



Методы разделения и концентрирования

Гиндуллина Т.М.

Лекция по дисциплине
«Аналитическая химия и ФХМА. Ч.2»

- 
- Физические и химические свойства веществ, на которых основаны аналитические методы, редко бывают специфичными, скорее, наоборот, несколько веществ обладают одними и теми же свойствами
 - Поэтому в ходе анализа приходится устранять влияние мешающих веществ
 - Для устранения влияния веществ, мешающих аналитическому определению известны два приема

1. Маскирование

- Это торможение или полное подавление химической реакции в присутствии веществ, способных изменить ее направление или скорость
- При маскировании мешающие компоненты переводят в такую форму, которая уже не оказывает мешающего влияния. При этом мешающие компоненты остаются в анализируемом растворе
- Различают два вида маскирования – *термодинамическое* (равновесное) и *кинетическое* (неравновесное)

- При *термодинамическом маскировании* создают условия, при которых условная константа реакции понижается до такой степени, что реакция идет незначительно
- Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для того, чтобы надежно зафиксировать аналитический сигнал
- *Кинетическое маскирование* основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом

Действие маскирующих веществ

- **1.** Образуют с мешающими веществами более устойчивые соединения, чем с определяемыми
- Например, при определении Co^{2+} по реакции
- $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ - комплекс голубого цвета
- Мешают ионы Fe^{3+}
- $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{3-n}$, $n=1\dots 6$; - комплекс красного цвета
- маскирующий агент – F^- -ионы:
- $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}]^{6-}$ – бесцветный комплекс, более устойчивый, чем комплекс с роданид-ионами

- **2.** Предотвращают образование малорастворимых гидроксидов
- Например, в присутствии винной кислоты гидрат оксида Fe(III) не осаждается аммиаком вплоть до pH 9–10
- **3.** Изменяют степень окисления мешающего иона
- Например, мешающее влияние Cr(III) при титровании алюминия и железа трилоном Б устраняют окислением его до Cr(VI)

- **Маскирующие агенты:** комплексоны, оксикислоты (винная, лимонная, малоновая, салициловая), полифосфаты, образующие 6-членные хелаты, полиамины, глицерин, тиомочевина, Cl^- , CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 и др.
- **Преимущества** маскирования перед разделением: не происходит образования новой фазы, исключаются операции отделения фаз друг от друга
- Маскирование не всегда эффективно, особенно, для многокомпонентных смесей

2. Разделение и концентрирование

- Разделение и концентрирование проводят в случае, если:
- 1) проба содержит компоненты, мешающие определению
- 2) концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода
- 3) определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе
- **Разделение** – процесс распределения компонентов между двумя фазами, которые затем отделяют друг от друга

- Процесс концентрирования имеет много общего с процессом разделения в технике выполнения и в теоретическом аспекте
- **Концентрирование** – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента
- **Отличие:**
- При **разделении** концентрации компонентов могут быть близки, а могут и сильно различаться
- При **концентрировании** концентрации компонентов резко различаются

- В ходе концентрирования микроколичество вещества
- **а)** собирается в меньшем объеме или массе – *абсолютное концентрирование* (упаривание матрицы при анализе вод)
- **б)** отделяется от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышается – *относительное концентрирование*
- при относительном концентрировании происходит замена матрицы, затрудняющей анализ, на иную - органическую или неорганическую

- При разделении и концентрировании предпочтительно распределение между двумя фазами, такими, как: Ж-Ж, Ж-Г, Ж-Т, Т-Г
- Чтобы однородную систему превратить в двухфазную
 - проводят вспомогательную операцию (осаждение, кристаллизация, дистилляция и др.)
 - вводят вспомогательную фазу – Ж, Т, Г (хроматография, экстракция, сорбция)

- Итак, большинство методов разделения основано на распределении между двумя фазами
- Пусть **A** и **B** – компоненты в пробе
- При разделении компоненты **A** и **B** распределяются между двумя фазами
 - $A_1 \leftrightarrow A_2 \quad B_1 \leftrightarrow B_2$
- Абсолютно полное извлечение, а значит и разделение невозможны
- *Эффективность разделения* можно выразить следующими характеристиками

- **1. Коэффициент распределения D :**

$$D_A = \frac{C_1^A}{C_2^A} \quad D_B = \frac{C_1^B}{C_2^B}$$

- C_1, C_2 – общая концентрация компонентов в обеих фазах
- **2. Степень извлечения вещества А из 1 фазы**

$R, \%$:

$$R_A = \frac{Q_1^A}{Q_1^A + Q_2^A}$$

- Q - количество вещества. Извлечение считают количественным, если $R_A \geq 99,9\%$, $R_B \leq 0,1\%$
- **3. Коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$**

- Разделение эффективно, если $\alpha_{A/B} \rightarrow \infty$, а произведение $D_A \cdot D_B \rightarrow 1$
- Пусть $\alpha_{A/B} = 10^4$

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^{-1}	10^{-5}	9,1	0,001
10^2	10^{-2}	99,0	0,99 - эфф.разд.
10^5	10	100	90,9

Основные методы разделения

- **1.** Осаждение и соосаждение
- **2.** Экстракция
- **3.** Хроматографические методы
- **4.** Электрохимические методы
- **5.** Методы испарения
- **6.** Кинетические методы и др.

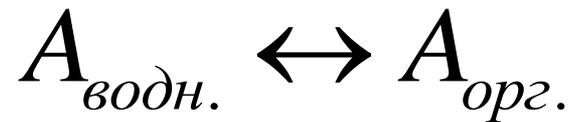
1. Осаждение

- Разделение основано на различии в растворимости (K_s°) определяемого и мешающего компонентов
- Осаждение используют, как правило, для разделения неорганических веществ
- Для разделения пригодны почти все селективные реагенты-осадители - органические и неорганические
- Методы комбинируют с такими методами определения, которые дают аналитический сигнал от твердой пробы – АЭС или РФА

- Пример. Разделение Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} в виде гидроксидов в зависимости от pH раствора
- $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$, $2,6 < \text{pH} < 9,9$
- $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$, $10,4 < \text{pH} < 12,4$
- При осаждении обычно выделяют матрицу – основной компонент, т.к. микрокомпонент, как правило, не образуют собственную твердую фазу
- микрокомпоненты выделяют за счет соосаждения на поверхности коллекторов – малорастворимых неорганических или органических соединений
- Органический коллектор легко выжечь при прокаливании или растворить

2. Экстракция

- **Экстракция** – извлечение, выдергивание - метод разделения, выделения и концентрирования
- Основана на физико-химическом процессе распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, чаще – водной и органической:



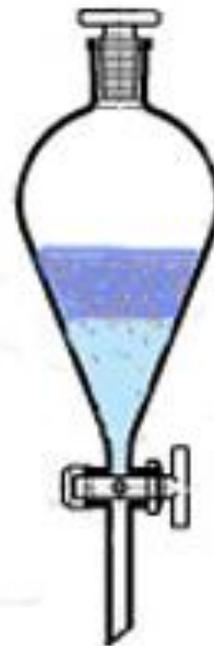
- Иногда второй фазой может быть расплав (нафталин)
- Константа равновесия этого процесса называется константой распределения:
- $K_D = [A]_{\text{орг}} / [A]_{\text{вод}}$ (отличие: $D = C_{A,\text{орг}} / C_{A,\text{вод}}$)

- На практике к смеси компонентов **A** и **B** в водной фазе прибавляют органическое или неорганическое соединение (*экстрагент*) в органическом растворителе (*разбавителе*)
- **A** образует с экстрагентом соединение, хорошо растворимое в разбавителе и не растворимое в воде:
- $(A+B)_{\text{вод}} + \text{экстрагент} \rightarrow A_{\text{орг}}$
- **B** не реагирует с экстрагентом и остается в водной фазе
- Органическая фаза, отделенная от водной и содержащая экстрагированное соединение, называется *экстрактом*

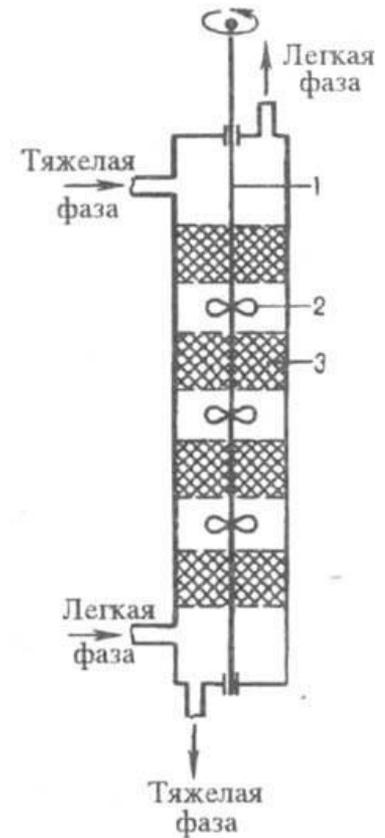
- **Экстрагенты:** эфиры, кетоны, N-, S-содержащие соединения
- **Разбавители:** улучшают экстракционные и физические свойства органической фазы
- Они должны иметь:
 - относительную плотность значительно больше или меньше плотности воды,
 - слабую растворимость в воде,
 - малую токсичность,
 - невысокую стоимость
- Широко используются CCl_4 ($\rho=1,59$), CHCl_3 ($\rho=1,49$), бензол ($\rho=0,88$), толуол ($0,871$), гексан ($0,66$)

Способы проведения экстракции

- Экстракцию в лабораторных условиях проводят встряхиванием в делительной воронке для контакта фаз, время встряхивания 1-5 мин, затем фазы разделяют
- Процесс можно повторить, используя порции свежего экстрагента
- Это – *периодическая* экстракция



- В промышленных условиях проводят непрерывное относительное перемещение двух фаз, водная фаза обычно остается неподвижной – **непрерывная** экстракция
- либо верхнюю, как правило, органическую фазу перемещают через серию экстракционных трубок со свежими порциями водной фазы – **противоточная** экстракция



- 
- Экстракция широко используется для разделения смесей элементов
 - Разделение возможно и при использовании группового экстрагента, если варьировать рН, концентрации компонентов, разбавитель
 - Метод экстракции отличается простотой, экспрессностью, универсальностью – для любого вещества можно подобрать экстрагент
 - определение можно вести непосредственно в экстракте – спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия

3. Электрохимические методы

- *Электровыделение* вещества на твердом электроде в элементном состоянии или в виде какого-то соединения
- Материал электрода – графит, стеклоуглерод, Pt, Ag, Cu, W, сплавы Pt и Ir, Hg
- Для разделения используется разница в потенциалах электровосстановления элементов
- Можно выделить группу компонентов, можно – селективно выделить компонент
- Пример. $E=0,005-0,04$ В на графите можно выделить в элементном состоянии Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, в виде оксидов - Co, Cr, Fe, Mn
- Для определения используют метод в «чистом» виде – электрогравиметрия, либо сочетают с ААС, АЭС, РФА
- На электровыделении основан метод ИВА

- **Цементация** (внутренний электролиз) - восстановление микрокомпонентов на металлах с достаточно отрицательными потенциалами (алюминий, цинк, магний) или на амальгамах электроотрицательных металлов
- При цементации происходят одновременно два процесса: катодный (выделение компонента) и анодный (растворение цементирующего металла)
- Например, выделение микроэлементов из вод на металлах-цементаторах (Al, Mg, Zn), обладающих простыми эмиссионными спектрами, поэтому последующее атомно-эмиссионное определение микроэлементов непосредственно в концентрате легко осуществляется

- **Электрофорез** – основан на различии в скорости движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле
- $v = zH/6\pi \cdot r \cdot \eta$
- z – заряд, r - радиус частиц
- H - напряженность поля
- η – вязкость среды
- Различают электрофорез
- фронтальный (простой), когда разделение идет в трубке с раствором электролита
- зонный (на носителе) - разделение идет в стабилизирующей среде, которая удерживает частицы на местах после отключения поля
- На скорость движения частиц влияет состав раствора, pH
- Главная область применения – биохимический анализ, разделение белков, нуклеиновых кислот, ферментов, алкалоидов

4. Методы испарения

- Основаны на различной летучести веществ. Вещество при нагревании переходит из жидкой фазы в газообразную, а затем конденсируется, образуя снова жидкую, иногда твердую фазу
- Разновидности метода:
- **Дистилляция.** Простая *дистилляция* – разделение происходит за счет разницы в температуре кипения
- Если $t_{\text{кип}}$ близки, процесс ведут в несколько стадий, т.е. происходит *ректификация*. Пар и конденсат движутся в колонне противотоком, пар последовательно обогащается летучими компонентами
- Иногда процесс ведут при пониженном давлении (если вещества термически неустойчивы)

- **Возгонка** (сублимация): переход вещества из одного агрегатного состояния в другое - Т-Г-Т - используется, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы. Круг веществ невелик
- **Отгонка**. Простая отгонка – выпаривание – используется для удаления веществ, которые находятся в форме готовых летучих соединений
- Пример. Отгонка матрицы при анализе летучих галогенидов $AsCl_3$, PCl_3 , $SbCl_5$, $TiCl_4$ и др.; отгонка матрицы при определении примесей в органических растворителях
- Микропримеси отгоняют реже, т.к. возможны потери

- *Отгонка с предварительным химическим превращением*, т.е. переводом вещества в летучее состояние за счет химической реакции
- Это метод сжигания органических проб (сухая и мокрая минерализация, озоление), используется в элементном органическом анализе
- Летучую фракцию (CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , N_2 и т.д.) улавливают каким-либо поглотителем и анализируют подходящим методом

5. Другие методы разделения

- *Управляемая кристаллизация*
- *Направленная кристаллизация* (в заданном направлении)
- *зонная плавка* (перемещение зоны жидкости в твердом теле в определенном направлении)
- В 1 случае возникает одна граница раздела между твердым телом и жидкостью – фронт кристаллизации. Передвигаясь в определенном направлении, компоненты смеси перераспределяются между жидкой и твердой фазами
- В зонной плавке две границы: фронт кристаллизации и фронт плавления
- часть материала расплавляют, при перемещении зоны расплава твердого тела микрокомпоненты перераспределяются между Ж и Т фазами
- Метод сочетают с атомно-эмиссионной спектроскопией. Может использоваться как метод очистки

- *Диффузионные методы* используют для разделения веществ в газообразном и жидком состоянии. При протекании смеси газов через пористые тела под действием градиента давления, концентрации, температуры происходит разделение частиц с различными молекулярными массами
- Количество движения больше у тяжелых молекул. С ростом температуры разность количества движения у тяжелых и легких молекул еще возрастает, тяжелые молекулы перемещаются в область низкой температуры, дольше сохраняют направление и скорость движения

- **Фильтрация** – этим методом можно выделить, например, очень мелкие частицы из аэрозолей и коллоидных растворов
- Ультрафильтрация, гель-фильтрация позволяют разделить молекулы по их размерам. В качестве фильтров используются бумага, графит, стекловолокно, кварц, синтетические материалы.
- Фильтр можно сжечь и определение вести, например, методом АЭС
- **Седиментация** – разделение под действием сил тяжести, при этом грубодисперсные частицы оседают
- Для осаждения более подвижных частиц небольшого размера нужно более высокое ускорение - это **ультрацентрифугирование**
- Методы используются для разделения суспензий и коллоидных растворов.

- *Диализ* - основан на различии скоростей прохождения разных частиц через мембрану – полупроницаемую перегородку
- Используются природные (целлофан, брезент) и полимерные мембраны
- Если разделяют ионы, можно использовать *электродиализ*
- Метод позволяет
- разделять ионы и молекулы, смеси ионов
- получать кислоты и основания из их солей
- экологично и экономично опреснять соленые воды
- получать ультрачистую воду для микроэлектроники
- стерилизовать растворы от бактерий и вирусов
- разделять изотопы

6. Методы сорбции и хроматографические методы

- *Сорбция* – процесс поглощения газов, паров и растворенного вещества твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами)
- Различают
- *адсорбцию* – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (адсорбента)
- *абсорбцию* – распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на сорбенте)
- *капиллярную конденсацию* – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества. Обычно наблюдают смешанные механизмы.
- *Сорбенты*: кремнеземы, оксид алюминия, цеолиты, активные угли, ионообменные и хелатообразующие синтетические смолы, обычные и химически модифицированные кремнеземы и целлюлоза, сорбенты на неорганической основе

- 
- Сорбцию используют для разделения и концентрирования веществ
 - Сочетают с любыми методами определения; определение можно проводить как в твердой фазе (спектроскопические методы), так и в жидкой фазе
 - Метод легко автоматизировать
 - Процесс сорбции можно вести в статических и динамических условиях
 - Динамический метод положен в основу **хроматографических методов разделения**