электрофорез (электромиграция)	—	Ультрацентрифугирование
Газ	Электрофорез	Масс-сепарация	Ультрацентрифугирование