

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт химии  
Кафедра аналитической химии

**А.Ю. Шишов, К.С. Вах, А.Е. Зеймаль, А.В. Булатов**

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

**Методические указания**

*к практикуму*

*«Аналитическая химия II.*

*Физические и физико-химические методы анализа»*

Санкт-Петербург

2021 г.

УДК 543.054  
ББК 24.4

*Рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ*  
*Одобрено на заседании кафедры аналитической химии Института химии СПбГУ*

Рецензенты:

доктор хим. наук, с.н.с. В.В. Апяри (МГУ)

кандидат хим. наук, доцент М.Ю. Скрипкин (СПбГУ)

А.Ю. Шишов, К.С. Вах, А.Е. Зеймаль, А.В. Булатов

Методы разделения и концентрирования. Методические указания к практикуму «Аналитическая химия II. Физические и физико-химические методы анализа». – СПб.: электронное издание, 2021 – 35 с.

Современный физико-химический анализ в большинстве случаев включает процедуры разделения и концентрирования с целью устранения мешающего влияния сложных матриц проб и повышения чувствительности для достижения требуемых пределов обнаружения, что особенно важно при определении следовых концентраций аналитов. Среди множества методов разделения и концентрирования наиболее эффективными и востребованными остаются методы, основанные на различиях в межфазном распределении разделяемых веществ. Наиболее распространены среди них экстракция, сорбция и многочисленные хроматографические методы.

В методических указаниях кратко изложены основные представления о методах разделения и концентрирования, основанных на различиях в распределении веществ между фазами, обсуждаются их возможности и ограничения, представлено описание лабораторных работ.

Методические указания предназначены для студентов бакалавриата Института химии СПбГУ по ООП «Химия» и смежным направлениям.

© А.Ю. Шишов, К.С. Вах, А.Е. Зеймаль, А.В. Булатов  
СПбГУ, 2021

## Содержание

Методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между фазами	4
Жидкостная экстракция	5
Сорбция	12
Хроматографический способ осуществления межфазного распределения веществ	19
Лабораторные работы	23
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Определение коэффициентов распределения фенола в экстракционных системах	23
<i>Лабораторная работа №2.</i> Определение полной и динамической обменной емкости катионита КУ-2	26
<i>Лабораторная работа № 3.</i> Микроэкстракционное выделение поверхностно-активных веществ для их последующего фотометрического определения в водных средах	30
Общая форма оформления протокола	33
Список литературы	34

## 1. Методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между фазами

Среди всего разнообразия методов разделения и концентрирования важнейшее значение для современной аналитической химии имеют методы, основанные на различиях в распределении веществ между фазами. Наиболее распространены среди них экстракция, сорбция и многочисленные хроматографические методы. К важнейшим признакам данной группы методов относятся агрегатное состояние фаз, между которыми происходит распределение разделяемых веществ, и способ осуществления процесса межфазного распределения (Таблица 1). Наиболее просты по своей сути и технике выполнения методы разделения, основанные на однократном равновесном распределении разделяемых веществ между фазами. Примером может служить жидкостно-жидкостная экстракция в делительной воронке. В системе жидкость – твердое тело переход растворенных веществ из жидкой фазы в твердую фазу может происходить за счет трех различных процессов, объединяемых единым термином “сорбция”, – ионного обмена, молекулярной адсорбции и донорно-акцепторного взаимодействия растворенных веществ с функциональными группами сорбентов с образованием комплексных соединений. Во всех случаях поглощающее вещество называют сорбентом, а поглощаемое – сорбатом. Увеличение числа актов межфазного распределения веществ до нескольких сотен, тысяч и даже миллионов за несколько минут и резкое повышение эффективности разделения становятся возможными при хроматографическом способе осуществления массопереноса. В этом случае межфазное распределение происходит при перемещении одной фазы относительно другой в условиях, когда одна из фаз постоянно находится в диспергированном состоянии или в виде тонкой пленки. Аналитические возможности перечисленных методов разделения и концентрирования обсуждаются в соответствующих разделах.

**Таблица 1. Наиболее распространенные методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между фазами.**

Система фаз	Способ осуществления процесса межфазного распределения веществ		
	Однократное равновесное распределение	Многократное повторение процесса распределения	Хроматографический
Жидкость – жидкость	Жидкостно-жидкостная экстракция	Многоступенчатая экстракция	Жидкостно-жидкостная хроматография
Жидкость – твердое тело	Адсорбция и ионный обмен	Динамическая сорбция	Ионообменная, жидкостно-адсорбционная, гель- и т.п. хроматографии
Жидкость – газ	Газовая экстракция	Барботирование (динамическая газовая экстракция)	Газо-жидкостная и жидкостно-газовая хроматография
Газ – твердое тело	Адсорбция из газовой фазы	Динамическая сорбция	Газо-адсорбционная хроматография

## 1.1. Жидкостная экстракция

Понятие жидкостная экстракция включает два различных по смыслу метода: жидкостную экстракцию из твердофазных проб (1) и метод, основанный на различиях в распределении веществ между двумя жидкими фазами – жидкостно-жидкостную экстракцию (2).

**Жидкостная экстракция** (извлечение или экстрагирование) предполагает массоперенос веществ из твердофазной пробы в жидкую фазу (экстрагент). Как правило, для ускорения процесса массопереноса пробу измельчают, а смесь с экстрагентом перемешивают, нагревают или создают условия для смещения равновесия экстракционного процесса (например, проводят экстрагирование основных аналитов в подкисленную жидкую фазу). Кроме того, повысить эффективность извлечения можно с помощью ультразвукового поля, особенности которого состоят в том, что в среде распространения звуковых волн наблюдается частотное, равнопеременное чередование зон сжатия и разрежения. В колебательное движение вовлекаются и экстрагент, и частицы пробы. Также появляются сильные турбулентные течения, которые способствуют растворению и извлечению веществ. При этом происходит интенсивное перемешивание содержимого даже внутри частиц пробы, что является главным преимуществом ультразвукового воздействия по сравнению с простым перемешиванием.

**Жидкостно-жидкостная экстракция** – это метод разделения и концентрирования, который основан на различии в распределении веществ между двумя жидкими фазами, как правило, водной и органической. В классическом варианте метода водную и органическую фазы встряхивают в делительной воронке, а после разделения фаз отбирают экстракт (как правило, органическую фазу) для последующего выполнения анализа.

В этом методе аналит (А) распределяется между водной (aq) и органической (org) фазами, при этом в процессе экстракции устанавливается межфазное равновесие:



В аналитической практике для характеристики экстракционного процесса применяют универсальную константу – коэффициент распределения (англ., distribution coefficient,  $K_D$ ). Для равновесия (1) коэффициент распределения можно записать следующим образом:

$$K_D = \frac{C(A)_{org}}{C(A)_{aq}},$$

где в скобках указаны аналитические концентрации аналита в органической и водной фазах после установления равновесия в экстракционной системе.

При выполнении экстракции следует создавать такие условия, чтобы равновесие (1) было максимально смещено вправо, т.е. было достигнуто максимально большое значение коэффициента распределения. Если  $K_D < 1$ , аналит практически не извлекается в органическую

фазу. Если  $K_D = 1$ , одинаковые концентрации аналита присутствуют в водной и органической фазах.

Неполярные органические соединения (полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические соединения и т.п.), как правило, имеют высокие значения коэффициентов распределения. Однако органические соединения, способные образовывать водородные связи с водой, частично растворимые в воде или способные к ионизации могут иметь низкие коэффициенты распределения или их коэффициенты распределения зависят от pH водной фазы. Например, значения коэффициентов распределения органических кислот будут снижаться при увеличении pH водной фазы вследствие их диссоциации. В этом случае следует создавать кислотную среду водного раствора с целью перевода органических кислот в молекулярные формы. Также для повышения эффективности экстракции вводят электролиты – «высаливающие агенты» (например, сульфат или хлорид натрия), снижающие энергию гидратации целевых аналитов («эффект высаливания»). При введении электролитов следует обращать внимание на потенциально возможное образование осадка с компонентами матрицы пробы. Кроме того, сама матрица пробы (например, кровь, моча или сточные воды) может содержать примеси, снижающие значения коэффициентов распределения по сравнению с наблюдаемыми в водной фазе. Например, антибиотики тетрациклинового ряда образуют в биологических жидкостях устойчивые водорастворимые комплексы с ионами кальция, коэффициенты распределения которых существенно ниже, чем для тетрациклинов. В этом случае следует обеспечить устранение мешающего влияния ионов кальция, например, способом их маскирования в присутствии хелатообразующего лиганда трилона Б.

Жидкостно-жидкостные экстракционные системы в зависимости от механизма межфазных переходов выделяемых веществ, можно разделить на две группы: на экстракцию по механизму физического распределения и реакцию экстракцию.

В первом случае выделяемое вещество переходит в извлекающую фазу в той же химической форме, в которой оно находится в отдающей фазе. При этом движущей силой процесса являются различия энергий сольватации и гидратации молекул разделяемых веществ. Если энергия сольватации больше чем энергия гидратация, вещество будет эффективно экстрагироваться в органическую фазу. По этому механизму в органические растворители хорошо экстрагируются неполярные и малополярные органические молекулы. При экстракции по механизму физического распределения возможны следующие взаимодействия между молекулами экстрагента и извлекаемыми веществами: взаимодействия Ван-дер-Ваальса (*неспецифические*); образование водородных связей (*специфические*) и ионные взаимодействия (*специфические*). В качестве экстрагентов для выделения веществ по механизму физического распределения чаще всего применяются нейтральные органические растворители, такие как

гексан, хлороформ, тетрахлорид углерода и др. Извлечение неполярных органических веществ по механизму физического распределения происходит не селективно, так как для большинства из них энергии сольватации различаются несущественно и всегда больше энергии их гидратации. Поэтому экстракция по этому механизму чаще всего применяется для группового выделения и концентрирования примесей органических веществ (например, нефтепродуктов, хлорорганических пестицидов и др.) из различных водных сред.

Для экстракционного выделения неорганических веществ наибольшие возможности открывает реакционная экстракция – процесс, протекающий как гетерогенная химическая реакция, характеризуемая константой, называемой в данном случае константой экстракции  $K_{\text{экс}}$ . Поскольку в случае реакционной экстракции далеко не всегда известна стехиометрия, для характеристики экстракционных процессов  $K_{\text{экс}}$  используется сравнительно редко. Предпочтение отдается универсальной характеристике – коэффициенту распределения.

Учитывая большое разнообразие органических соединений, которые применяются и гипотетически могут применяться в качестве экстрагентов в процессах «реакционной экстракции», существует целый ряд принципов их внутригрупповой классификации. Чаще всего за основу подобных классификаций принимается тип экстрагента: нейтральный, кислотный, основной. Но подобная классификация слишком неопределенна, так как многие экстрагенты изменяют свои свойства в зависимости от состава водного раствора, например, хелатообразующие экстрагенты, имеющие одновременно кислотные и основные группы. Поэтому в качестве более информативного варианта предлагается классификация экстрагентов одновременно по двум критериям: по природе донорных атомов, ответственных за образование химической связи с экстрагируемым веществом, и по структурному подобию молекул экстрагентов. По первому признаку выделяются три основных класса экстрагентов: кислород-, азот- и серосодержащие. К кислородсодержащим экстрагентам относят простые эфиры, спирты и карбоновые кислоты. Первичные, вторичные и третичные амины применяют в качестве азотсодержащих экстрагентов. Серосодержащие экстрагенты представлены тиоэфирами. По критерию структурного подобия молекул выделяются хелатообразующие и макроциклические (краун-эфиры) экстрагенты. Кроме того в последние годы в качестве самостоятельного класса экстрагентов привлекли внимание ионные жидкости, глубокие эвтектические растворители и супрамолекулярные системы.

Для «реакционной экстракции» ионов металлов наиболее предпочтительными остаются хелатообразующие экстрагенты (например, раствор диэтилдитиокарбамата натрия в хлороформе). Во многих случаях они образуют с выделяемыми аналитами окрашенные или люминесцирующие комплексные соединения. Это позволяет совмещать операции экстракционного выделения веществ и их последующего определения одним из

соответствующих спектральных методов непосредственно в фазе экстрагента (например, экстракционно-фотометрический анализ).

Независимо от механизма экстракции к экстрагентам предъявляют ряд общих требований:

- экстрагент должен эффективно и желательно селективно извлекать целевые аналиты;
- экстрагент должен находиться в жидком агрегатном состоянии и обладать низкой вязкостью для быстрого установления межфазного равновесия;
- экстрагент должен обладать минимальной растворимостью в водной фазе;
- экстрагент должен обладать низкой летучестью;
- плотность органической фазы должна существенно отличаться от водной фазы, чтобы быстро происходил процесс разделения фаз;
- экстрагент должен обладать низкой токсичностью.

В последнее время в качестве экологически безопасных экстрагентов («зеленые» экстрагенты) активно применяют ионные жидкости, глубокие эвтектические растворители и супрамолекулярные системы.

Несмотря на ряд преимуществ, таких как простота операций, доступность, высокая эффективность и зачастую селективность, метод жидкостно-жидкостной экстракции имеет ряд существенных ограничений. Недостатком метода является необходимость использования больших объемов экстрагентов, из которых дальнейшему анализу может быть подвержена малая доля (несколько мкл из десятков мл растворителей), и, как следствие, необходимость утилизации токсических органических растворителей ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и др.), применяемых в качестве экстрагентов. Для решения этих проблем разработаны методы жидкостной микроэкстракции.

Жидкостная микроэкстракция отличается от традиционной малыми объемами экстрагента (обычно 0,5-100 мкл) и высокой скоростью установления межфазного равновесия. На сегодняшний день предложен арсенал микроэкстракционных методов, различающихся по способу осуществления экстракционного процесса.

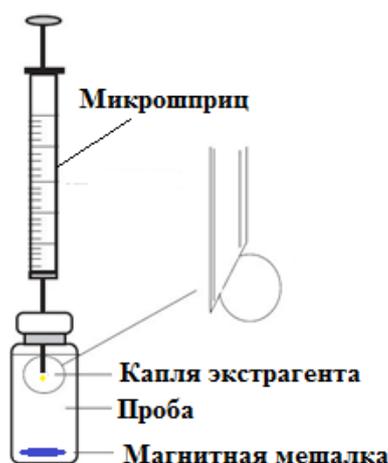
**Капельная микроэкстракция** осуществляется при погружении в пробу с помощью микрошприца капли экстрагента (обычно 1-3 мкл, рисунок 1), которая после проведения извлечения отбирается обратно для последующего анализа, чаще всего хроматографического. Объем пробы превосходит объем экстрагента на 3-4 порядка, что позволяет добиться высоких значений коэффициентов концентрирования (К), если коэффициенты распределения достаточно высоки.

В экстракционных методах коэффициент концентрирования (англ., enrichment factor, EF) выражается следующим образом:

$$K = \frac{C(A)_{org}}{C(A)_0},$$

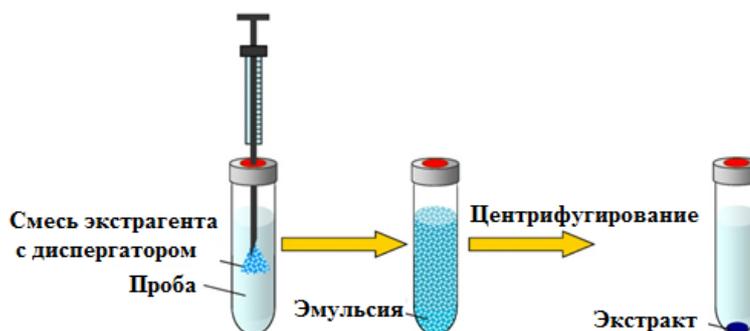
где  $C(A)_{org}$  – концентрация аналита в органической фазе после установления равновесия в экстракционной системе;  $C(A)_0$  – исходная концентрация аналита в водной фазе (в пробе) до проведения экстракции.

В капельной микроэкстракции привлекательной является возможность прямого ввода экстракта в аналитический прибор (например, в испаритель газового хроматографа). Недостатками метода являются нестабильность капли при перемешивании или наличии взвешенных частиц в водной фазе, а также замедленный массоперенос.



**Рисунок 1** – Схема осуществления капельной микроэкстракции.

Экспрессным методом является *дисперсионная жидкостная микроэкстракция*, которая предполагает диспергирование экстрагента в пробе с образованием тонкодисперсной эмульсии, в которой быстро (не более 1 мин) устанавливается межфазное равновесие за счет резкого увеличения площади контакта фаз. В классическом и получившем наибольшее распространение варианте ее осуществления смесь неполярного экстрагента и растворителя-диспергатора, неограниченно смешивающегося с ним и пробой, быстро вводят в анализируемый раствор, в результате чего фаза экстрагента равномерно распределяется в нем в виде тонкодисперсной эмульсии (рисунок 2). Иногда дополнительно включают обработку экстракционной смеси в ультразвуковом поле для дальнейшего эмульгирования. Разделение фаз достигается центрифугированием и органическую фазу отбирают для проведения анализа. Для упрощения отделения фазы возможна ее кристаллизация при условии подходящей температуры плавления. В зависимости от природы экстрагента и аналитического метода может потребоваться замена растворителя или реэкстракция.



**Рисунок 2** – Схема осуществления дисперсионной жидкостной микроэкстракции.

К настоящему времени большое распространение получил метод *мицеллярной микроэкстракции*, который основан на разделении гомогенного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) при определенных условиях на две изотропные фазы: одна из них – супрамолекулярная система, обогащенная ПАВ фазой; другая – водная фаза, которая содержит остаточные количества ПАВ (рисунок 3). В процессе микроэкстракции аналиты извлекаются в супрамолекулярную систему.



**Рисунок 3** – Схема осуществления мицеллярной микроэкстракции.

Для выделения аналитов применяют ПАВ различной природы. Чаще всего для мицеллярной экстракции используют неионогенные ПАВ. Неионогенные ПАВ мало диссоциируют и растворяются в воде за счет образования водородных связей. Растворы неионогенных ПАВ разделяются на две фазы при их нагревании до критической температуры – точки помутнения. В некоторых случаях для улучшения фазового разделения вводят электролиты. Мицеллярная микроэкстракция обеспечивает относительно высокие степени извлечения (> 90 %) полярных и слабополярных аналитов, т.к. возможны гидрофобно-гидрофобные и гидрофильно-гидрофильные взаимодействия между функциональными группами ПАВ и аналитов.

В экстракционных методах степень извлечения (англ. extraction recovery, R, %) выражается следующим образом:

$$R = \frac{C(A)_{ex} V_{ex}}{C(A)_0 V_{aq}} 100,$$

где  $C(A)_{ex}$  – концентрация аналита в экстракте после установления равновесия в экстракционной системе;  $C(A)_0$  – исходная концентрация аналита в водной фазе (в пробе) до проведения экстракции;  $V_{ex}$  – объем экстракта;  $V_{aq}$  – объем водной фазы.

Общим недостатком мицеллярной микроэкстракции является высокая вязкость экстракта, который необходимо разбавлять перед вводом в аналитический прибор, что снижает эффективность концентрирования.

## 1.2. Сорбция

**Молекулярная адсорбция** вызвана действием Ван-дер-Ваальсовых сил между молекулами сорбата и атомами на поверхности сорбента или возникновением водородных связей. Молекулярная адсорбция – наиболее эффективный метод разделения и концентрирования неионогенных, т.е. не способных к диссоциации, веществ, прежде всего органических. Адсорбент и жидкая фаза при осуществлении процесса адсорбционного разделения должны различаться по своей полярности, только в этом случае можно ожидать значимых различий в адсорбции молекул растворенных веществ и молекул растворителя.

В качестве адсорбентов применяются пористые твердые вещества с большой удельной поверхностью, обычно относимой к единице массы вещества. Удельная поверхность сорбента рассчитывается как:

$$S_{уд} = \frac{4V_n}{d_p},$$

где  $V_n$  – удельный объем пор,  $d_p$  – средний диаметр пор.

Свойства адсорбентов определяются природой материала, и пористой внутренней структурой. Адсорбенты имеют различные по диаметру капиллярные каналы – поры, которые условно могут быть разделены на макропоры (>50 нм), мезопоры (2-50 нм), микропоры (<2 нм). Характер процесса адсорбции определяется размером пор. В таблице 2 представлены характеристики некоторых типичных адсорбентов.

**Таблица 2. Свойства типичных адсорбентов.**

Адсорбенты	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Полярность адсорбента
Активные угли	1000	неполярный
Графитовые термические сажи	10 - 100	неполярный
Силикагели (SiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> <i>Химически модифицированные</i> (алкилсиликагели): привиты алкильные группы, например, C18	30 - 2000	полярный, «+»
		неполярный
Цеолиты (алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов)	750 - 1200	полярный, «+»
Оксид алюминия	100 - 300	полярный, «+»
Синтетические полимерные адсорбенты:	20 - 800	
1. Порапак Q (сополимер этилстирола и дивинилбензола)	600 - 650	неполярный
2. Порапак S (полимер винилпиридина)	500 - 550	полярный, «-»
Ферромагнитные наночастицы (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , размер частиц 10 нм), в т.ч. модифицированные	50 - 100	полярный/неполярный

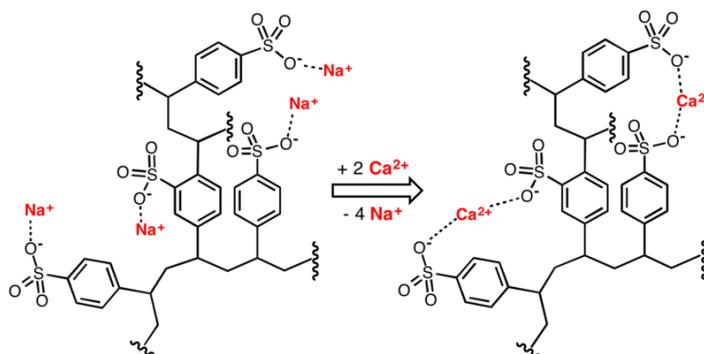
Различают нормально-фазовый (неполярная жидкая фаза – полярный адсорбент) и обращенно-фазовый (полярная жидкая фаза – неполярный адсорбент) варианты адсорбции. В случае воды и других полярных жидкостей реализуется обращенно-фазовый вариант и соответственно для эффективной адсорбции растворенных веществ применяются неполярные гидрофобные адсорбенты, такие как алкилсиликагели (силикагели с химически привитыми алкильными группами), активированные угли и другие углеродные сорбенты, а также неполярные полимерные сорбенты, среди которых больше всего распространены сополимеры стирола или этилстирола и дивинилбензола. Возможности применения активных углей ограничены их недостаточной химической инертностью и довольно часто проявляющейся неполнотой десорбции выделенных из раствора органических веществ. Адсорбируемость в решающей степени зависит от двух факторов: полярности адсорбируемых веществ и их молярной массы. Чем менее полярно вещество, тем сильнее его молекулы адсорбируются из полярной жидкости на неполярном адсорбенте. Для органических веществ с одинаковым числом атомов углерода адсорбируемость возрастает в ряду: спирт < кетон < сложный эфир < простой эфир < арен < алкин < алкен < алкан. В гомологических же рядах органических соединений адсорбируемость увеличивается пропорционально молярной массе соединения.

**Ионный обмен** – обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между раствором и твердой фазой, называемой ионитом. В зависимости от знака заряда обмениваемых ионов иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Сродство ионита к тому или иному иону тем больше, чем больше его заряд и меньше радиус гидратированного иона в растворе.

Например, для однозарядных катионов сродство к катионитам увеличивается в ряду:  $H^+ \approx Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$ . Все двухзарядные ионы, как правило, имеют большее сродство к иониту, чем однозарядные, трехзарядные – большее, чем двухзарядные, и т.д. Аналогично сродство однозарядных анионов к анионитам возрастает в ряду:  $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ .

Иониты подразделяют на органические и неорганические, природные и синтетические. Наибольшее распространение в аналитической химии находят органические синтетические иониты, которые представляют собой полимерную матрицу на основе сополимера стирола и дивинилбензола, к которой привиты ионогенные группы. При этом ионогенная группа состоит из фиксированного иона, ковалентно связанного с матрицей, и подвижного противоиона, способного к обмену на ионы, находящиеся в растворе. Соответственно катиониты содержат кислотные ионогенные группы ( $-SO_3H, -COOH, -PO_3H_2$  и т.п.), а аниониты – основные группы ( $-NH_2, =NH, \equiv N, -N^+(CH_3)_3$ ). Природа противоиона, компенсирующего заряд фиксированного иона, является характеристикой “формы” ионита: катионит в  $H^+$  или  $Na^+$ - форме, анионит в  $OH^-$  или  $Cl^-$  - форме (рисунок 4).

В зависимости от природы ионогенных групп различают сильнокислотные ( $-SO_3H$ ), среднекислотные ( $-PO_3H_2$ ), слабокислотные ( $-COOH$ ) катиониты и сильноосновные ( $-N^+(CH_3)_3$ ), среднеосновные ( $\equiv N$ ) и слабоосновные ( $-NH_2, =NH$ ) аниониты. Примером сильнокислотного катионита может служить наиболее распространенный отечественный катионит КУ-2, содержащий сильнокислотные ионогенные группы  $-SO_3H$ :



**Рисунок 4** – Механизм ионного обмена на катионообменной смоле.

Гетерогенную реакцию ионного обмена, например, ионов водорода на ионы натрия можно записать в виде:



Важнейшая характеристика любого ионита – полная обменная емкость (ПОЕ), которая равна числу молей фиксированных ионов в единице массы ионита и соответственно числу молей эквивалентов противоионов, поглощаемых ионитом в пересчете на единицу его массы.

Существует несколько способов определения ПОЕ. Метод определения ПОЕ сильнокислотного катионита заключается в следующем. Навеску сухого катионита в  $H^+$ -форме, предварительно отмытого от избытка кислоты, использовавшейся для его регенерации (перевода в  $H^+$ -форму), взвешивают, помещают в сухую коническую колбу и добавляют аликвоту стандартного раствора NaOH (например, 0,10 моль/л). Колбу плотно закрывают пробкой и периодически перемешивают в течение 2 ч. При этом происходят эквивалентный обмен между ионами натрия в растворе и ионами водорода в фазе катионита и реакция нейтрализации в растворе:

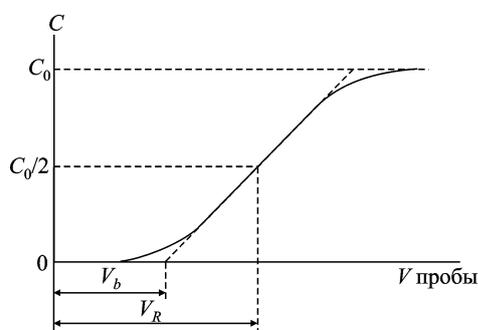


Затем рабочий раствор из колбы сливают в сухой стакан, отбирают аликвоту и оттитровывают оставшуюся в растворе щелочь стандартным раствором HCl (например, 0,10 моль/л) в присутствии индикатора фенолфталеина. Величину ПОЕ (ммоль-экв/г) рассчитывают по формуле:

$$ПОЕ = [C_{NaOH} \cdot V_1 - C_{HCl} V_{HCl} \cdot (V_1/ V_2)]/m_{кат},$$

где  $C_{NaOH}$  – концентрация стандартного раствора NaOH (моль/л);  $V_1$  – объем рабочего раствора NaOH (мл);  $C_{HCl}$  – концентрация стандартного раствора HCl (моль/л);  $V_{HCl}$  – объем раствора HCl, пошедшего на титрование аликвоты рабочего раствора после его взаимодействия с катионитом (мл);  $V_2$  – объем аликвоты рабочего раствора, взятой для титрования (мл);  $m_{кат}$  – масса навески катионита (г).

При осуществлении ионообменного и других сорбционных процессов в динамических условиях, т. е. при пропускании потока жидкой фазы через колонку с ионитом, в силу конечной скорости установления ионообменного равновесия сорбируемые ионы появляются на выходе из колонки задолго до исчерпания ПОЕ ионита. Характер изменения концентрации ( $C$ ) компонента, поглощаемого ионитом, на выходе из сорбционной колонки в зависимости от объема пропущенной пробы ( $V_{пробы}$ ) отражает типичная S-образная кривая, называемая выходной кривой (рисунок 5).



**Рисунок 5** – Вид типичной выходной кривой.

В первых порциях фильтрата на выходе из сорбционной колонки концентрация поглощаемого компонента будет близка к нулю, а затем начнет плавно увеличиваться до значения, равного его концентрации в исходной пробе  $C_0$ . Объем  $V_b$  называется объемом до проскока. Объем пробы, который отвечает концентрации  $C_0/2$ , является объемом удерживания  $V_R$  соответствующего компонента. Если бы процесс установления равновесия между подвижной и неподвижной фазами протекал мгновенно, то величины  $V_b$  и  $V_R$  были бы равны между собой.

В качестве характеристики ионитов, функционирующих в динамических условиях, вводится динамическая обменная емкость (ДОЕ). Она определяется как число молей эквивалентов поглощенного ионитом вещества из объема раствора, прошедшего через колонку с ионитом, до появления этого вещества на выходе из колонки:

$$\text{ДОЕ} = (C_0 V_b) / m_n,$$

где ДОЕ – динамическая обменная емкость (ммоль-экв/г);  $V_b$  – объем до проскока сорбируемого компонента (мл);  $C_0$  – концентрация сорбируемого компонента в растворе на входе в ионообменную колонку (моль/л);  $m_n$  – масса ионита, находящегося в колонке (г).

ДОЕ является сложной функцией многих переменных: скорости пропускания раствора через колонку, концентрации сорбируемого иона в растворе, размеров частиц сорбента и геометрических параметров слоя сорбента (диаметра и высоты). ДОЕ всегда меньше ПОЕ, причем чем ближе между собой значения ДОЕ и ПОЕ, тем лучше кинетические характеристики ионита, т.е. тем эффективнее он функционирует при осуществлении сорбции в динамических условиях.

На основании выходной кривой может быть вычислена и ПОЕ:

$$\text{ПОЕ} = (C_0 V_R) / m_n,$$

где  $V_R$  – объем удерживания компонента (мл).

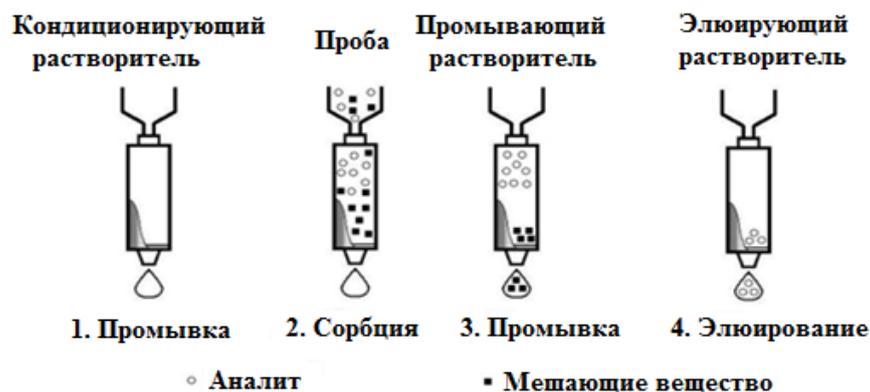
Если перевести катионит в  $H^+$ -форму, то при последующем пропускании через колонку нейтрального водного раствора солей металлов все катионы, содержащиеся в растворе, будут обмениваться на ионы водорода ионита и удерживаться в ионообменной колонке. Затем сконцентрированные катионы можно элюировать минимальным объемом сильной концентрированной минеральной кислоты, снова переводя колонку в  $H^+$ -форму. На этом принципе основано ионообменное концентрирование катионных примесей из водных растворов. Концентрация раствора кислоты для элюирования зависит от природы (ионного радиуса и заряда) выделяемых ионов. Аналогично может проводиться концентрирование анионных примесей и очистка от них водных растворов при пропускании последних через колонку с сильноосновным анионитом, находящимся в  $OH^-$ -форме. Пропуская воду через смесь катионита и анионита в  $H^+$ - и  $OH^-$ -формах соответственно, обеспечивают глубокую очистку воды от ионных

примесей, т.е. получают так называемую деионизованную воду с минимальным содержанием ионных примесей.

**Донорно-акцепторное взаимодействие.** Наряду с ионным обменом и молекулярной адсорбцией сорбция ионов металлов из водных растворов может происходить и за счет их донорно-акцепторного взаимодействия с сорбентом, выступающим в качестве полимерного лиганда. Комплексообразующие сорбенты (комплекситы) представляют собой полимерные органические соединения с хелатообразующими функциональными группами, содержащими электронодонорные атомы N, S и O в различных сочетаниях, с которыми взаимодействуют ионы *d*-элементов, присутствующие в водном растворе. Вследствие этого становится возможным селективное сорбционное извлечение и концентрирование из водных растворов ионов переходных металлов на фоне высоких концентраций щелочных и щелочноземельных металлов. Это особенно важно при анализе природных и особенно морских вод. Комплекситы могут быть синтезированы в виде гранул (гранулированные) и волокон (волокнистые). Волокнистая структура в отличие от сферических гранул позволяет минимизировать диаметр волокна с одновременным улучшением гидродинамической проницаемости слоя сорбента. Благодаря этому через колонку с волокнистым сорбентом можно пропускать подвижную жидкую фазу с гораздо большей объемной скоростью без проскока выделяемых веществ по сравнению с колонками того же диаметра, заполненными гранулированными сорбентами.

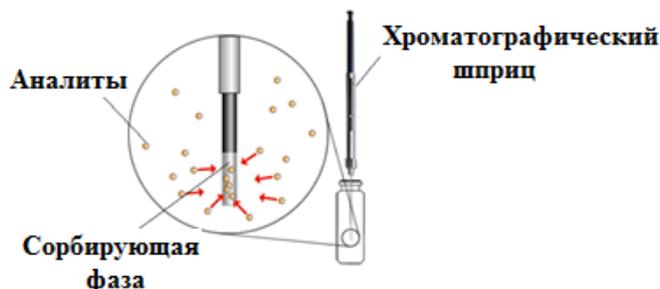
В силу многообразия различных факторов, влияющих на селективность комплекситов к определенным элементам, в выборе сорбентов для решения практических задач в настоящее время преобладает в основном эмпирический подход. Сорбированные на комплекситах ионные формы переходных металлов, как правило, можно десорбировать только достаточно концентрированными растворами минеральных кислот.

**Твердофазная экстракция.** Для выделения и концентрирования органических и неорганических веществ широкое распространение нашла твердофазная экстракция (англ., solid phase extraction, SPE, ТФЭ) с использованием модифицированных силикагелей. Несмотря на то, что в основе метода лежит сорбция, термин “твердофазная экстракция” встречается практически повсеместно в современной литературе. Традиционный метод твердофазной экстракции основан на использовании гранулированных сорбционных материалов, которыми заполнены картриджи, колонки или шприцы. Когда пробу пропускают через картридж, аналиты сорбируются, затем их элюируют органическим растворителем (элюентом). Процедура может также включать стадии предварительной промывки сорбента (кондиционирование) и дополнительного элюирования примесных компонентов пробы (рисунок 6).



**Рисунок 6** – Схема выполнения твердофазной экстракции.

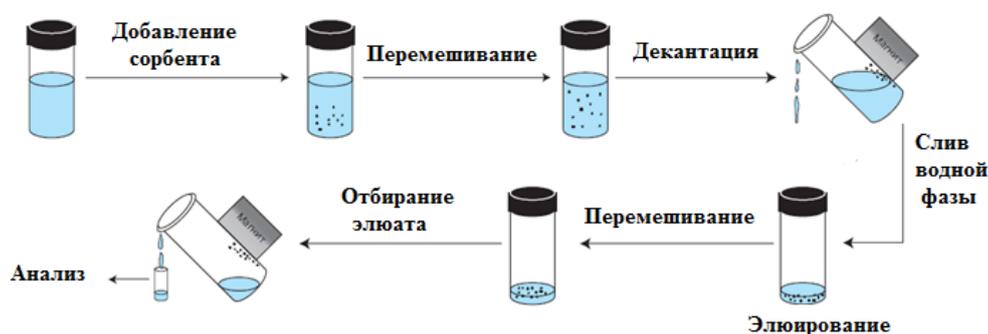
Наиболее активно развивающимся методом нетрадиционной ТФЭ является на сегодняшний день твердофазная микроэкстракция (англ., solid phase microextraction, SPME, ТФМЭ). Этот метод был предложен, чтобы уйти от основных недостатков “классической” ТФЭ, к которым можно отнести сложности автоматизации и инструментального оформления метода; зависящий от используемых растворителей и кислотности среды “химизм” процесса сорбции; требуемые в ряде случаев несколько стадий сорбции, и, как следствие, длительность анализа. Твердофазная микроэкстракция включает в себя лишь две основные стадии: 1) адсорбцию аналита на поверхности сорбента; 2) десорбцию аналита при повышении температуры. Прежде всего, метод позволяет избавиться от необходимости использования органических растворителей и существенно сократить продолжительность анализа. В большинстве случаев устройство для ТФМЭ включает в себя твердую нить (стержень хроматографического шприца) из сплавленного силикагеля, на который нанесена сорбирующая фаза (полидиметилсилоксановая пленка), что позволяет непосредственно вводить сорбирующую фазу в образец или помещать ее в газовую фазу над образцом (рисунок 7).



**Рисунок 7** – Схема выполнения твердофазной микроэкстракции.

**Дисперсионная твердофазная микроэкстракция** основана на добавлении сорбента к анализируемому раствору, интенсивном перемешивании смеси, последующем отделении сорбента при помощи центрифугирования и элюирования. Метод в основном используют для удаления мешающих компонентов матрицы образца.

**Магнитная дисперсионная твердофазная микроэкстракция** является модификацией метода дисперсионной твердофазной микроэкстракции, в котором применяются материалы, обладающие магнитными свойствами. Это позволяет избежать стадии центрифугирования и выделять сорбент из объема пробы с помощью внешнего магнитного поля (рисунок 8).



**Рисунок 8** – Схема магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции.

В магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции тип магнитного сорбента играет решающую роль для эффективного извлечения аналитов. Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – самый распространенный магнитный материал для реализации метода магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции. Магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладают небольшими размерами и большой удельной площадью поверхности, что обеспечивает высокую степень извлечения и относительно малое время сорбции. Тем не менее, магнитные наночастицы на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладают низкой стабильностью и склонностью к агрегированию, в результате чего могут ухудшаться их магнитные свойства и адсорбирующая способность. Чтобы преодолеть эти ограничения, обычно применяется модифицирование поверхности частиц.

### 1.3. Хроматографический способ осуществления межфазного распределения веществ

С помощью однократного межфазного распределения достаточно полно могут быть разделены только те вещества, которые различаются по своим коэффициентам распределения в выбранной системе фаз на несколько порядков. Однако найти достаточно селективную систему фаз, особенно для разделения близких по своим свойствам веществ, удастся далеко не всегда. Поэтому с целью более эффективного разделения и выделения веществ прибегают к многократному повторению актов межфазного распределения. В качестве примера этой

разновидности методов разделения можно привести многократную экстракцию выделяемых веществ свежими порциями экстрагента. Но в этом случае увеличение числа актов межфазного распределения веществ и соответственно степени разделения веществ связано с почти прямо пропорциональным ростом суммарной продолжительности стадии разделения.

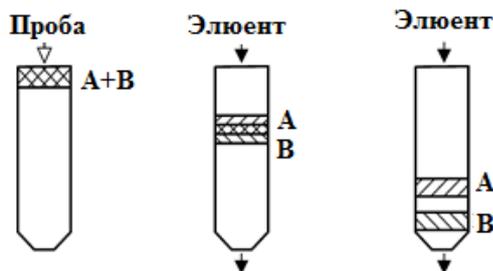
Увеличение числа актов межфазного распределения веществ до нескольких сотен, тысяч и даже миллионов за несколько минут и резкое повышение эффективности разделения становятся возможными при хроматографическом способе осуществления межфазного распределения. В этом случае межфазное распределение происходит при перемещении одной фазы относительно другой в условиях, когда одна из фаз постоянно находится в диспергированном состоянии или в виде тонкой пленки. Число актов межфазного распределения в хроматографии характеризуется числом эквивалентных теоретических тарелок. Протяженность массообменного слоя, в пределах которого устанавливается однократное межфазное равновесие при осуществлении хроматографического процесса, соответствует высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и служит показателем эффективности хроматографического процесса. Чем меньше значение ВЭТТ, тем большее число эквивалентных теоретических тарелок отвечает одной и той же длине массообменного слоя и тем выше эффективность хроматографического процесса.

Хроматографии присуще большое число разнообразных вариантов, отличающихся друг от друга рядом характерных признаков. Основными классификационными признаками хроматографических методов разделения являются: *геометрическая форма массообменного пространства*, в котором осуществляется хроматографический процесс, *способ элюирования разделяемых веществ* из стационарной (неподвижной) фазы, *агрегатное состояние фаз*, участвующих в хроматографическом процессе, и *механизм удерживания* разделяемых веществ в стационарной фазе.

В зависимости от геометрической формы пространства различают так называемую плоскостную хроматографию, в которой массообменный слой имеет плоскую форму (тонкослойная и бумажная хроматография), и более распространенную колоночную хроматографию, в которой хроматографический процесс осуществляется в хроматографической колонке – трубке, заполненной мелкодисперсной удерживающей фазой.

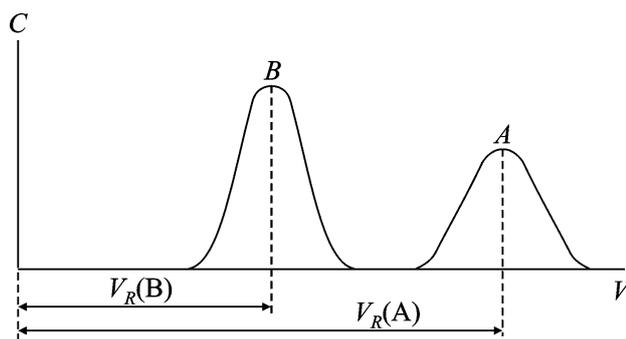
По способу элюирования разделяемых веществ различают элюентную, фронтальную и вытеснительную хроматографию. Наиболее распространенным способом является элюентный вариант, при котором в колонку сначала вводится проба, содержащая смесь разделяемых веществ, например А и В (рисунок 9). После ввода (нанесения) смеси разделяемых веществ через колонку пропускается поток подвижной фазы – элюента. При этом зона компонента, который имеет бóльший коэффициент распределения, перемещается (элюируется) с потоком подвижной

фазы (элюента) по хроматографической колонке медленнее, чем зона компонента с меньшим коэффициентом распределения. На рисунке 9 приведена схема элюентного варианта хроматографического разделения компонентов А и В, когда  $K_D(A) > K_D(B)$  и соответственно компонент А элюируется медленнее, чем компонент В.



**Рисунок 9** – Схема элюентного варианта хроматографического разделения.

Зависимость концентрации компонентов в элюате ( $C$ ) на выходе из хроматографической колонки от объема элюента, пропущенного через колонку ( $V$ ), называется хроматограммой. Типичная хроматограмма, соответствующая схеме элюентного варианта хроматографического разделения (веществ А и В), приведена на рисунке 10.



**Рисунок 10** – Вид хроматограммы при элюентном хроматографическом разделении.

Объем элюента, соответствующий на хроматограмме максимальной концентрации компонента, называется объемом удерживания данного компонента ( $V_R$ ). Как следует из теории хроматографии,  $V_R$  и  $K_D$  связаны между собой следующим соотношением:

$$V_R = V_m + V_s K_D,$$

где  $V_m$  и  $V_s$  – объемы подвижной и стационарной фаз в хроматографической колонке. Как следует из этого уравнения, объем удерживания компонента  $V_R$  зависит в первую очередь от его коэффициента межфазного распределения  $K_D$ . Чем сильнее отличаются коэффициенты распределения двух компонентов разделяемой смеси веществ, тем в большей степени различаются их объемы удерживания компонентов и тем лучше хроматографическое разделение.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают жидкостную (подвижная фаза – жидкость) и газовую хроматографию (подвижная фаза – газ). Газовая

хроматография подразделяется на газожидкостную, если неподвижной фазой является жидкость, и газоадсорбционную, если неподвижная фаза – твердое тело. Жидкостная хроматография, в свою очередь, подразделяется на жидкостно-жидкостную (стационарная фаза – жидкость) и жидкостно-твердофазную (стационарная фаза – твердое тело – сорбент). В последние годы появился еще один вариант жидкостной хроматографии – жидкостно-газовая, в которой в качестве стационарной выступает газовая фаза, находящаяся в микропорах не смачиваемого жидкостью твердого носителя.

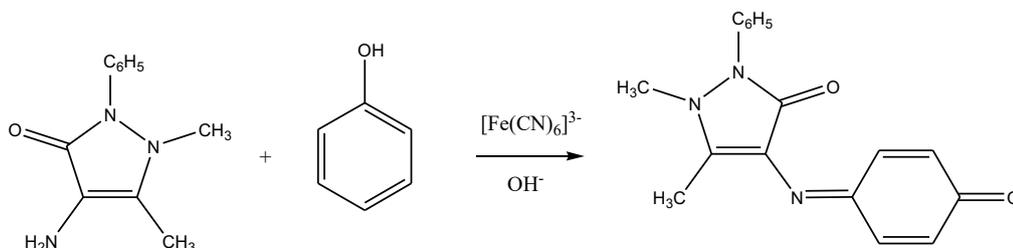
## Лабораторные работы

### Лабораторная работа № 1.

#### Определение коэффициентов распределения фенола в экстракционных системах

**Цель работы:** ознакомление с методом определения коэффициентов распределения в жидкостно-жидкостной экстракции на примере экстракционного выделения фенола из водной фазы в различные органические растворители.

Метод основан на спектрофотометрическом определении концентрации фенола в водной фазе после ее контакта с органической фазой при соотношении 1:1. Для спектрофотометрического определения фенола используется хромогенный реагент – 4-аминоантипирин, реакция с которым проходит в щелочной среде в присутствии окислителя (гексацианоферрата калия):



Хромогенная реакция отличается высокой скоростью протекания и высоким значением молярного коэффициента поглощения продукта.

Коэффициент распределения может быть рассчитан на основании исходной концентрации фенола в водной фазе ( $C_0$ ) и его концентрации в водной фазе после установления равновесия в экстракционной системе ( $C_1$ ) по формуле:

$$K_D = \frac{C_0 - C_1}{C_1}$$

**При выполнении работы необходимо:**

- построить градуировочную зависимость для определения концентрации фенола;
- выполнить жидкостно-жидкостную экстракцию;
- определить концентрации фенола в водной фазе;
- рассчитать коэффициенты распределения.

**Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:**

- натрий тетраборнокислый двенадцативодный
- 4-аминоантипирин
- гексацианоферрат калия

- гексан
- изооктан
- о-ксилол
- четыреххлористый углерод
- стандартный раствор фенола с концентрацией 250 мг/л
- раствор 1 моль/л HCl
- раствор 1 моль/л NaOH
- набор автоматических дозаторов и мерных пипеток
- колба мерная вместимостью 50 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 25 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 100 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 1000 мл 2 кл
- пенициллиновые флаконы с пробками
- спектрофотометр Shimadzu 1280
- рН метр «Аквилон» с комбинированным стеклянным электродом

#### ***Ход работы:***

- 20 г натрия тетраборнокислого двенадцативодного растворяют в 1 л дистиллированной воды. рН раствора контролируют с помощью рН-метра и корректируют добавлением 1 моль/л HCl и 1 моль/л NaOH.
- 0,005 г 4-аминоантипирина помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.
- 0,02 г гексацианоферрата калия помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.
- 1 мл стандартного раствора фенола (250 мг/л) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.
- В шесть мерных колб вместимостью 25 мл помещают 0; 0,5; 1,0, 1,5 и 2 мл 5 мг/л раствора фенола и 2; 1,5; 1,0; 0,5 и 0 мл дистиллированной воды соответственно, добавляют по 1 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл 0,05 г/л раствора 4-аминоантипирина и 0,5 мл 0,2 г/л раствора гексацианоферрата калия. Растворы интенсивно встряхивают и фотометрируют при 510 нм на спектрофотометре в

стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм относительно раствора сравнения. Строят градуировочный график (зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от концентрации в нем аналита).

***Выполнение жидкостно-жидкостной экстракции:***

- В три пенициллиновых флакона помещают по 2,5 мл 5 мг/л раствора фенола и по 2,5 мл экстрагента (гексан, изооктан, о-ксилол или четыреххлористый углерод). Флаконы закрывают пробками и встряхивают экстракционные системы в течение 3 мин. После полного разделения фаз (отсутствие гидрофильной эмульсии) с помощью дозатора отбирают 2 мл водной фазы.

***Определение концентрации фенола в водной фазе:***

- В три мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 2 мл водной фазы, добавляют по 1 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл 0,05 г/л раствора 4-аминоантипирина и 0,5 мл 0,2 г/л раствора гексацианоферрата калия. Растворы интенсивно встряхивают и фотометрируют при 510 нм на спектрофотометре в стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм относительно раствора сравнения. На основании градуировочного графика рассчитывают концентрацию фенола в водной фазе.

***Определение коэффициента распределения:***

- Для каждой экстракционной системы рассчитывают коэффициент распределения. Проводят три параллельных измерения. После выполнения трёх определений вычисляют среднее значение.

***Отчет*** должен содержать (помимо общих требований):

- шифр пробы;
- блок-схему спектрального прибора с обозначением всех элементов и указанием их назначения;
- основные и побочные химические реакции, протекающие при образовании аналитической формы;
- крупномасштабный градуировочный график;
- характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- результаты определения коэффициентов распределения (для каждого экстрагента среднее значение) с указанием доверительного интервала, полученного после поиска и исключения выбросов.

***Итоговые результаты*** должны содержать средние значения коэффициентов распределения (с указанием доверительного интервала).

## Лабораторная работа №2.

### Определение полной и динамической обменной емкости катионита КУ-2

**Цель работы:** ознакомление студентов с принципами сорбционных и хроматографических методов. Определение основных характеристик катионита КУ-2. Построение выходной кривой на примере сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Способность ионитов к ионному обмену характеризуется обменной емкостью, т.е. количеством функциональных групп, принимающих участие в обмене, которое выражается в эквивалентных единицах и относится к единице количества ионитов. Обменная емкость может быть определена как в статических, так и в динамических условиях.

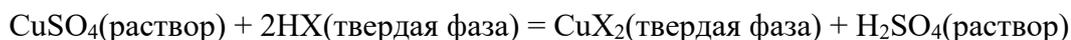
ДООЕ (динамическая обменная емкость) – обменная емкость ионита, определяемая по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе (по «проскоку») (ммоль-экв/г).

ПДООЕ (полная динамическая обменная емкость) – определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора, т.е. в момент выравнивания концентрации поглощаемого иона в растворе и фильтрате при пропускании раствора через колонку с ионитом (ммоль-экв/г).

Сущность динамического метода определения обменной емкости заключается в том, что через уплотненный слой ионита, находящегося в колонке, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и сорбентом. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный слой, т.е. в верхней ее части наступает полное насыщение ионита, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, наступает «проскок» насыщающего иона в фильтрат.

С момента формирования насыщенного слоя сорбция происходит при режиме параллельного переноса фронта сорбции. Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к тому, что по всей толщине сорбента достигается полная насыщенность, т.е. наступает равновесие. С этого времени концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора.

В данной работе в качестве насыщающего иона применяют ион меди (сульфат меди). При этом в колонке протекает следующая реакция ионного обмена:



**При выполнении работы необходимо:**

- подготовить колонку с катионитом;
- провести сорбцию ионов меди;
- построить градуировочную зависимость;
- определить концентрацию ионов меди в элюате и на основании полученных данных построить выходную кривую;
- рассчитать параметры катионита.

**Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:**

- фотоколориметр
- стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 3 см
- мерные колбы вместимостью 50 мл
- мерные колбы вместимостью 100 мл
- хроматографическая колонка
- градуированные стеклянные пробирки
- стеклянные стаканы вместимостью 50 мл
- автоматический дозатор 1000 мкл
- автоматический дозатор 5000 мкл
- катионит КУ-2
- соляная кислота (2 моль/л)
- соляная кислота (4 моль/л)
- дистиллированная вода
- раствора сульфата меди (0,030 моль/л)
- раствор ксиленолового оранжевого ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л)
- раствор сульфата меди ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л)
- уротропиновый буферный раствор (pH = 5,8)
- универсальная индикаторная бумага

**Ход работы:**

- Навеску набухшего катионита помещают в хроматографическую колонку. Масса сорбента указана на колонке. Для гарантированного перевода катионита в  $H^+$ -форму через колонку необходимо пропустить 10 мл раствора соляной кислоты (2 моль/л). С помощью винтового зажима устанавливают скорость вытекания раствора из колонки примерно 1 капля в секунду. Скорость капания будет меняться в

зависимости от уровня жидкости в колонке. Раствор соляной кислоты с помощью стаканчика подливают в колонку так, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего слоя катионита. Постарайтесь избегать попадания воздуха в слой сорбента!

- Затем через колонку пропускают с той же скоростью дистиллированную воду до нейтральной реакции с контролем рН по индикаторной бумаге. Колонка подготовлена к работе.
- Для определения емкости сорбента через колонку пропускают раствор сульфата меди с концентрацией 0,030 моль/л. Скорость пропускания должна быть установлена не более 1 капли в секунду. Раствор (элюат) собирают в градуированные пробирки порциями по 5 мл. По мере насыщения катионита ионами меди слой сорбента будет окрашиваться в зеленый цвет. Для полного перевода колонки в  $\text{Cu}^{+2}$ -форму понадобится пропустить 60-80 мл раствора сульфата меди (в зависимости от массы сорбента в колонке).
- Десорбцию ионов меди и переводение колонки в  $\text{H}^+$ -форму проводят с помощью раствора соляной кислоты (4 моль/л), установив минимальную скорость пропускания: 1 капля за 4 – 5 секунд. Обычно для полной очистки колонки достаточно 10–15 мл раствора соляной кислоты. Затем промывают колонку дистиллированной водой (10 мл).

#### ***Построение градуировочной зависимости на фотоколориметре:***

- Ионы меди образуют с красителем *ксиленоловым оранжевым* (реагент) комплексное соединение хелатного типа при рН 5-6. Максимум поглощения комплекса наблюдается в области длин волн 560 – 580 нм. В слабощелочной среде при рН больше 7 начинается диссоциация самого реагента. Диссоциированная форма поглощает в той же области спектра, что и комплексное соединение, поэтому фотометрическое определение ионов меди проводят в среде буферного раствора с фиксированным значением рН 5,6 – 5,8.
- В шесть мерных колб вместимостью 50 мл градуированной пипеткой или дозатором вводят: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора ионов меди ( $1,0 \times 10^{-4}$  моль/л). В колбы добавляют пипеткой по 2 мл раствора реагента ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л), 15-20 мл дистиллированной воды и по 3 мл уротропинового буферного раствора с рН 5,8. Объемы в колбах доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 минут проводят измерение их оптических плотностей относительно первого раствора серии (раствор сравнения, не содержащий ионов меди). Толщина поглощающего слоя – 3 см, длина волны – 570

нм. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию ионов меди ( $0 - 10^{-5}$  моль/л), а по оси ординат – оптическую плотность раствора.

#### ***Анализ элюата:***

- Из каждой фракции элюата пипеткой отбирают аликвоту 1 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят серию растворов для фотометрирования. Из колб объемом 100 мл отбирают по 2 мл раствора и помещают в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют по 2 мл раствора реагента, 3 мл уротропинового буферного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой. Через 10 минут проводят измерение оптической плотности в кюветах длиной 3 см относительно раствора сравнения, который использовали при снятии градуировочной зависимости.
- С помощью градуировочного графика находят концентрации ионов меди в фотометрируемых растворах. Если измеренные значения оптической плотности находятся за пределами градуировочного графика, следует повторить определение, изменив объем аликвоты.
- По полученным данным рассчитывают концентрации ионов меди в каждой фракции элюата с учетом произведенных разбавлений.
- По экспериментальным данным строят выходную кривую (см. рисунок 5), откладывая по оси абсцисс объем пропущенного через колонку раствора (мл), а по оси ординат – концентрацию ионов меди в каждой порции элюата (моль-экв/л, фактор эквивалентности 1/2). Находят объем до проскока  $V_b$  и объем удерживания  $V_R$ , и затем вычисляют динамическую и полную обменную емкость ионита КУ-2 (моль-экв/г).

***Отчет*** должен содержать (помимо общих требований):

- шифр пробы;
- блок-схему установки для проведения динамической сорбции;
- основные химические реакции, протекающие при сорбции и десорбции ионов меди;
- крупномасштабный градуировочный график и характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- результаты вычисления характеристик сорбента.

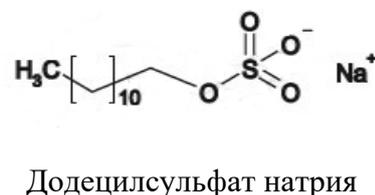
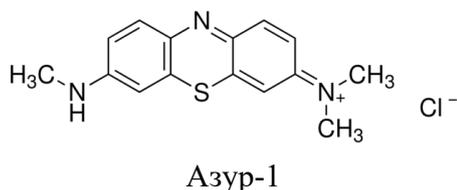
### Лабораторная работа № 3.

#### Микроэкстракционное выделение поверхностно-активных веществ для их последующего фотометрического определения в водных средах

**Цель работы:** знакомство с принципами дисперсионной жидкостной микроэкстракции и методологией экстракционно-фотометрического анализа.

Для фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в воде, как правило, применяется жидкостная экстракция в неполярные экстрагенты их ион-парных ассоциатов с органическими красителями и последующим детектированием в экстракте. В данной работе для определения АПАВ используется дисперсионная жидкостная микроэкстракция, где хлороформ применяется в качестве экстрагента, в то время как ацетон выступает диспергатором. Для образования ион-парных ассоциатов с АПАВ чаще всего применяются основные красители, например азур-1. Реакция образования ионных ассоциатов АПАВ с азур-1 протекает в среде цитратного буферного раствора (рН=5).

Для построения градуировочной зависимости используют водные растворы додецилсульфата натрия. Данное вещество является наиболее распространенным загрязнителем среди АПАВ.



#### **При выполнении работы необходимо:**

- выполнить дисперсионную жидкостную микроэкстракцию;
- построить градуировочную зависимость для определения концентрации додецилсульфата натрия;
- определить содержание аналита в контрольном образце;

#### **Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:**

- стандартный раствор додецилсульфата натрия, 25 мг/л
- цитратный буферный раствора (рН=5)
- раствор азур-1, 1 г/л
- органическая смесь хлороформ–ацетон (2:1)

- набор автоматических дозаторов и мерных пипеток
- колба мерная вместимостью 25 мл 2 кл
- шприц вместимостью 5 мл
- колба мерная вместимостью 100 мл 2 кл
- пенициллиновые флаконы
- фотоколориметр

***Ход работы:***

- В пять мерных колб вместимостью 25 мл с помощью пипетки вместимостью 10 мл помещают 1,0/2,0/4,0/6,0/8,0 мл 25 мг/л раствора додецилсульфата натрия, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Рассчитывают содержание додецилсульфата натрия в приготовленных растворах.
- В пенициллиновый флакон помещают 5 мл приготовленного стандартного раствора додецилсульфата натрия, 1 мл цитратного буферного раствора (рН=5) и 2 мл 0,1 г/л раствора азур-1. Для приготовления холостой пробы проводят вышеописанные процедуры с применением в качестве водной фазы дистиллированной воды.
- После этого с помощью шприца вместимостью 3 мл в каждый флакон быстро вводят 1,6 мл смеси хлороформ–ацетон (2:1), при этом кончик иглы не должен касаться водной фазы. Флаконы закрывают пробкой, аккуратно перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 5 мин для разделения фаз без пробок.
- Подготавливают спектральный прибор к работе, выставив рабочую  $\lambda=625$  нм. При необходимости с помощью шприца промывают кюветы смесью органических растворителей из ёмкости для «промывки». Водой кюветы НЕ промывают.
- После разделения фаз органическую нижнюю фазу аккуратно отбирают шприцом так, чтобы она была прозрачной, переносят в кювету с длиной оптического пути 1 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 625 нм относительно холостой пробы на фотоэлектроколориметре.
- Кювету после экстракта пробы и шприц промывают смесью хлороформ-ацетон из ёмкости для «промывки».
- Строят градуировочную зависимость оптической плотности экстракта от концентрации аналита в стандартном растворе (мг/л).

***Анализ пробы:***

- В мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 5 мл соответствующего контрольного образца (номер сообщает преподаватель), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
- В пенициллиновый флакон помещают 5 мл пробы, добавляют 1 мл цитратного буферного раствора (рН=5) и 2 мл 0,1 г/л раствора азур-1. Далее с помощью шприца во флакон быстро вводят 1,6 мл смеси хлороформ–ацетон (2:1). Флакон закрывают пробкой, аккуратно перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 5 мин для разделения фаз без пробки.
- После разделения фаз органическую нижнюю фазу аккуратно отбирают шприцом так, чтобы она была прозрачной, переносят в кювету с длиной оптического пути 1 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 625 нм относительно холостой пробы.
- По градуировочной зависимости определяют массовую концентрацию АПАВ (мг/л) в пробе. Проводят три параллельных измерения. После выполнения трёх определений массовой концентрации АПАВ вычисляют среднее значение.

**Отчет** должен содержать (помимо общих требований):

- шифр пробы;
- блок-схему спектрального прибора с обозначением всех элементов и указанием их назначения;
- основные и побочные химические реакции, протекающие при образовании аналитической формы;
- крупномасштабный градуировочный график;
- характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- результаты количественного анализа (для каждой анализируемой пробы и среднее значение) с указанием доверительного интервала, полученного после поиска и исключения выбросов.

**Итоговые результаты** должны содержать среднее значение концентрации аналита (с указанием доверительного интервала) в исходной пробе (мг/л).

Отчет по лабораторной работе

НАЗВАНИЕ РАБОТЫ

1. Цель работы
2. Принципы и химические реакции, лежащие в основе методики
3. Используемые средства измерений, материалы и оборудование с указанием схем приборов
4. Схемы применяемых аналитических приборов
5. Ход работы
6. Результаты построения градуировочной зависимости

$k$	Концентрация аналита в стандартном растворе	Аналитический сигнал	Квадрат коэффициента корреляции ( $r^2$ )
1			
2			
3			
n			

7. Результаты определения аналита и формулы, используемые в расчетах

$N$	Аналитический сигнал	Найденная концентрация аналита в пробе	Среднеарифметический результат химического анализа	Размах результатов ( $r, \%$ )
1				
2				
3				

8. Метрологическая обработка результатов анализа

9. Результат определения аналита

$$(\bar{x} \pm \Delta),$$

где  $\bar{x}$  – среднеарифметический результат химического анализа;  $\Delta$  – абсолютная погрешность определения аналита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. *Под. ред. Л. Н. Москвина*. СПб.: Лань, 2019. 332 с.

Дмитриенко, С. Г., Апяри, В. В., Толмачева, В. В., Горбунова, М. В. (2020). Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров. *Журнал Аналитической Химии*, 75(10), 867–884.

Крылов, В. А., Крылов, А. В., Мосягин, П. В., Маткивская, Ю. О. (2011). Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей. *Журнал Аналитической Химии*, 66(4), 341–360.

Федотов П. С., Малофеева Г. И., Савонина Е. Ю., Спиваков Б.Я. (2019). Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы. *Журнал Аналитической Химии*, 74(3), 163–172.