

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией профессора Л. Н. МОСКВИНА

ТОМ 2

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ И ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химия»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2008

УДК 681.54(075.8)
ББК 24.12я73
А64

Авторы:

И. Г. Зенкевич (гл. 4, 8—10), *Л. А. Карцова* (гл. 3, 4, 6—8), *Л. Н. Москвин* (введение, гл. 1—10), *О. В. Родинков* (гл. 2—4, 7, 8), *Н. М. Якимова* (гл. 3, 4)

Рецензенты:

профессор кафедры аналитической химии химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
д-р хим. наук *С. Г. Дмитриенко*;
зав. кафедрой аналитической химии химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
академик *Ю. А. Золотов*;
зав. кафедрой сертификации и аналитического контроля Московского
государственного института стали и сплавов, член-корр. РАН *Ю. А. Карпов*

Аналитическая химия. В 3 т. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа : учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [И. Г. Зенкевич и др.] ; под ред. Л. Н. Москвина. — М. : Издательский центр «Академия», 2008. — 304 с.

ISBN 978-5-7695-3956-5 (т. 2)

В трех томах учебника изложены все важнейшие разделы современной аналитической химии, включая методы идентификации и определения, методы разделения и гибридные методы анализа; в отдельный том выделены прикладные аспекты аналитической химии, объединяемые общим понятием химический анализ.

Во втором томе с позиций концепции характеристических свойств веществ проведена классификация методов разделения и концентрирования, систематически рассмотрены их физико-химические основы. Подробно изложены принципы гибридных методов анализа.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химическим специальностям. Может быть полезен аспирантам, научным работникам и специалистам-аналитикам.

УДК 681.54(075.8)
ББК 24.12я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-7695-3956-5 (т.2)
ISBN 978-5-7695-3955-8

© Коллектив авторов, 2008
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2008
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- C — концентрация, моль · л⁻¹
 D — коэффициент диффузии
 E_K — катодный потенциал, В
 E_M — потенциал выделения, В
 H — высота, эквивалентная теоретической тарелке
 $K_{A/B}$ — коэффициент разделения веществ А, В
 $K_{ад}$ — коэффициент адсорбции
 K_D — коэффициент разделения
 $K_{конц}$ — коэффициент концентрирования
 K_p — коэффициент разделения
 K_c — коэффициент селективности
 $K_{экс}$ — константа экстракции
 K_s — произведение растворимости
 k — фактор удерживания
 M — молярная масса, г · моль⁻¹
 p — давление
 q — количество компонента, моль
 R — степень выделения (извлечения)
 R_D — флегмовое число
 R_s — разрешение
 S — площадь поверхности
 $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности
 T — температура
 t — время
 t_R — время удерживания
 V — объем
 V_R — объем удерживания
 v — скорость
 η — вязкость
 ρ — плотность

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия
ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография
ВЭТСХ — высокоэффективная тонкослойная хроматография
ВЭТТ — высота, эквивалентная теоретической тарелке
ГАХ — газоадсорбционная хроматография
ГЖХ — газожидкостная хроматография
ДОЕ — динамическая обменная емкость
ЖАХ — жидкостно-адсорбционная хроматография
ЖГАХ — жидкостно-газоадсорбционная хроматография
ЖГХ — жидкостно-газовая хроматография
ЖЖХ — жидкостно-жидкостная хроматография
ЖХ — жидкостная хроматография
ИОХ — ионообменная хроматография
ККМ — критическая концентрация мицеллообразования
КЭХ — капиллярная электрохроматография
МЭКХ — мицеллярная электрокинетическая хроматография
НДХ — непрерывная двухмерная хроматография
НОММ — номинальная отсекаемая молекулярная масса
ОМР — оптические методы разделения
ОСГР — отгонка в среде газообразного реагента
ПАВ — поверхностно-активные вещества
ПОЕ — полная обменная емкость
ППФ — проточное фракционирование в поперечном поле
ПСС — поверхностно-слойные сорбенты
РФА — рентгенофлуоресцентный анализ
СФХ — сверхкритическая флюидная хроматография
СФЭ — сверхкритическая флюидная экстракция
ТСХ — тонкослойная хроматография
ТФЭ — твердофазная экстракция
ХГХ — хиральная газовая хроматография
ХЖХ — хиральная жидкостная хроматография
ХМА — хроматографические методы анализа
ХМГЭ — хроматомембранная газовая экстракция
ХМЖА — хроматомембранная жидкостная абсорбция
ХМЖЭ — хроматомембранная жидкостная экстракция
ХМК — химически модифицированные кремнеземы
ХММП — хроматомембранный массообменный процесс
ЭМИ — электромагнитное излучение

ВВЕДЕНИЕ

В первом томе настоящего учебника была представлена общая концепция аналитической химии как науки, изучающей характеристические свойства веществ, в которых находит отражение их химический состав, и создающей методы химического анализа на принципах регистрации аналитических сигналов, являющихся измеряемыми параметрами процессов проявления характеристических свойств. В рамках предлагаемой концепции были рассмотрены важнейшие группы характеристических свойств и основанные на их проявлении методы определения веществ. Одновременно было показано, что аналитическая химия развивается по двум направлениям: поиск характеристических свойств, позволяющих создавать новые методы непосредственного определения аналитов в объектах анализа, и поиск характеристических свойств, позволяющих разделять вещества и создавать гибридные методы анализа, основанные на органичном сочетании методов разделения и определения.

Необходимость в методах разделения и в гибридных методах анализа вызвана тем, что к настоящему времени практически исчерпаны возможности открытия каких-либо новых характеристических свойств веществ, которые до сих пор не были бы использованы для целей их обнаружения и определения. Поэтому мала вероятность создания принципиально новых простых и общедоступных с экономической точки зрения методов определения аналитов в любом из объектов анализа. Каждый новый шаг в этом направлении дается с большим трудом за счет усложнения методов и удорожания инструментальных средств анализа. Тем не менее постоянно расширяющееся число аналитических задач требует новых методических решений, превосходящих существующие методы хотя бы по одной из таких характеристик, как чувствительность, селективность и точность получаемых результатов или по всем сразу. Дополнительным постоянно предъявляемым к аналитическим методам требованием является снижение затрат на приобретение аналитических приборов, их обслуживание и выполнение анализов. При этом если для элементного анализа найдены решения, отвечающие практически всем предъявляемым к ним требованиям за исключением экономических, в случае молекулярного и вещественного анализа во многих случаях пока в принципе не существует прямых методов определения, обладающих необходимой чувствительностью и селективностью, не говоря уже об экономичности. Единственно возможным общим решением в этом случае являются гибридные методы анализа, наиболее распространенными среди которых являются хроматографические, а в последние годы и масс-спектральные. Достаточно сказать, что хроматографическими методами выполняется более 50 % анализов в мире.

Важность методов разделения для аналитической химии определяется в первую очередь тем, что они являются основной составляющей гибридных методов. Кроме того, какими бы низкими ни были пределы обнаружения «прямыми» аналитическими методами и как бы ни была высока их селективность, всегда возникают задачи определения еще более низких концентраций веществ в присутствии больших количеств примесей, выходящих за допустимые пределы для существующих методов определения. Универсальные решения в этом случае позволяют найти методы предварительного концентрирования и выделения аналитов, основанные на общих принципах методов разделения веществ. Необходимость в методах разделения также возникает при решении препаративных задач получения чистых растворителей и самих аналитов. Первые необходимы для вскрытия твердофазных образцов и приготовления растворов реагентов, те и другие — для приготовления стандартных растворов, используемых на стадии градуировки измерительных приборов.

В традиционных учебниках аналитической химии методы разделения рассматривают, как правило, только с позиции их использования на стадии пробоподготовки. Предлагаемый второй том учебника полностью посвящен методам разделения во всех их аналитических приложениях как основополагающим в современной аналитической химии.

В основе процессов разделения и концентрирования лежат общие физико-химические принципы. Кроме того, в аналитических приложениях их объединяет общая экономическая цель: удешевление оборудования, необходимого для конечного определения целевых компонентов, и снижение требований к квалификации аналитического персонала. В то же время по своему назначению в химическом анализе они существенно различаются. Цель разделения — компенсировать недостаточную селективность методов определения и обеспечить возможность применения наиболее простых и доступных среди них. Другой целью разделения является решение препаративных задач. Цель концентрирования — снижение пределов обнаружения аналитов и тем самым расширение диапазона определяемых концентраций для любых известных методов определения. Одни и те же методы могут обеспечивать достижение и той, и другой цели, их невозможно разделить по назначению, поэтому они описаны как единые методы разделения.

Особое внимание уделено гибридным методам. При этом необходимо отметить нетрадиционное отнесение масс-спектрометрии к гибридным, а не к спектральным методам, как это обычно делают в учебниках аналитической химии. Последнее связано с историческим парадоксом. Аналитический прибор масс-спектрометр и метод масс-спектрометрии были созданы задолго до того, как появился основанный на аналогичном принципе метод разделения — масс-сепарация. С современных позиций очевидно, что в основе масс-спектрометрии лежит разделение анализируемой смеси на индивидуальные компоненты или фрагменты этих компонентов, характеристичные для последних. Собственно определение содержания этих компонентов или их фрагментов основывается на общих принципах детектирования электрoзаряженных частиц. Поэтому авторы учебника сочли уместным отнести масс-спектрометрию к гибридным методам, тем более что это хорошо согласуется с англоязычным аналогом термина «гибридные» — *hy-phenated*, характеризующего методы, название которых пишется через дефис.

При подготовке учебника особое внимание уделялось терминологии. В различных областях аналитической химии и в методах разделения, в частности, существует терминологическая путаница, часто связанная с личными амбициями авторов и их претензиями на оригинальность, проявляющимися в нежелании рассматривать найденные методические решения в рамках известных методов. Комиссии по терминологии Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) и Научного совета Российской академии наук по аналитической химии не всегда успевают отслеживать и утверждать в качестве рекомендованных вновь появляющиеся термины и выбирать адекватные термины в спорных случаях. Кроме того, даже рекомендованные этими комиссиями термины далеко не всегда адекватны характеризваемым объектам и нуждаются в пересмотре. Особенно это касается наиболее сложных и многовариантных методов аналитической химии — хроматографических. В подобных ситуациях авторы учебника руководствовались собственным пониманием адекватности предлагаемых терминов характеризваемым ими объектам и по возможности аргументировали свой выбор.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Глава 1

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

1.1. Основные понятия

Несмотря на кажущуюся очевидность терминов «разделение» и «концентрирование», при использовании в аналитическом контексте они имеют специфический смысл: *разделение* — процесс (или операция), в результате которого из исходной смеси веществ получают несколько фракций ее компонентов в индивидуальном виде или в виде смесей с новым качественным и количественным составом; *концентрирование* — процесс (или операция) увеличения содержания целевых компонентов по отношению к матрице и(или) матричным компонентам.

Специфика здесь проявляется в том, что конечным результатом разделения далеко не всегда являются индивидуальные компоненты. Во многих случаях достаточно получить более простые по составу смеси, в которых влияние примесей на аналитический сигнал целевых компонентов будет незначимым. Основная цель разделения — устранение мешающего влияния других компонентов анализируемой смеси на результат определения целевых компонентов применяемым методом, а в более общем случае — обеспечение возможности применения более простых и доступных методов определения. Основная цель концентрирования — снижение пределов обнаружения целевых компонентов, которое достигается за счет увеличения содержания целевых компонентов по отношению к матрице или матричным компонентам. Под *матрицей* в химическом анализе подразумевают среду, в которой находятся аналиты, чаще всего это вода или водные растворы. В случае твердотельных матриц, когда схема анализа включает операции их вскрытия, т.е. растворения веществ, образующих матрицу, в подготовленном к анализу растворе, эти вещества становятся матричными компонентами; последние, как правило, оказывают наибольшее мешающее влияние на определение целевых компонентов — *аналитов*. Поэтому возникает необходимость отделения или, что то же самое в данном случае, концентрирования аналитов по отношению к матричным компонентам.

Потенциальная возможность разделения любой пары веществ определяется селективностью применяемого метода. Количественной характеристикой

этой потенциальной возможности по отношению к конкретной паре разделяемых веществ является *коэффициент селективности* K_c :

$$K_c = \frac{p_i}{p_j},$$

где p_i, p_j — измеряемые параметры проявления характеристических свойств разделяемых веществ i и j соответственно.

Конечный результат операций разделения и концентрирования характеризуют *коэффициентом разделения* K_p и *коэффициентом концентрирования* $K_{\text{конц}}$, численно равными друг другу:

$$K_p = K_{\text{конц}} = \frac{q_{i,\text{кон}}/q_{j,\text{кон}}}{q_{i,\text{исх}}/q_{j,\text{исх}}}, \quad (1.1)$$

где $q_{i,\text{исх}}, q_{i,\text{кон}}$ — количество целевого (выделяемого) компонента i в исходной смеси и конечном продукте соответственно; $q_{j,\text{исх}}, q_{j,\text{кон}}$ — количество мешающего компонента j (в случае разделения) либо количество матрицы или матричного компонента (в случае концентрирования) в исходной смеси и конечном продукте соответственно.

При этом матрица в исходной смеси и в конечном продукте может быть различной. Например, при групповом экстракционном выделении органических веществ из водных растворов с помощью органического растворителя в исходной смеси матрицей является вода, а в конечном продукте — органический растворитель.

Еще одной общей характеристикой методов разделения и концентрирования является *степень выделения*:

$$R_i = \frac{q_{i,\text{кон}}}{q_{i,\text{исх}}}.$$

Формально коэффициенты разделения и концентрирования связаны со степенью выделения соотношением

$$K_p = K_{\text{конц}} = \frac{R_i}{R_j}. \quad (1.2)$$

Несмотря на формальную пропорциональность коэффициента разделения степени выделения целевых компонентов, обычно более существенным фактором оказывается обратно пропорциональная зависимость коэффициента K_p от степени выделения мешающих примесей. Поэтому при выполнении операций выделения, как правило, не ставят целью максимально полное выделение целевых компонентов, так как это приводит к ухудшению их очистки от сопутствующих примесей. Например, полноту выделения веществ методом осаждения можно повысить за счет отказа от операций промывки осадка, но при этом в осадке резко увеличится содержание адсорбированных примесей, т. е. уменьшится коэффициент разделения компонента, выделенного в форме осадка, по отношению к другим компонентам, присутствовавшим в исходной смеси.

1.2. Методы разделения гетерогенных смесей веществ

Все методы разделения в зависимости от однородности состава исходной смеси веществ подразделяют на методы разделения гетерогенных (макроскопически неоднородных) и методы разделения гомогенных (макроскопически однородных) смесей. Граница между этими методами часто условна, как условна граница между макроскопически однородными и неоднородными средами, такими как коллоидные растворы и взвеси. Например, аналитики-экологи договорились считать «условно растворенными» частицы размером $< 0,45$ мкм и относить содержащие их природные воды к категории истинных растворов, хотя очевидно, что принятая граница существенно выше размеров ионов и молекул, в форме которых находятся растворенные вещества. Однако наличие подобной границы упрощает сравнение различных водных сред по характеру их загрязненности. И несмотря на то что системы частиц размером $< 0,45$ мкм принято считать гомогенными, для выделения диспергированных в них частиц необходимы методы разделения гетерогенных смесей.

Методы разделения этой группы — флотация, седиментация, разнообразные варианты сепарации и, наконец, просто фильтрация. При разделении гетерогенных смесей целью является выделение фракций их компонентов, различающихся по агрегатному состоянию, или фракционирование частиц по степени дисперсности и фазовому составу. Методы разделения гетерогенных смесей веществ, как правило, обеспечивают высокую эффективность разделения на фракции, отличающиеся по агрегатному состоянию. Разделение по фазам твердотельных смесей или разделение частиц различной дисперсности и плотности ограничивается получением обогащенных фракций. Наибольший интерес к этой группе методов проявляют при решении технологических задач, таких как переработка полезных ископаемых, очистка водных сбросов и газоаэрозольных выбросов промышленных предприятий и т. п.

Область применения методов разделения гетерогенных смесей в аналитической химии ограничена некоторыми вспомогательными операциями на стадии предварительной подготовки проб и стадии выделения конечных продуктов. В качестве важнейших можно упомянуть стадии отделения осадка от раствора, фракционирования по размерам частиц при определении форм существования примесей в природных водах и жидких технологических средах при выполнении вещественного анализа.

Флотация. Метод разделения частиц смесей веществ различного фазового состава, находящихся в твердофазном состоянии, основанный на различиях в их смачивании, называют *флотацией*. При разделении этим методом водную суспензию измельченных компонентов смеси обрабатывают специальными реагентами (анионными и катионными или неионогенными поверхностно-активными веществами), которые избирательно адсорбируются на поверхности частиц извлекаемого компонента и понижают их смачиваемость водой. Затем через суспензию пропускают воздух в виде мелких пузырьков, прилипающих к гидрофобизированной поверхности частиц твердой фазы. Частицы выделяемых компонентов с прилипшими пузырьками воздуха всплывают, в результате чего над поверхностью суспензии образуется довольно устойчивый

слой пены, обогащенной извлекаемыми компонентами. В суспензию могут быть также введены реагенты-подавители или депрессоры, предупреждающие прилипание пузырьков воздуха к балластным веществам и вынос их в концентрат, активаторы для увеличения адсорбции реагентов-вспенивателей и усиления их гидрофобизирующего действия, регуляторы кислотности среды. Флотация широко распространена в гидрометаллургии как высокоэффективный способ обогащения полезных ископаемых — руд и минералов. В то же время известны примеры ее применения на стадии пробоподготовки при анализе минеральных объектов.

Седиментация. Термин «седиментация» буквально означает оседание (лат. *sedimentum* — оседание), т. е. процесс выделения взвешенных частиц из жидкости или газа под действием гравитационного поля. Этот термин одновременно является названием метода разделения частиц различной дисперсности, использующего в качестве характеристического свойства их скорость осаждения. Помимо плотности вещества, из которого образованы частицы, и их собственных размеров скорость осаждения зависит от плотности и вязкости среды, в которой они осаждаются. Эти параметры среды можно специально регулировать в зависимости от природы разделяемых частиц. Основная область применения седиментации в анализе — препаративные задачи фракционирования сорбентов.

Сепарационные методы. Методы этой группы и технические средства сепарационного разделения различаются в зависимости от природы сил, вызывающих эффект разделения. Наиболее общий случай — центробежная сепарация, реже — магнитная. В рамках первой выделяют воздушную сепарацию и сепарацию эмульсий. Оба варианта метода находят промышленное применение. Имеется множество конструкций сепарационных устройств, различающихся по эффективности. Воздушная сепарация является одним из основных промышленных способов пылеулавливания. Основным типом эмульсий, разделяемых сепарационным методом, является молоко. Наконец, магнитная сепарация находит применение для обогащения магнитных фракций железосодержащих руд.

К числу сепарационных методов относится центрифугирование, являющееся одной из основных аналитических процедур при разделении веществ методом осаждения. Основываясь на принципах центробежной сепарации, аналитические центрифуги отличаются от промышленных сепараторов особенностями конструкций, позволяющими проводить последовательное разделение небольших порций гетерогенных смесей.

Фильтрация. Фильтрацию только в грубом приближении можно рассматривать как метод, основанный на *ситовом эффекте*, т. е. на удерживании частиц на фильтре, поры которого имеют более мелкие размеры, чем размеры удерживаемых частиц. Реально на ситовый эффект накладываются процессы ассоциации частиц с образованием более крупных конгломератов, электростатические взаимодействия фильтруемых частиц с матрицей фильтра и т. п. Поэтому фильтрацию строго нельзя рассматривать как метод разделения частиц различной дисперсности даже при наличии мембранных фильтров со строго регламентированными размерами пор. Фильтрация чаще является методом выделения суммы взвешенных частиц осадка из жидкостей или аэрозолей из газовой фазы.

1.3. Методы разделения гомогенных смесей веществ

Основной задачей химического анализа является установление атомного и(или) молекулярного состава анализируемых образцов, что соответствует уровням неоднородности химического состава гомогенных смесей веществ. Поэтому методы разделения последних представляют наибольший интерес для аналитической химии, а их создание и совершенствование входит в сферу интересов химиков-аналитиков.

Методы разделения по аналогии с методами определения могут быть систематизированы по природе лежащих в их основе характеристических свойств разделяемых веществ (табл. 1.1).

В рамках каждого из перечисленных в табл. 1.1 классов методов существует своя классификация по признакам, характерным для входящих в него методов.

Названия многих методов разделения как гетерогенных, так и гомогенных смесей имеют двойной смысл. Помимо названия собственно метода разделения они обозначают процесс разделения данным методом. Примером могут служить фильтрация, осаждение, экстракция, сорбция и хроматография. В последнем случае содержание термина оказывается еще более сложным. Об этом будет сказано подробно при описании хроматографических методов.

Таблица 1.1. Классификация методов разделения гомогенных смесей веществ

Характеристическое свойство вещества, определяющее возможность разделения	Внешнее воздействие на систему, вызывающее проявление характеристического свойства	Методы разделения
Способность к образованию мало-растворимых или летучих веществ в результате химических превращений или фазовых переходов	Химическая реакция; подвод или отвод тепловой энергии	Методы, основанные на образовании выделяемым веществом новой фазы
Способность к межфазному распределению с определенным значением коэффициента распределения	Создание условий для межфазного распределения (осуществления межфазного контакта)	Методы, основанные на различиях в межфазном распределении
Способность к индуцированному переходу из одной фазы в другую через разделяющую третью фазу	Градиент химического или электрического потенциала и градиент давления	Мембранные
Направление и скорость пространственного перемещения в пределах одной фазы в скалярном поле	Гравитационное, электрическое, магнитное и тепловое поля	Методы внутри-фазного разделения
Одновременное использование нескольких характеристических свойств, различающихся по своей природе	Внешнее воздействие, соответствующее природе характеристического свойства	Комбинированные

Роль методов, перечисленных в табл. 1.1, в аналитической химии далеко не равнозначна. Наиболее многовариантны и востребованы аналитиками методы, основанные на различиях в межфазном распределении, что найдет отражение в наибольшем внимании к этому классу методов в настоящем учебнике и особом рассмотрении входящих в него хроматографических методов.

Контрольные вопросы

1. В каких случаях в аналитической химии возникает потребность в методах разделения?
2. Какой смысл имеют термины «разделение» и «концентрирование» в аналитической химии?
3. Назовите основные параметры, характеризующие методы разделения веществ.
4. На проявлении каких характеристических свойств веществ основаны методы разделения гетерогенных смесей?
5. По каким признакам и как классифицируют методы разделения гомогенных смесей веществ?