

Экоаналитическая химия

Лекция 2

Методы концентрирования и разделения в экоанализе

- Требования к методам экоаналитической химии
- Основные понятия и характеристики
- Классификация методов разделения
- Сущность отдельных методов концентрирования и разделения
- Примеры разделений в экоанализе
- Гибридные и комбинированные методы анализа

Проблема:

- ПДК бериллия в питьевой воде 0.0002 мг/л или $2.2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
- Нижняя граница концентраций, определяемых распространенными методами $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л.

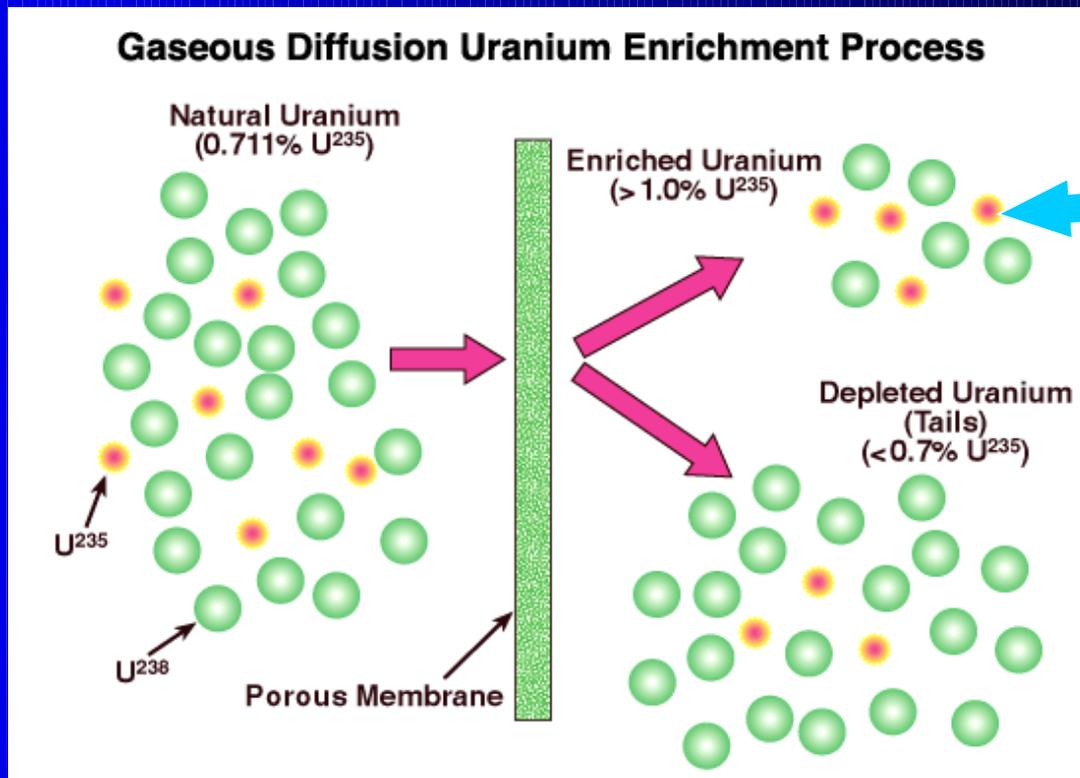
Что делать?



Основные понятия и характеристики

- Разделение – процесс или операция, в результате которой из исходной смеси получается несколько фракций. Фракции содержат индивидуальные компоненты или смеси с новым количественным и качественным составом.
- Аналитическое концентрирование – повышение содержания целевого (определяемого) вещества или группы веществ по отношению к матрице или матричным компонентам.

Пример разделения с концентрированием:



Фракция с повышенным соотношением целевой компонент-матрица

Количественные характеристики концентрирования и разделения

- Коэффициент концентрирования/разделения

$$k = \frac{\frac{q_{A_{\text{конечн.}}}}{q_{J_{\text{конечн.}}}}}{\frac{q_{A_{\text{исх.}}}}{q_{J_{\text{исх.}}}}}$$

q — количество;

A — определяемый (целевой) компонент;

J — сопутствующий (примесный) или матричный компонент (макрокомпонент).

- Коэффициент выделения или извлечения

$$R = \frac{q_{A_{\text{конечн.}}}}{q_{A_{\text{исх.}}}}$$

$$k = \frac{R_A}{R_J}$$

Классификация методов разделения

- 1. Образование веществом новой фазы
- 2. Различия в распределении веществ между 2 фазами
- 3. Мембранное разделение
- 4. Внутрифазное разделение (поле-поток-фракционирование-

FFF: field-flow-fraction)



Образование веществом новой фазы

Ф

Твердое тело

Выделяемая фаза

Газ

Жидкость

Различия в распределении веществ между 2 фазами

Система фаз

Способ осуществления распределения

Однократное

Многократное

Хроматография

Жидкость-
Жидкость-

Экстракция

М

ЖЖХ (ВЭЖХ)-
ОФ, НФ

Мембранные методы разделения

Система фаз

Движущая сила процесса

**Градиент
химического
потенциала**

**Градиент
электрического
потенциала**

Градиент давления

**Жидкость-
жидкость**

Диализ через
жидкие мембраны

Электродиализ
через жидкие
мембраны

-

Жидкость-

**Жидкость-
твердое**

Диализ

Электродиализ,
электроосмос

Ультрафильтрация,
Обратный осмос

тело-

Жидкость

**Жидкость-
твердое**

Испарение через
мембрану

-

-

тело-

Газ

Газодиффузное
раздел
ение

-

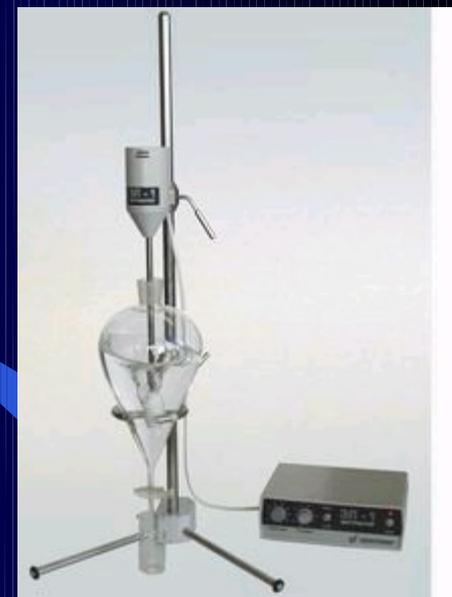
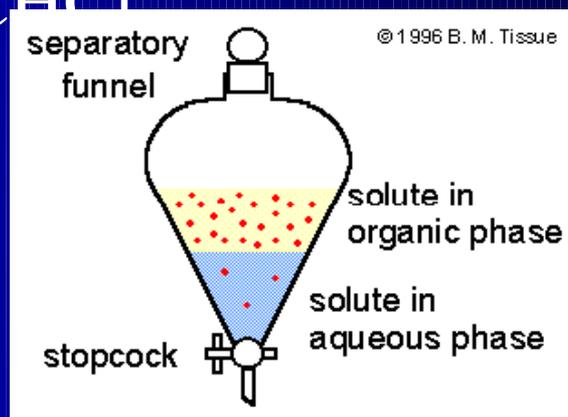
-

FFF: Внутрифазное разделение (поле-поток-фракционирование)

Фаза	Вид поля				
	Электр.	Электрическое и магнитное	Гравитационное (центробежная сила)	Тепловое	Механическое перемещение
Жидкость	Электрофорез (электромиграция) Электрич. FFF		Ультрацентрифугирование Седиментационные FFF	Термические FFF	Поточные FFF
Газ	Электрофорез	Масс-сепарация	Ультрацентрифугирование		

Примеры разделения: Экстракция

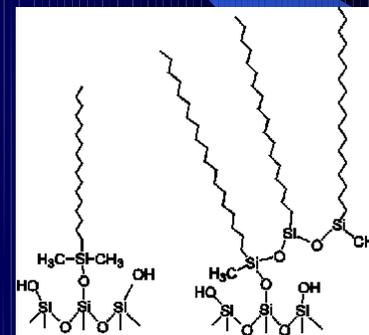
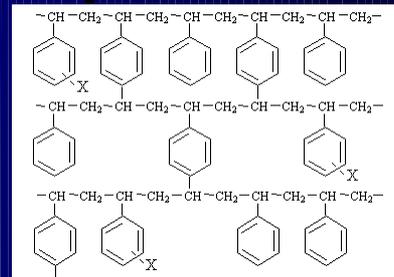
1 л воды + несколько
мл органического
растворителя,
несмешивающегося
с водой (CCl_4 , CHCl_3
и др.)



Примеры разделения: Твердофазная экстракция

Твердая фаза:

- -сополимеры полистирола и дивинилбензола;
- -модифицированные силикагели C2, C4, C8, C18, C₆H₁₁, C₆H₅; нитрофенил-; аминопропил-; ДМА; цианопропил-; диол-; и просто силикагель;
- -оксид алюминия;
- -силикат магния (флорисил);
- - полиамид 6;
- -ионообменники.



Примеры разделения: Твердофазная экстракция



Примеры разделения: Твердофазная экстракция

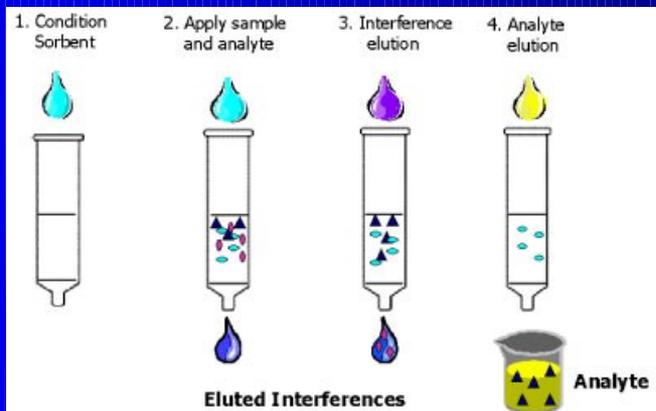


Figure 1: How SPE works

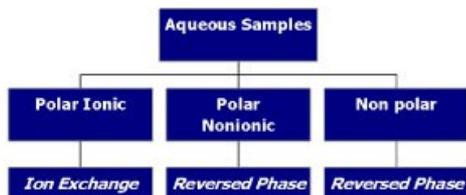


Figure 2: Media Selection Guide Aqueous Samples

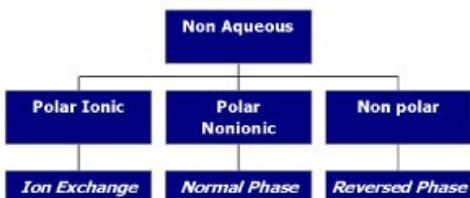
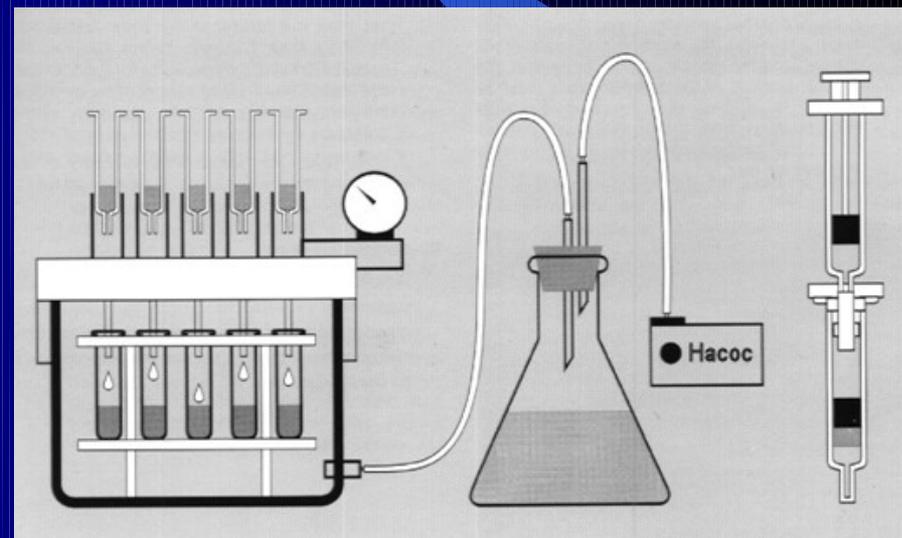
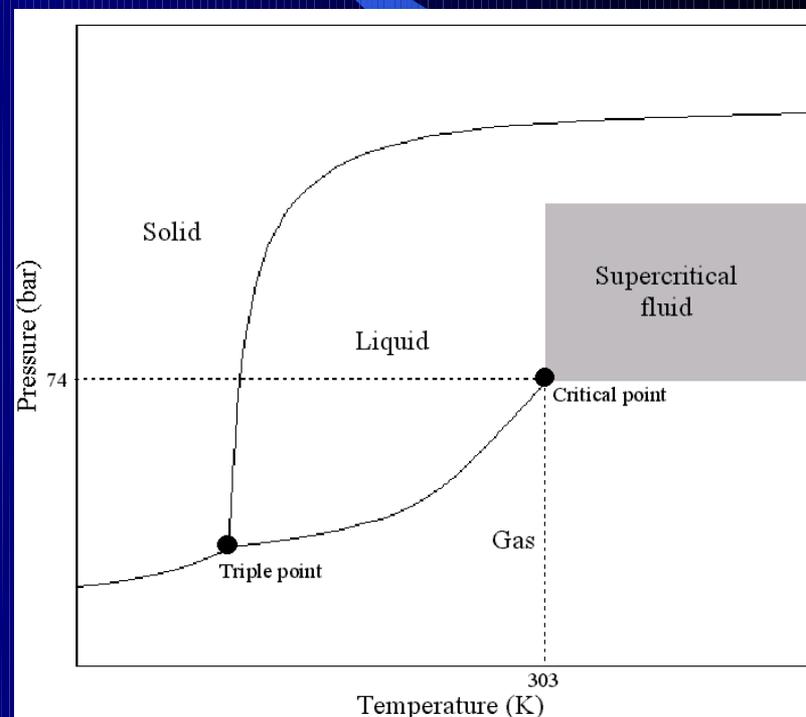


Figure 3: Media Selection Guide Non Aqueous Samples



Примеры разделения: СКФЭ -Сверхкритическая флюидная экстракция

- Сверхкритический флюид- состояние вещества при температуре и давлении выше критических значений (выше критической точки)
- Критическая точка для CO_2 : 73 атм, 31.5°C , плотность 0.47 г/см^3
- О способности СКФ растворять вещества сообщили Хенней и Хоггарт в 1879 г.



Примеры разделения: СКФЭ

Свойства флюидов

Флюид	Критич. температура (К)	Критич. давление (атм.)
CO ₂	304.1	73.8
Этан	305.4	48.8
Этилен	282.4	50.4
Пропан	369.8	42.5
Пропилен	364.9	46.0
Трифторметан	299.3	48.6
Хлортрифторметан	302.0	38.7
Трихлорфторметан	471.2	44.1
Аммиак	405.5	113.5
Вода	647.3	221.2
Циклогексан	553.5	40.7
н-Пентан	469.7	33.7
Толуол	591.8	41.0

Примеры разделения: СКФЭ

Флюид- среднее между жидкостью и газом

Преимущества СКФЭ

Property	Density (kg/m ³)	Viscosity (cP)	Diffusivity (mm ² /s)
Gas	1	0.01	1-10
SCF	100-800	0.05-0.1	0.01-0.1
Liquid	1000	0.5-1.0	0.001

- Растворяющее действие управляется давлением и температурой;
- После использования СКФ легко удаляются из экстракта;
- Экстрагируют при умеренных температурах высококипящие и термически нестабильные вещества.

Примеры разделения: СКФЭ

CO₂ – «зеленый растворитель»»

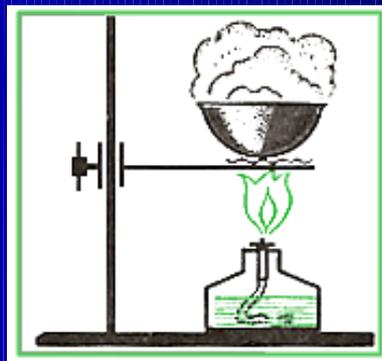


Преимущества СКФ

- Нетоксичны, неопасны; недорогие; доступны в чистом виде

Примеры разделения: Дистилляция, сублимация

- Отгонка матрицы:
при определении
микрокомпонентов
Co, Cr, Cu, Mo, Ni,
Pb в воде 1 л воды
испаряют несколько
суток.



Примеры разделения: Дистилляция, сублимация

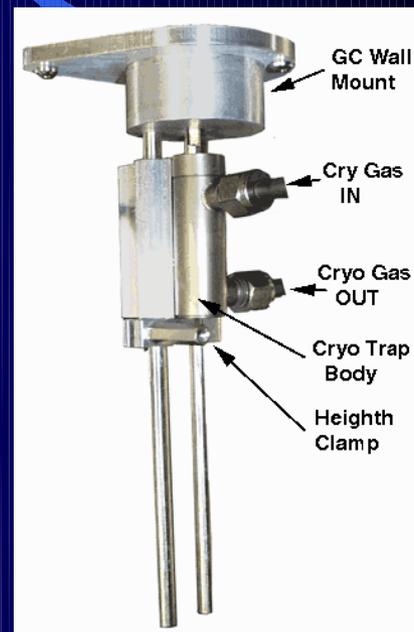
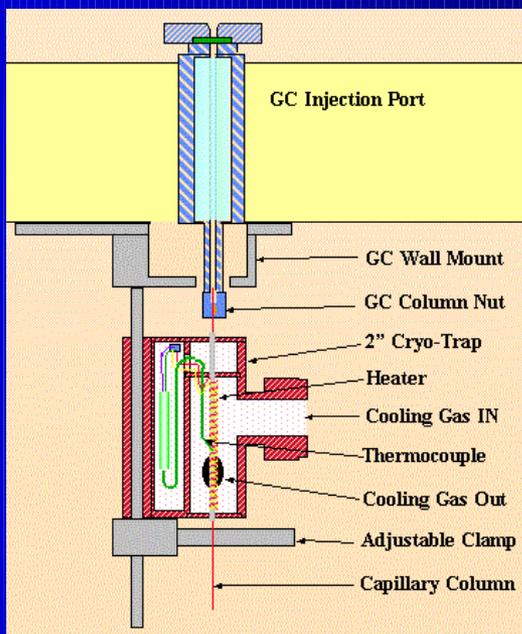
- Сублимация – ртуть из почвы при 800°C.
- Отгонка после химических превращений: AsH_3 , SbH_3 , ЭCl_4 , ЭF_4 (Ge, Si, Ti, Sn, Zr, V), галогены, H_2Se .
Восстановители: Zn, NaBH_4 .

Примеры разделения: Осаждение на коллекторе

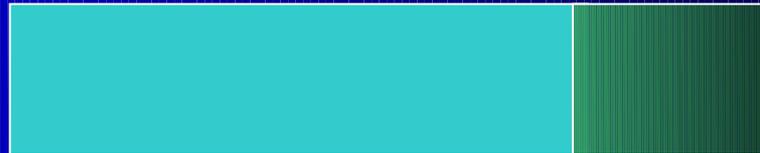
- Коллекторы BaCrO_4 , AgCN – рентгенфлуоресцентное определение сульфатов и хлоридов в водопроводной воде;
- Коллектор сульфид молибдена – рентгенфлуоресцентное определение мышьяка в воде и почве

Примеры разделения: Криофокусирование

«Фокусирование» +
Термодесорбция



Примеры разделения: Направленная кристаллизация и зонная плавка



- Примеси собираются в незамерзшей части слитка

Гибридные и комбинированные методы анализа

Сочетание методов концентрирования и определения

Концентрирование и определение органически не связаны-

Комбинированные методы

Условия концентрирования существенно влияют на метрологические характеристики определения-

Гибридные методы

Гибридные методы анализа:

- экстракционно-фотометрический;
- экстракционно-атомно-абсорбционный анализ;
- экстракционно-эмиссионно-абсорбционный анализ;
- хроматография;
- твердофазное концентрирование – эмиссионный анализ (непламенный);
- твердофазное концентрирование – рентгенфлуоресцентный анализ.



Спасибо за внимание!

Аналитическая химия воздуха

- Основные компоненты воздушной среды
- Специфика воздуха как объекта анализа
- Отбор проб

