

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ

- перевод аналитов в фазу, адекватную выбранному методу анализа
- увеличение концентрации аналитов – снижение их пределов обнаружения
- устранение мешающего влияния различных факторов

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ПРЕДКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Жидкостная экстракция
2. Газовая экстракция
3. Жидкостная абсорбция
4. Твердофазная экстракция (сорбция)

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

ДОСТОИНСТВА ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

1. Простота.
2. Универсальность
3. Экспрессность
4. Высокая степень изученности.

ТИПЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

1. Физическое распределение
2. Реакционная экстракция

Выделяют собственно экстрагент и разбавитель

ТРЕБОВАНИЯ К ЭКСТРАГЕНТУ

1. Необходимая селективность
2. Достаточно высокие коэффициенты распределения K_D

ТРЕБОВАНИЯ К ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

1. Низкая вязкость.
2. Минимальная растворимость в воде.
3. Низкая летучесть.
4. Плотность должна сильно отличаться от плотности воды.

ФИЗИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

$$K_{Di} \approx \frac{S_{i,орг}}{S_{i,вод}} \quad K_{Di} \rightarrow \frac{1}{S_{i,вод}}$$

S – растворимость, моль/л

Коэффициент селективности $\alpha = K_{Di}/K_{Dj}$

$$\frac{K_{Di}}{K_{Dj}} \approx \frac{S_{j,вод}}{S_{i,вод}}$$

ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ

5

1. Природа экстрагируемого соединения
2. Природа экстрагента
3. Температура
4. рН водной фазы
5. Концентрация и природа примесей в водной фазе

СИСТЕМА ИЗООКТАН - ВОДА

Соединения	K_D	Соединения	K_D
Алканы $C_1 - C_8$	$10^4 - 10^5$	Сложные эфиры $C_3 - C_7$	10 - 200
Алкены $C_2 - C_8$	$10^3 - 10^4$	Альдегиды $C_2 - C_6$	4 - 20
Алкилбензолы $C_6 - C_8$	$10^3 - 5 \cdot 10^3$	Кетоны $C_3 - C_6$	0,9 - 80
Хлоралканы $C_1 - C_3$	$10^2 - 3 \cdot 10^3$	Спирты $C_1 - C_6$	0,01 - 5
Простые эфиры $C_2 - C_8$	$20 - 10^2$	Карбоновые кислоты $C_1 - C_6$	$10^{-3} - 0,5$

ЭКСТРАКЦИЯ ИЗОМЕРОВ

Экстрагируемое вещество	K _D в зависимости от экстрагента	
	Бензол	н-Октанол
н-Бутанол	0,8	7,6
втор-Бутанол	0,55	4,5
трет-Бутанол	0,26	2,3
о- Хлоранилин	120	80
м- Хлоранилин	85	76
п-Хлоранилин	83	67

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

$$\lg K_D = \sum_{g=1}^n \lg K_{Dg}$$

РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ K_{Dg}

Гидрофобная группа	$\lg K_{Dg}$	Гидрофильная группа	$\lg K_{Dg}$
– CH ₃	0,69	– OH	- 1,20
– CH ₂ –	0,52	– COOH	- 0,93
> CH –	0,33	– NH ₂	- 2,25
– Cl	0,92	– NH–	- 2,70
– Br	1,01	> N –	- 2,50
– I	1,30	– CH=O	-1,10

Расчетное значение $\lg K_D$ для α -броммасляной кислоты
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{COOH} = 0,69 + 0,52 + 0,33 + 1,01 - 0,93 = 1,62$
 Экспериментально найденное значение $\lg K_D = 1,65$.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНОЙ ФАЗАМИ

Вещество	Растворимость в воде, моль/л	K _D			
		Гептан	Циклогексан	Хлороформ	Октанол
н-Октан	0,00031	120000	--	--	150000
Бензол	0,010	166	500	--	135
Толуол	0,0051	560	1320	1000	490
о-Ксилол	0,0019	2450	--	1410	1410
Хлорбензол	0,0048	840	--	--	--
Диэтил. эфир	1,0	--	6,52	26,0	26,0
Этилацетат	0,98	0,14	2,59	63,1	5,37
Бутилацетат	0,043	46,8	55,0	1120	66,1
Ацетон	∞	0,10	0,58	--	1,75
Этанол	∞	0,008	0,008	0,14	0,48
Бутанол-1	1,05	0,2	0,13	2,82	7,6
Фенол	0,92	0,28	0,22	1,5	31,3

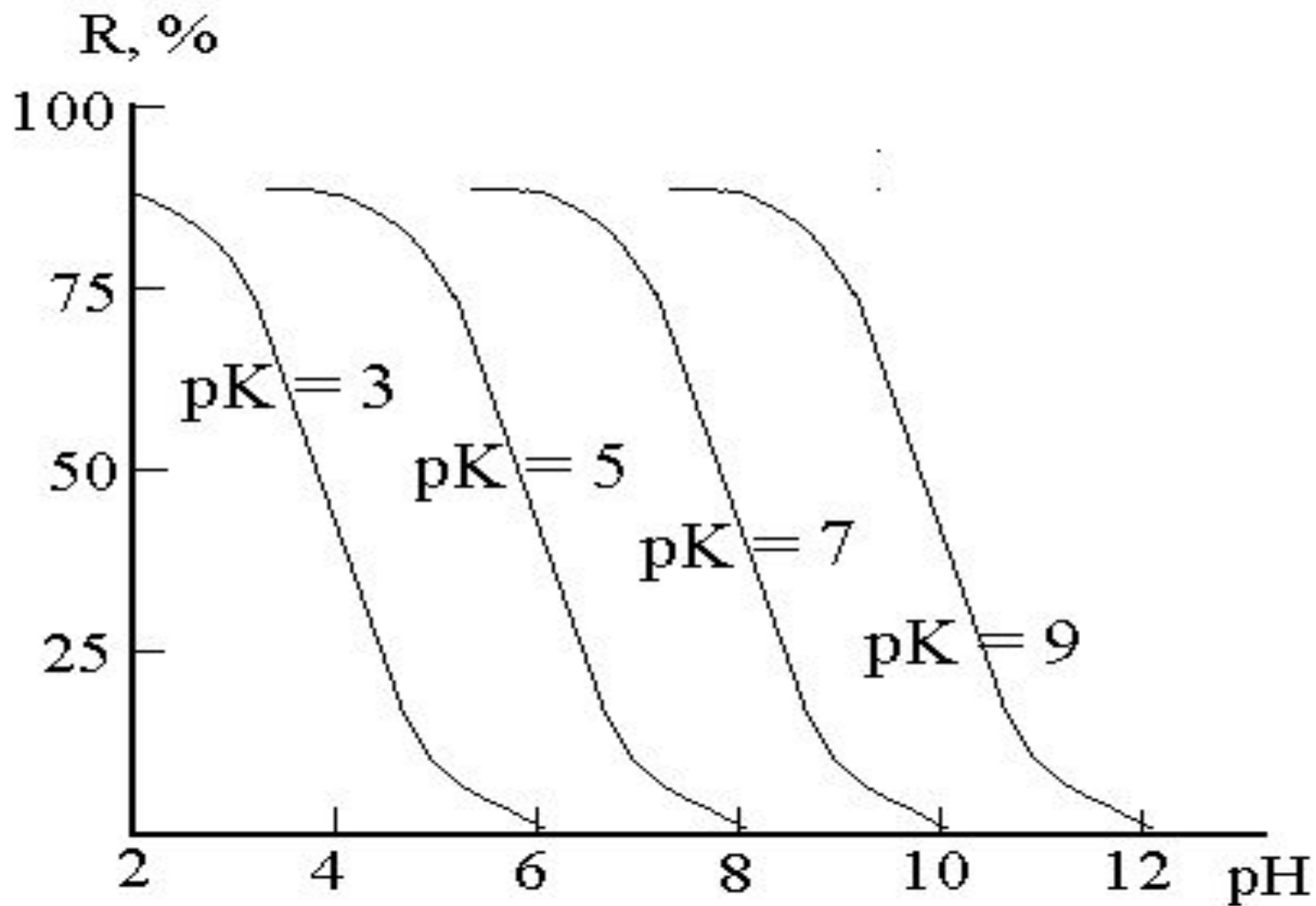
ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКСТРАГЕНТА

Экстрагент	K_D для различных экстрагируемых веществ		
	Фенол	Диэтиламин	Пропионовая кислота
Пентанол	36,8	6,0	3,5
Гексанол	35,4	4,6	2,6
Октанол	31,3	3,7	2,1
Деканол	27,0	3,0	1,8

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура, °С	K_D фенола в зависимости от экстрагента			
	Бензол	Нитробензол	Амилацетат	Гексанол
20	2,1	7,9	44	35
40	2,5	8,6	38	30
60	2,9	9,6	29	26

ВЛИЯНИЕ pH ВОДНОЙ ФАЗЫ ($K_D = 10$)



ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

$$\lg(K_D/K_D^0) = kc \quad \text{Уравнение Сеченова}$$

K_D^0 – коэффициент распределения в отсутствии примесного компонента в водной фазе; c – концентрация этого компонента в водной фазе, моль/л; k – коэффициент высаливания ($k > 0$) всаливания ($k < 0$)

Высаливающий эффект



Высаливание 2-нафтиламина. Экстрагент - гексан

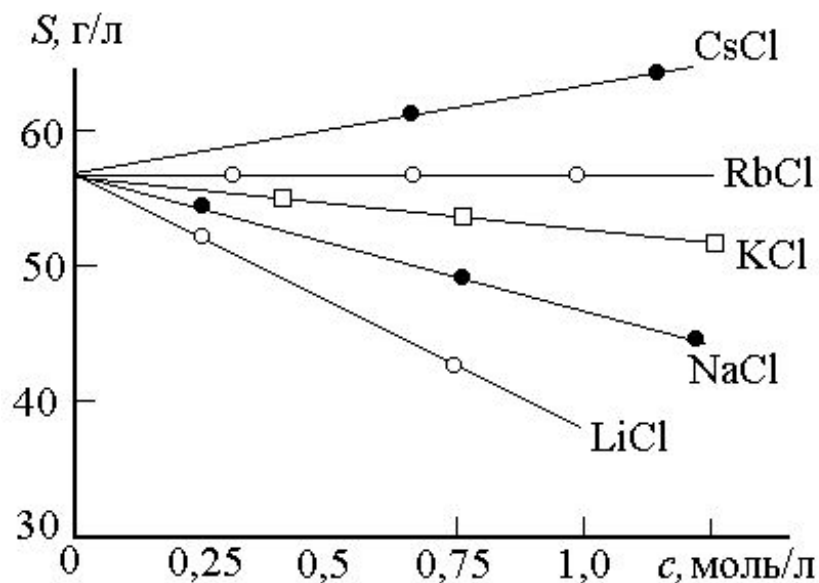
Соль	KF	KCl	NaCl	LiCl	NaBr	Na ₂ SO ₄	NaI	NaNO ₃
k	0,230	0,124	0,174	0,206	0,137	0,112	0,079	0,099

КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫСАЛИВАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ NaCl ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БЕНЗОЛОМ

Соединение	Растворимость в воде, моль/л	K_D^0	k
Пирокатехин	4,1	0,5	0,11
Фенол	0,71	2,1	0,15
п-Крезол	0,20	7,8	0,19
2-Нафтол	0,0051	55	0,23

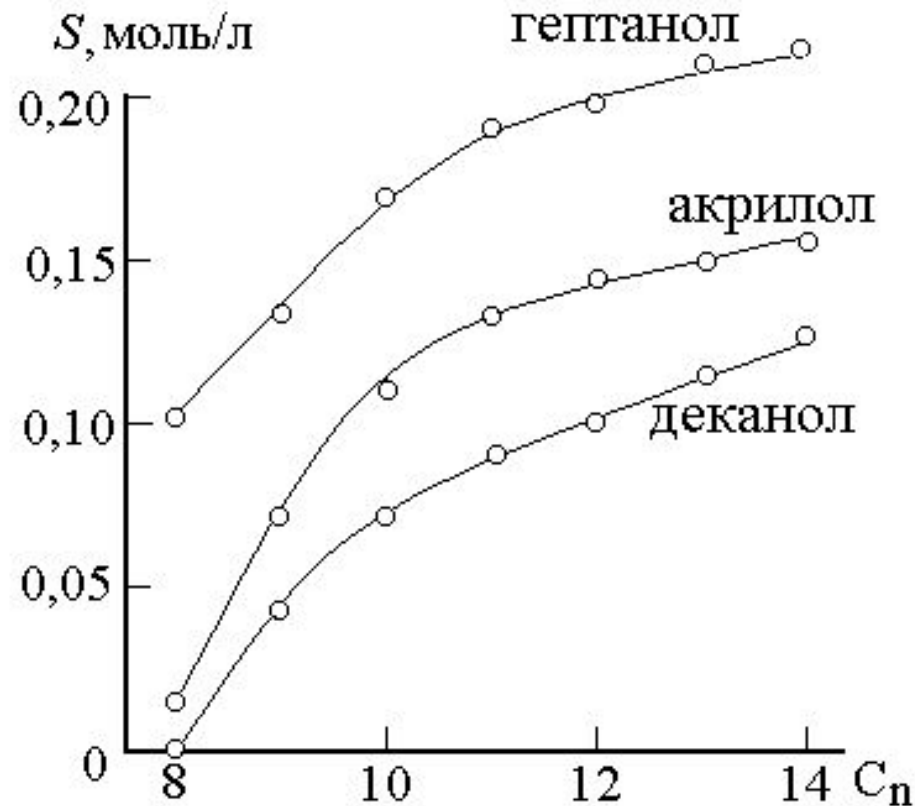
ВСАЛИВАЮЩИЙ ЭФФЕКТ

ClO_4^- ; I^- ; NR_4^+ ; уротропин, карбамид, этиленгликоль,
соли жирных кислот



Зависимость растворимости янтарной кислоты в воде от концентрации щелочных металлов

Растворимость спиртов в 0,3 М растворах калиевых солей жирных кислот с различным числом атомов углерода C_n .



РЕАКЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ



$$K_{\text{экс}} = \frac{[A_x B_y]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{водн}}^x [B]_{\text{орг}}^y}$$

$$K_D = \frac{[A_1]_{\text{орг}} + [A_2]_{\text{орг}} + \dots + [A_n]_{\text{орг}}}{[A_1]_{\text{водн}} + [A_2]_{\text{водн}} + \dots + [A_n]_{\text{водн}}} = \frac{\sum_{i=1}^n [A_i]_{\text{орг}}}{\sum_{i=1}^n [A_i]_{\text{водн}}}$$

$$K_D = ([HA]_{\text{орг}} + [(HA)_2]_{\text{орг}}) / ([HA]_{\text{водн}} + [A^-]_{\text{водн}})$$

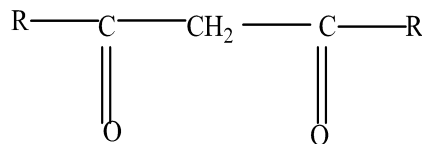
КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

тип экстрагента:

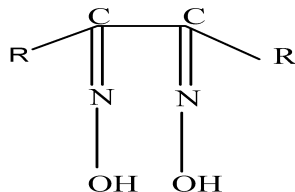
- кислородсодержащие
- азотсодержащие
- серосодержащие
- хелатообразующие
- макроциклические

механизм экстракции:

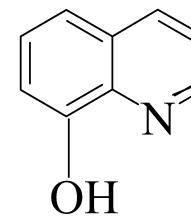
- катионообменный
- анионообменный
- гидратно-сольватный
- координационный
- присоединения



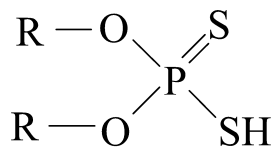
β-дикетоны



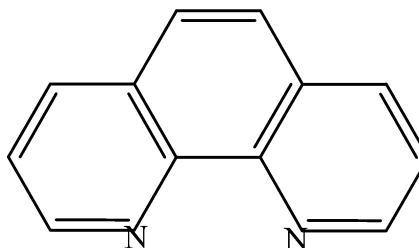
α-диоксимы



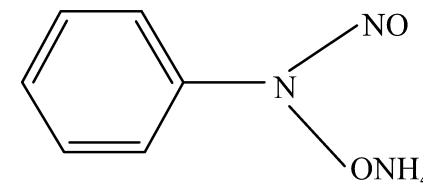
8- гидроксихинолин



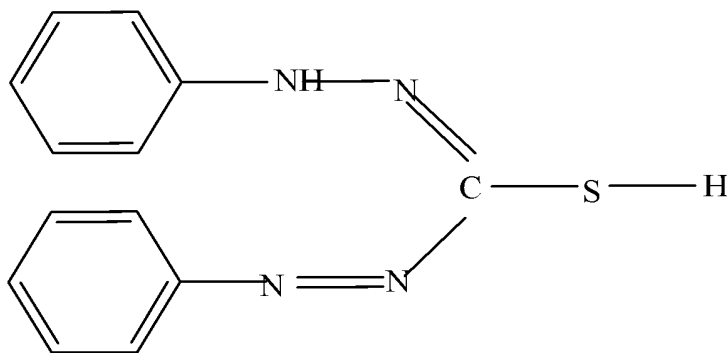
дитиофосфаты



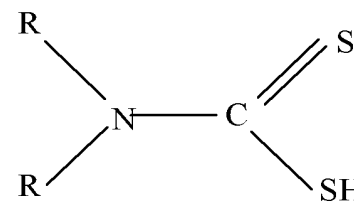
1,10-фенантролин



купферон

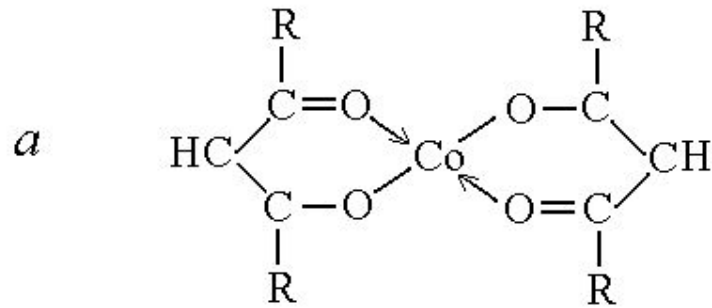


ДИТИЗОН

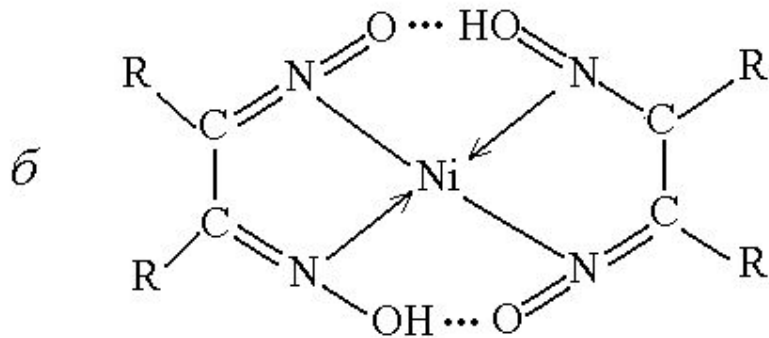


дитиокарбаминовые К-ТЫ

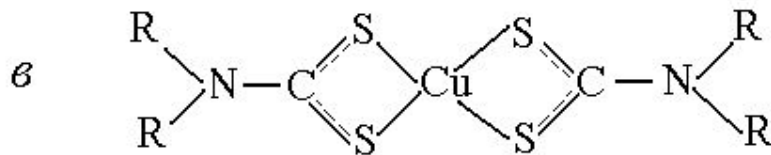
Структурные формулы хелатных комплексов металлов



β -дикетонат кобальта;



α - диоксимат никеля



дитиокарбаминат меди

Первая группа катионов металлов

Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Fe (III), Co (II), Ti (IV)

Вторая группа катионов металлов

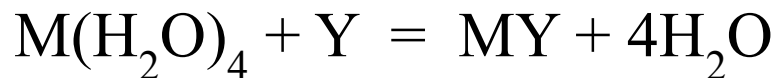
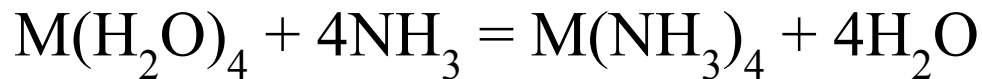
Be, Cr (III), Fe (II) и платиновые металлы

Третья группа катионов металлов

Cu (I), Cu (II), Hg (I), Hg (II), Ag (I), Au (I), Co (III) , Ni

Хелатный эффект – более высокая устойчивость комплексов ионов металлов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами с несколькими монодентатными лигандами.

Хелатный эффект обусловлен увеличением энтропийного вклада в свободную энергию образования комплекса.

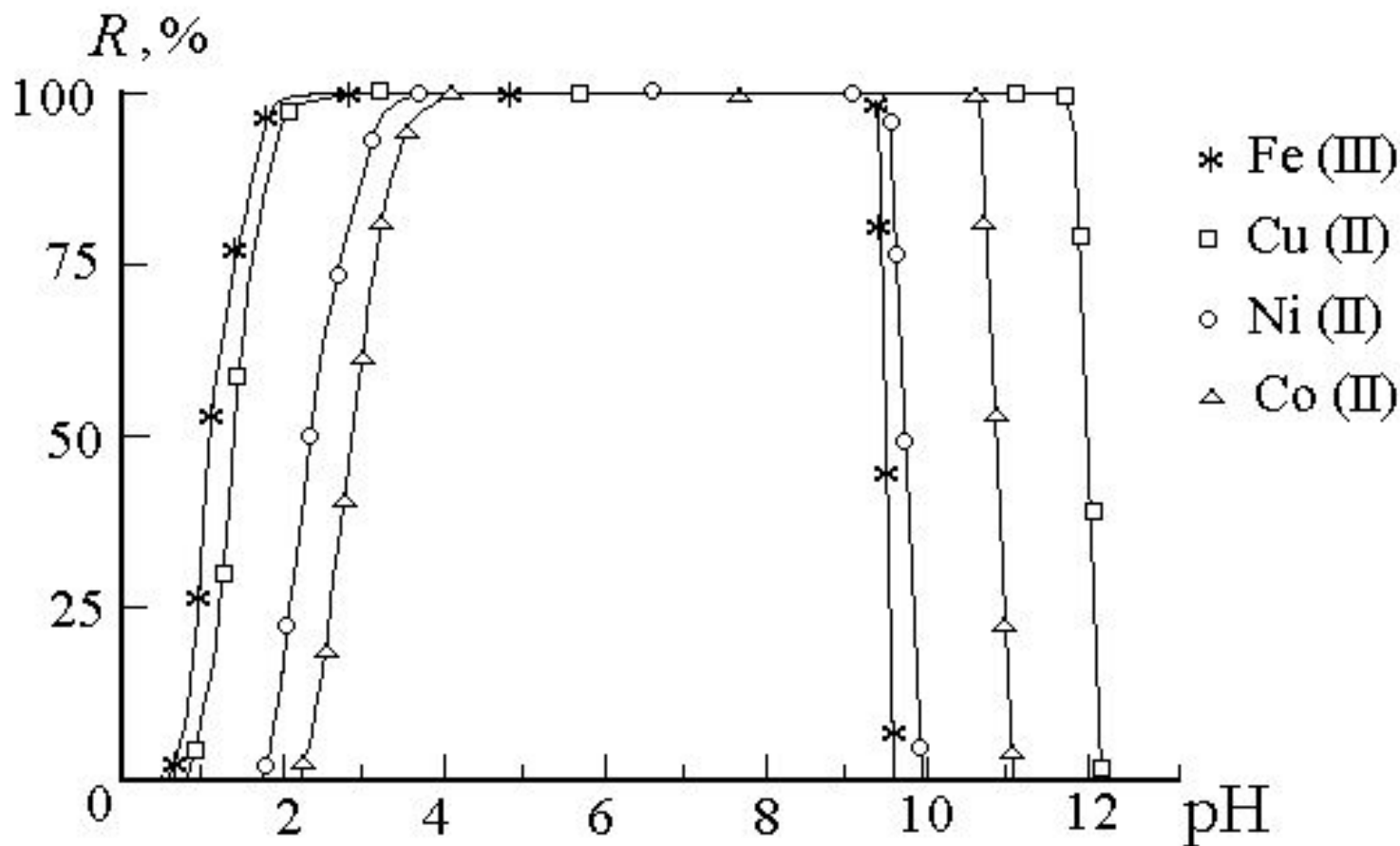


МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ХЕЛАТ. ЭКСТРАГЕНТАМИ



$$\lg K_D = \lg \beta_{\text{MR}_n} + \lg K_D^{\text{MR}_n} - n \lg K_D^{\text{HR}} - n p K_{\text{HR}} + n p \text{H} + n \lg [\text{HR}]_{\text{орг}}$$

ЭКСТРАКЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ ОКСИХИНОЛИНОМ (0,1 М раствор в ХЛОРОФОРМЕ)



ТРЕБОВАНИЯ К ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ ЭКСТРАГЕНТАМ

- образование прочного комплекса
- его низкая растворимость в воде и высокая в органической фазе
- высокая летучесть и термическая стабильность

ЭКСТРАГЕНТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ЛЕТУЧИЕ ХЕЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

Экстрагент	Экстрагируемые металлы	Детекторы
Ацетилацетон	Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , V^{4+} , Fe^{3+}	ДИП, МС
Трифторацетилацетон	Те же + In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Rh^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} ,	ЭЗД, ДИП, МС
Гексафторацетилацетон	Те же	ЭЗД, ДИП, МС
Изобутирилпивалоилметан	Те же + РЗЭ	ДИП, МС

СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

- 1) Статическая (однократная, многократная)
- 2) Динамическая (подвижна экстрагент)
- 3) Непрерывная (подвижны обе фазы)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

$$C_0 V_0 = C V_0 + C_{\text{Э}} V_{\text{Э}}$$

$$C_{\text{Э}} = C K$$

$$\frac{C_{\text{Э}}}{C_0} = \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{V_{\text{Э}}}{V_0}}$$

$$R = \frac{K}{K + \frac{V_0}{V_{\text{Э}}}}$$

C_0 – начальная концентрация компонента в водной фазе;

$C_{\text{Э}}$ и C – концентрация компонента в экстрагенте и водной фазе после установления равновесия;

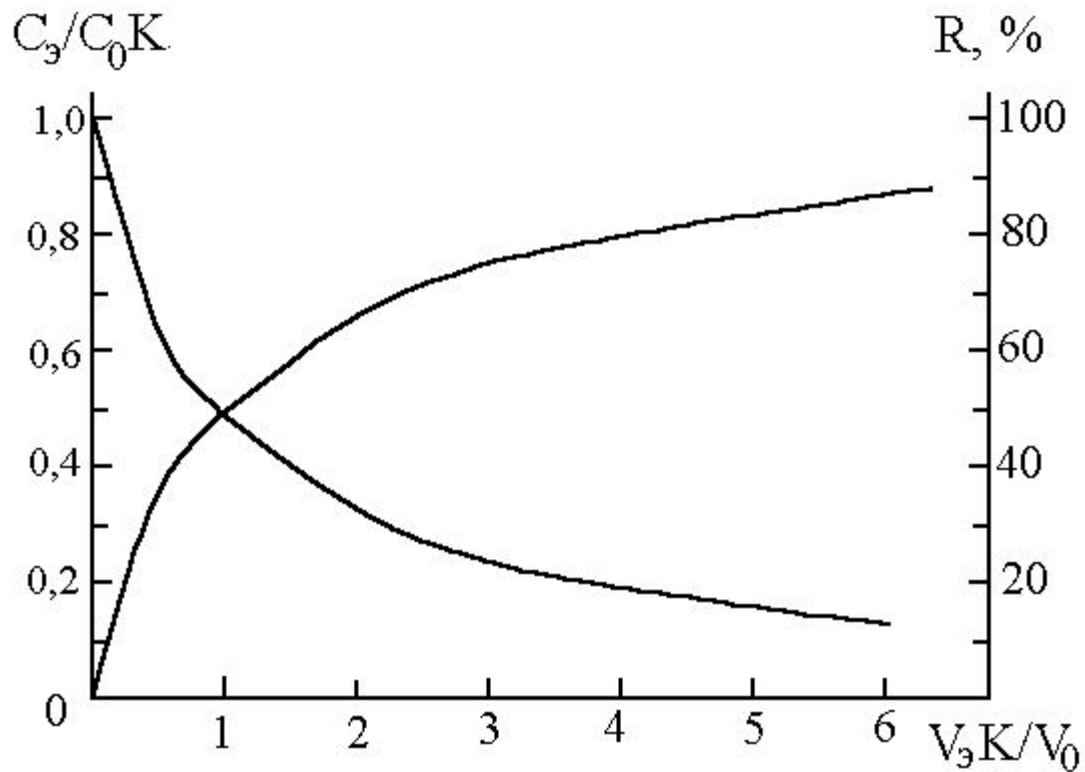
V_0 и $V_{\text{Э}}$ – объемы водной фазы и экстрагента;

K – коэффициент распределения

Если $V_0/V_{\text{Э}} \ll K$, то $C_{\text{Э}}/C_0 = V_0/V_{\text{Э}}$; $R \approx 1$ **Полное извлечение**

Если $V_0/V_{\text{Э}} \gg K$, то $C_{\text{Э}}/C_0 = K$; $R \approx 0$ **Равновесное насыщение**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ



МНОГОКРАТНАЯ СТАТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

$$C_{орг} = C_{водн}^0 \frac{V_{водн}}{V_{орг}} \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{K_D V_{орг}}{n V_{водн}} \right)^n} \right] \quad R = \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{K_D V_{орг}}{n V_{водн}} \right)^n} \right]$$

n – число порций экстрагента

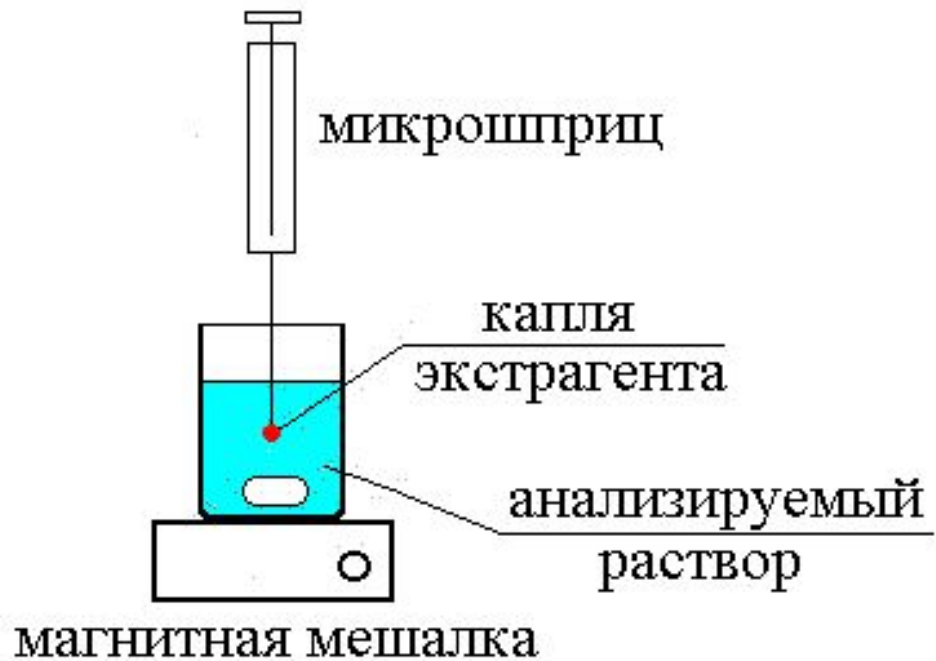
При $R = 0,95$ % двухкратная экстракция позволяет в 2,8 раза, а трехкратная – в 3,7 раза увеличить $K_{конц}$ ($C_{орг}/C_{водн}^0$) по сравнению с однократной при $V_{орг} = const$

ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ($n \rightarrow \infty$)

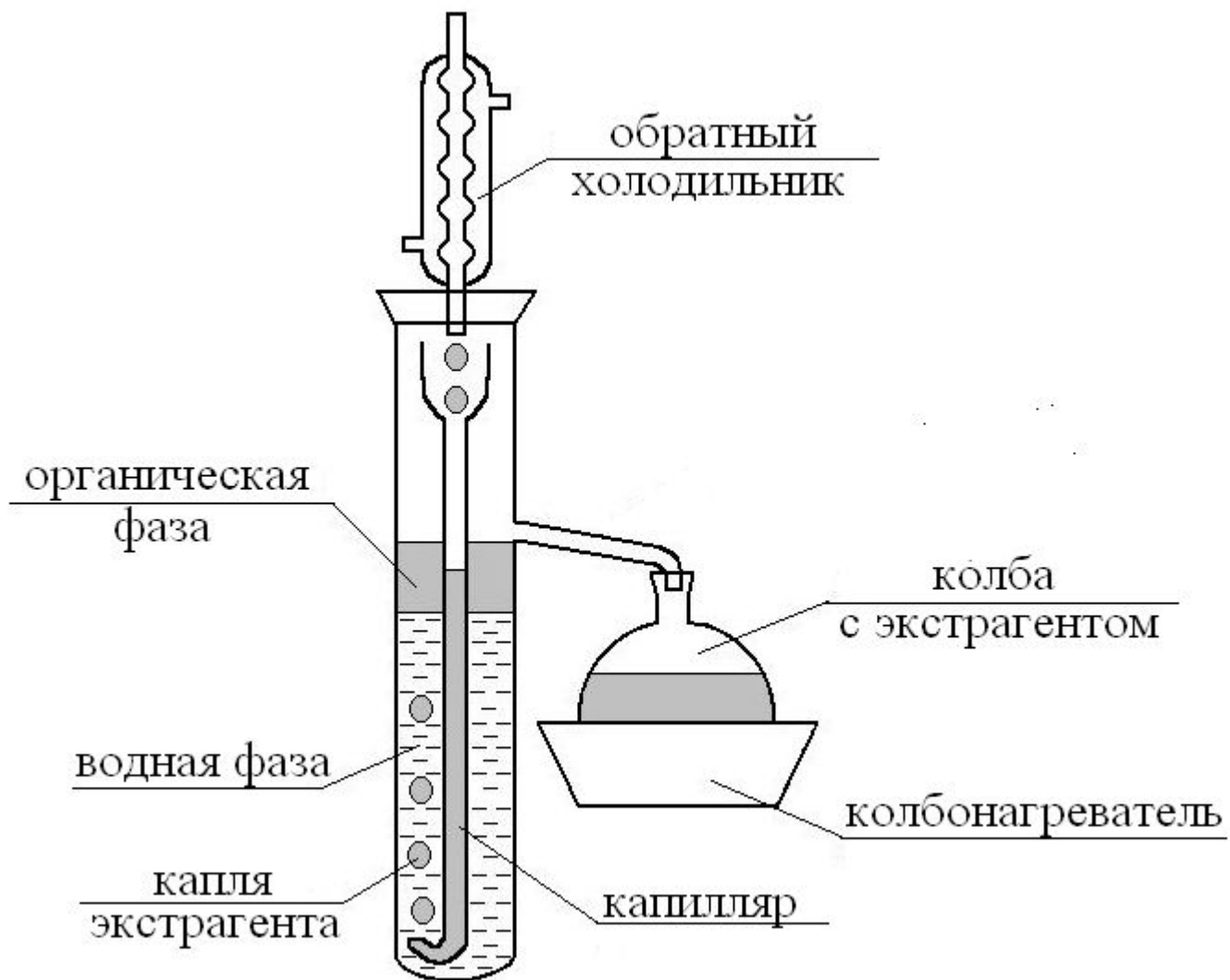
$$C_{орг} = C_{водн}^0 V_{водн} / V_{орг} [1 - \exp(-K_D V_{орг} / V_{водн})]$$

$$R = 1 - \exp(-K_D V_{орг} / V_{водн})$$

ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ



ДИНАМИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ



ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ

Терминология

Парофазный анализ (ПФА) – метод получения информации о составе конденсированной фазы на основании анализа контактирующей с ней газовой фазы.

В основе ПФА лежит процесс газовой экстракции
АРП – анализ равновесного пара – более узкое понятие

Head-Space Analysis (HSA)





ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ

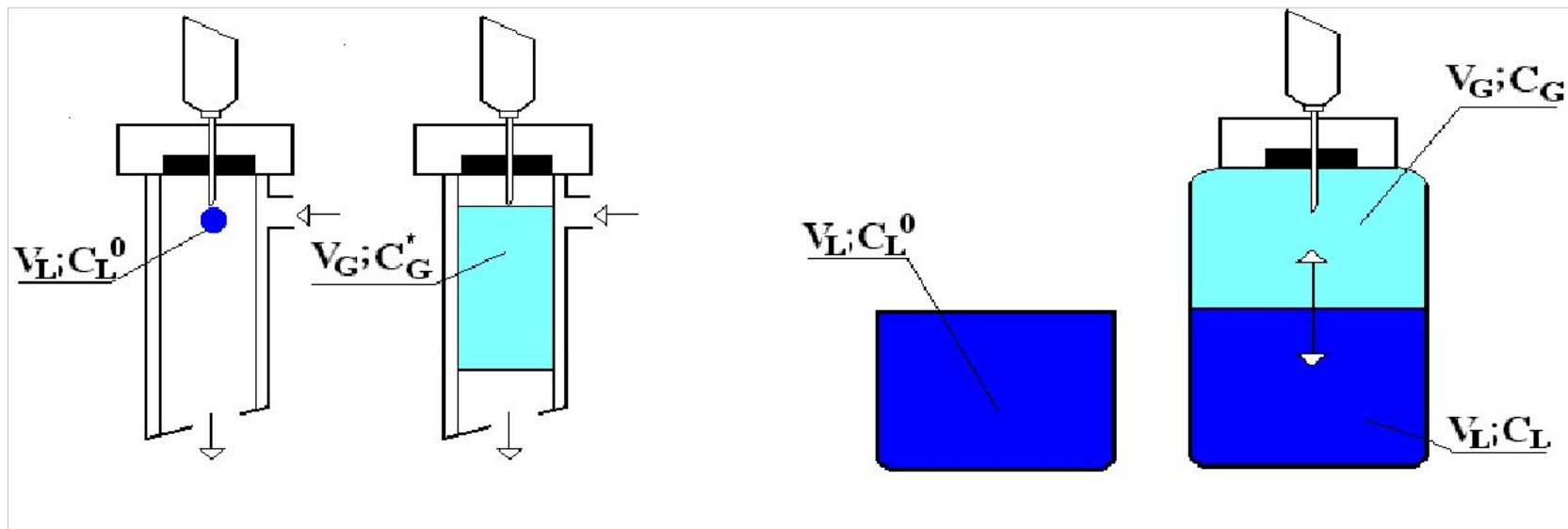
ДОСТОИНСТВА ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- Возможность анализа проб, которые нельзя непосредственно вводить в газовый хроматограф
- Отделение нелетучих компонентов пробы – упрощение стадии идентификации
- Возможность снижения пределов обнаружения аналитов

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИЗА

Введение жидкости в газовый хроматограф

Парофазный анализ



Парообразование

$$V_G \approx 10^3 V_L$$

$$C_G^* \approx 10^{-3} C_L^0$$

$$C_G / C_G^* \approx 10^3 / K$$

Установление межфазного равновесия

$$C_L / C_G = K$$

$$C_G = C_L^0 / (K + V_G / V_L)$$

Коэффициенты распределения различных классов веществ между водной и газовой фазами при 20 °С

Компоненты	K_{LG}	Компоненты	K_{LG}
Инертные газы, O_2, N_2, H_2	0,01 – 0,1	Сложные эфиры C_3-7	10 – 400
Алканы C_1-7	0,03 – 0,2	Альдегиды C_2-5	50 – 300
Алкены C_2-7	0,05 – 0,3	Кетоны C_3-8	150 – 1000
Алкилбензолы C_6-8	2 – 5	Спирты C_1-4	$10^3 - 10^4$
CO_2, H_2S, N_2O, AsH_3	1 – 5	Амины C_1-4	$10^4 - 10^5$
Хлоралканы C_1-3	1 – 25	Фенолы C_6-8	10^5
Простые эфиры C_2-8	10 – 50	Карбон. кислоты C_1-3	$10^5 - 10^6$

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА K_{LG}

$$K_{LG} = S/(P^0RT) \sim T_{\text{кип}} S/(RT)$$

S – растворимость компонента в жидкости, моль/л;
 P – давление его насыщенного пара; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения

$$\ln K_{LG} = A/RT - B$$

$$\Delta K \approx 3 - 5 \% \text{ при } \Delta T = 1^\circ\text{C}$$

Высокотемпературный парофазный анализ

ИЗМЕНЕНИЕ K_{LG} В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ

Компонент	K_{LG}	Компонент	K_{LG}	Компонент	K_{LG}
Бензол	6,6	Этилацетат	210	Ацетон	750
Толуол	6,2	Пропилацетат	170	Метилэтилкетон	600
Этилбензол	6,8	Бутилацетат	130	Диэтилкетон	520

АНАЛИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Приоритетные органические загрязнители,
определяемые методом ПФА

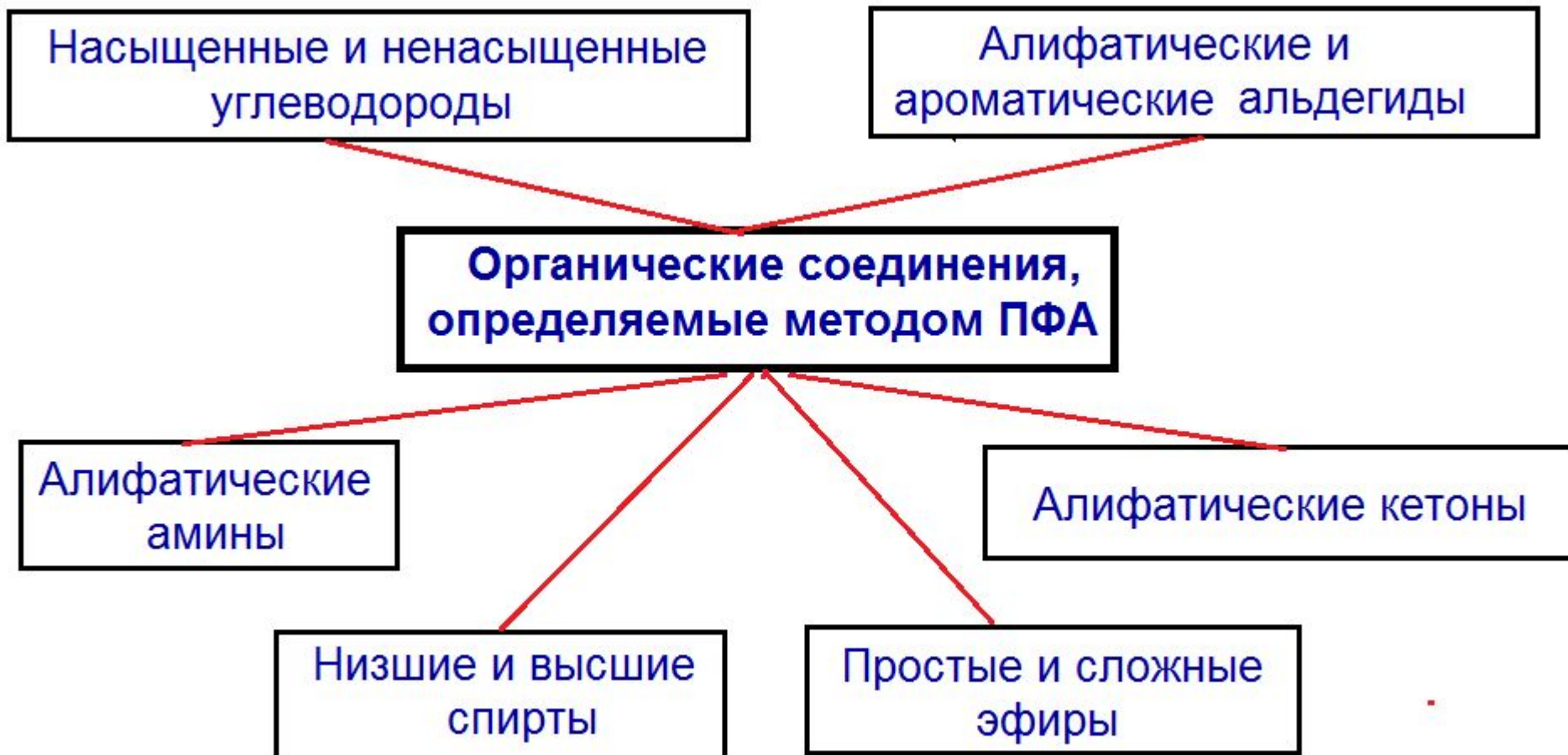
```
graph TD; A[Приоритетные органические загрязнители, определяемые методом ПФА] --- B[Ароматические углеводороды]; A --- C[Легкие ПАУ]; A --- D[Галогенуглеводороды];
```

Ароматические углеводороды

Галогенуглеводороды

Легкие ПАУ

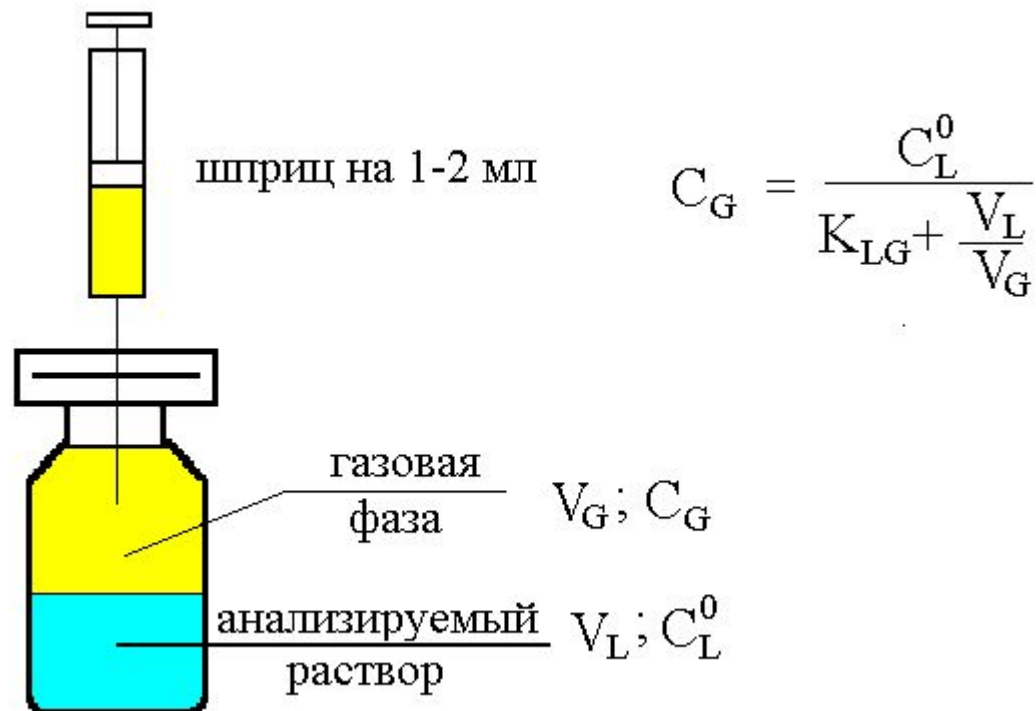
АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД





СТАТИЧЕСКИЕ ВАРИАНТЫ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

СТАТИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ (STATIC HEADSPACE ANALYSIS)

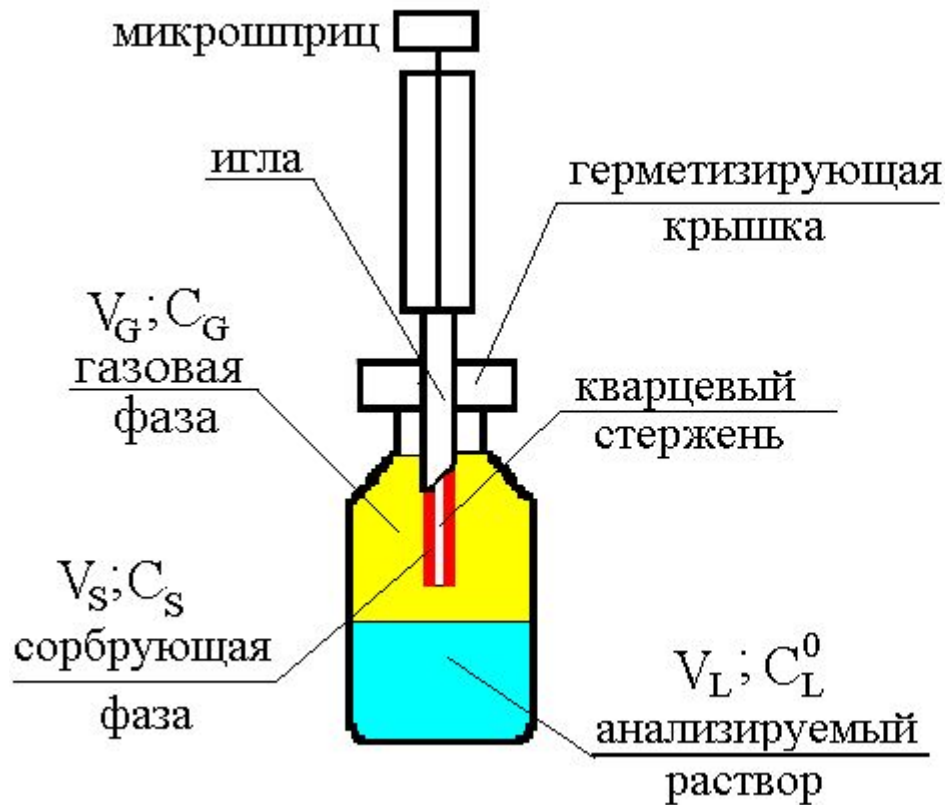


Если $K_{LG} \gg V_L/V_G$, то $C_G = C_L^0/K_{LG}$
(режим равновесного насыщения)

АВТОДОЗАТОР РАВНОВЕСНОГО ПАРА (СПРАВА) С ГАЗОВЫМ ХРОМАТОГРАФОМ



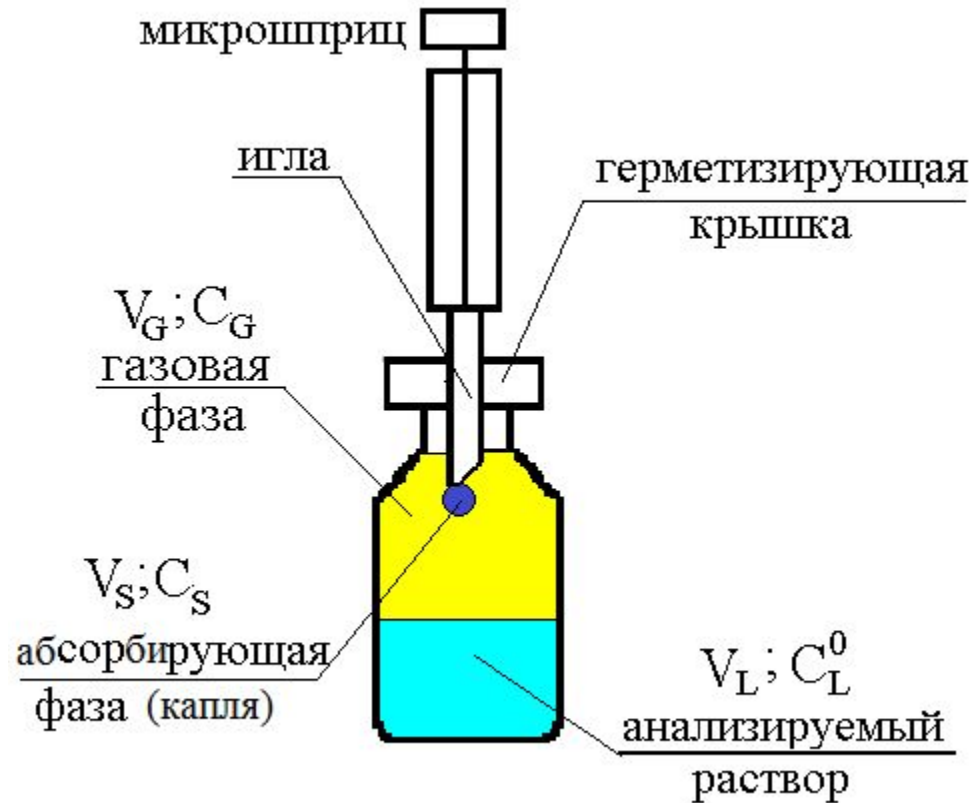
ПАРО-ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ HS-SPME



$$C_S = \frac{C_L^0}{\frac{K_{LG}}{K_{SG}} + \frac{V_G}{V_L K_{SG}} + \frac{V_S}{V_L}}$$

Если $V_S/V_L \ll 1$ и $V_G/V_L \ll 1$, то $C_S = C_L^0 K_{SG}/K_{LG}$
(режим равновесного насыщения)

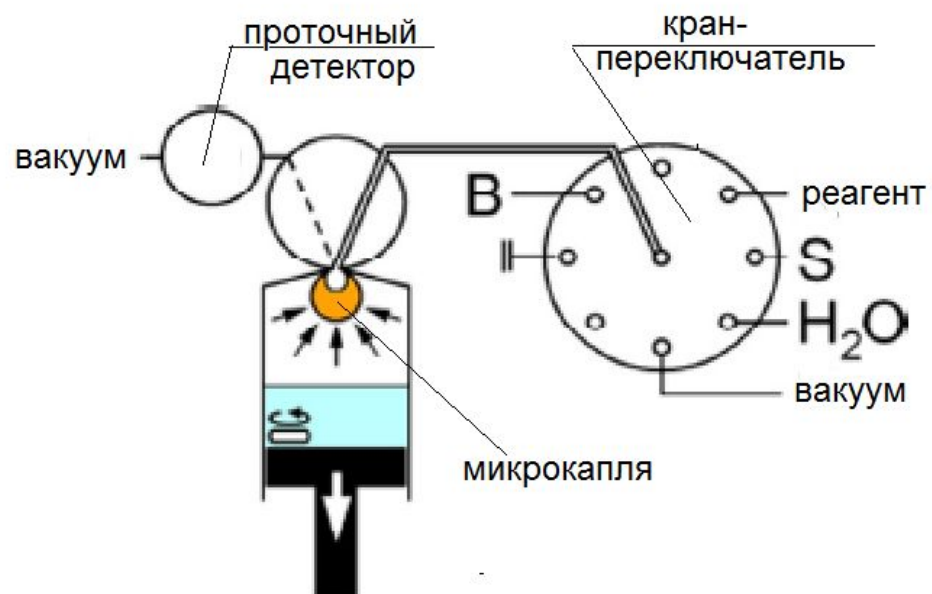
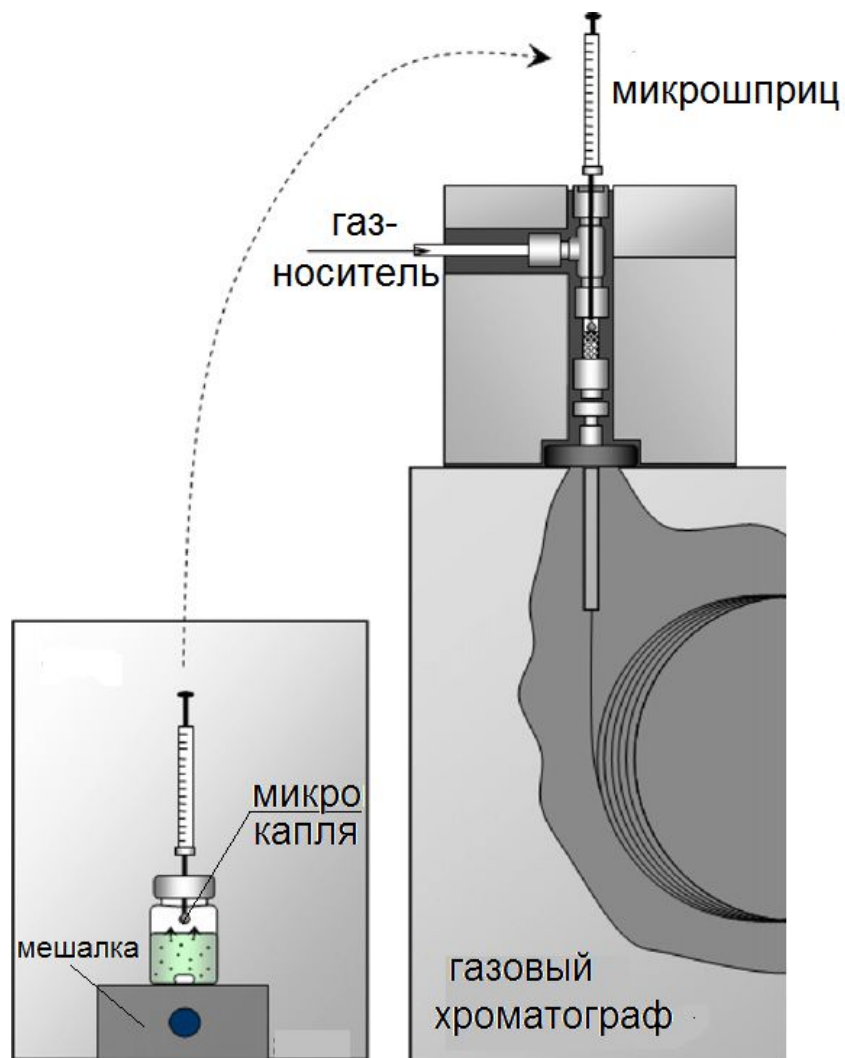
ПАРО-ЖИДКОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ HS-LPME (HS-SDME)



$$C_S = \frac{C_L^0}{\frac{K_{LG}}{K_{SG}} + \frac{V_G}{V_L K_{SG}} + \frac{V_S}{V_L}}$$

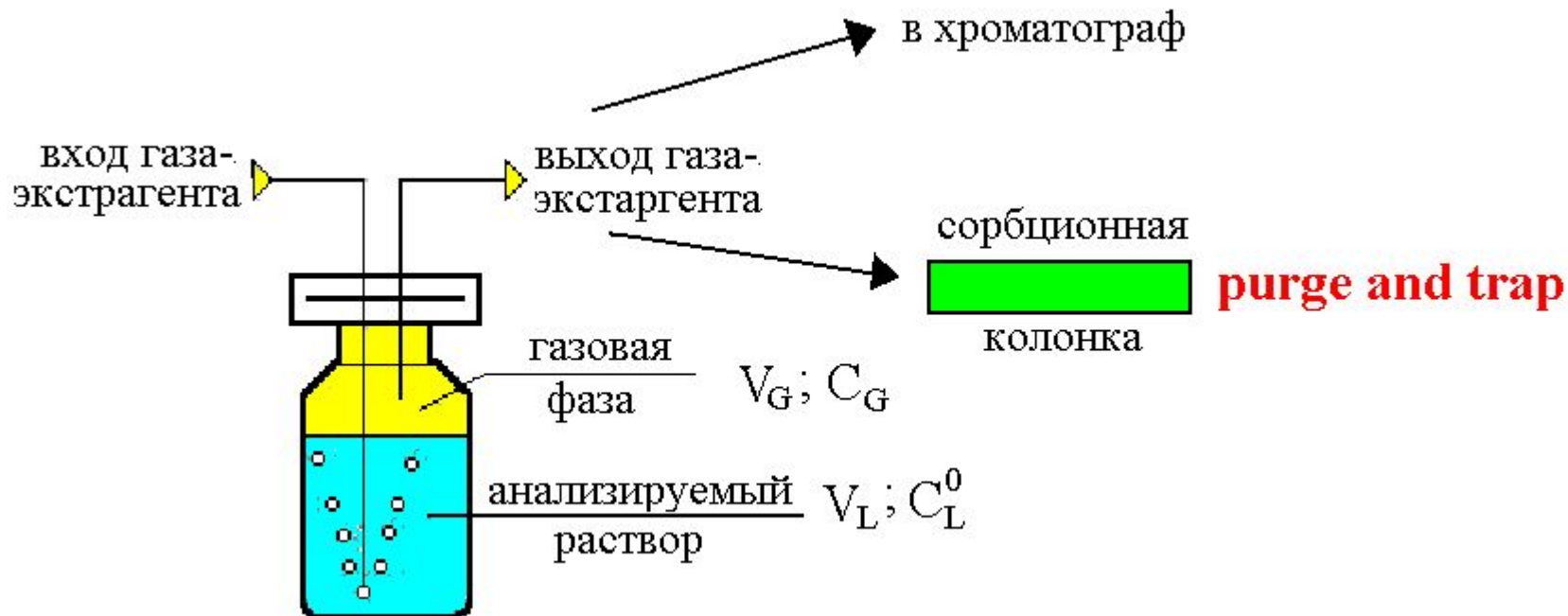
Если $V_S/V_L \ll 1$ и $V_G/V_L \ll 1$, то $C_S = C_L^0 K_{SG}/K_{LG}$
(режим равновесного насыщения)

СОЧЕТАНИЕ ПАРО-ЖИДКОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТА



ДИНАМИЧЕСКИЕ ВАРИАНТЫ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

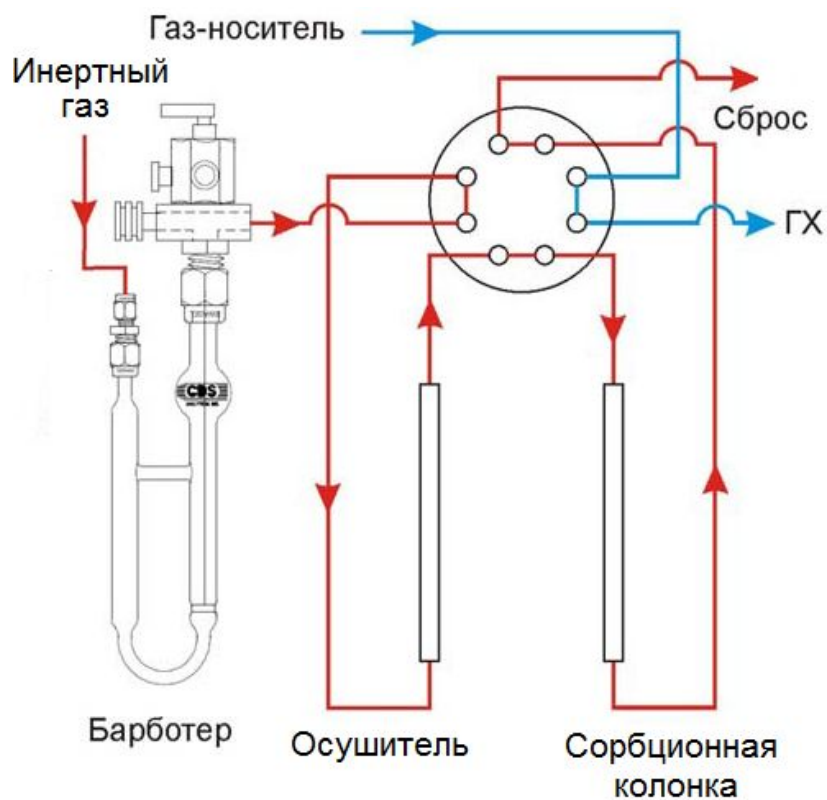
ДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ (DYNAMIC HEADSPACE ANALYSIS)



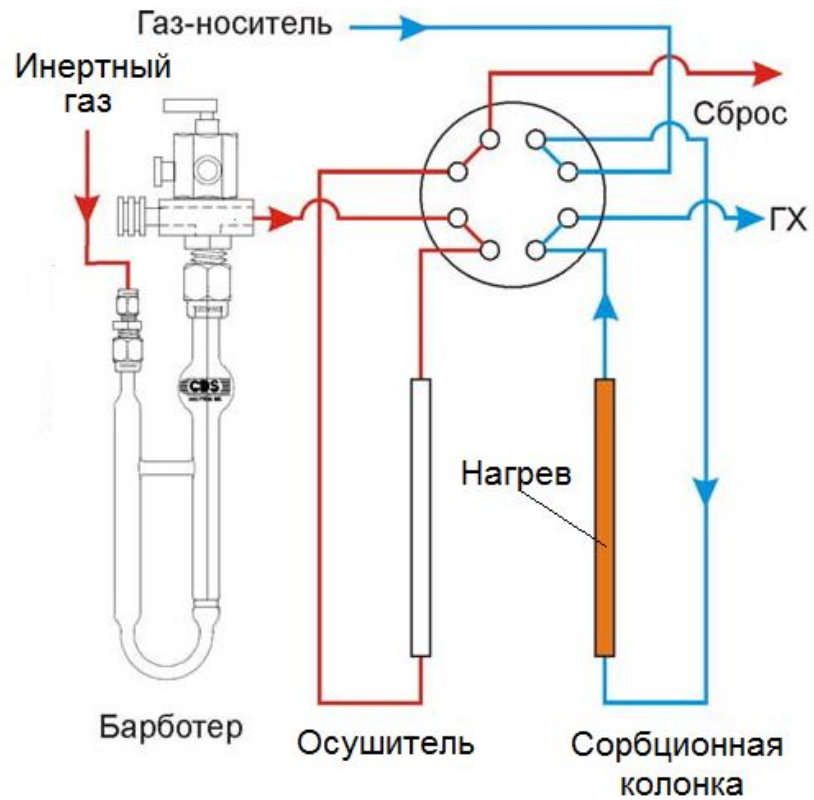
$$C_G = [C_L^0 / (K_{LG} + V_G/V_L)] \exp[-v_G/V_L (K_{LG} + V_G/V_L)]$$

v_G - объем пропущенного газа-экстрагента через анализируемый раствор

СХЕМА PURGE@TRAP

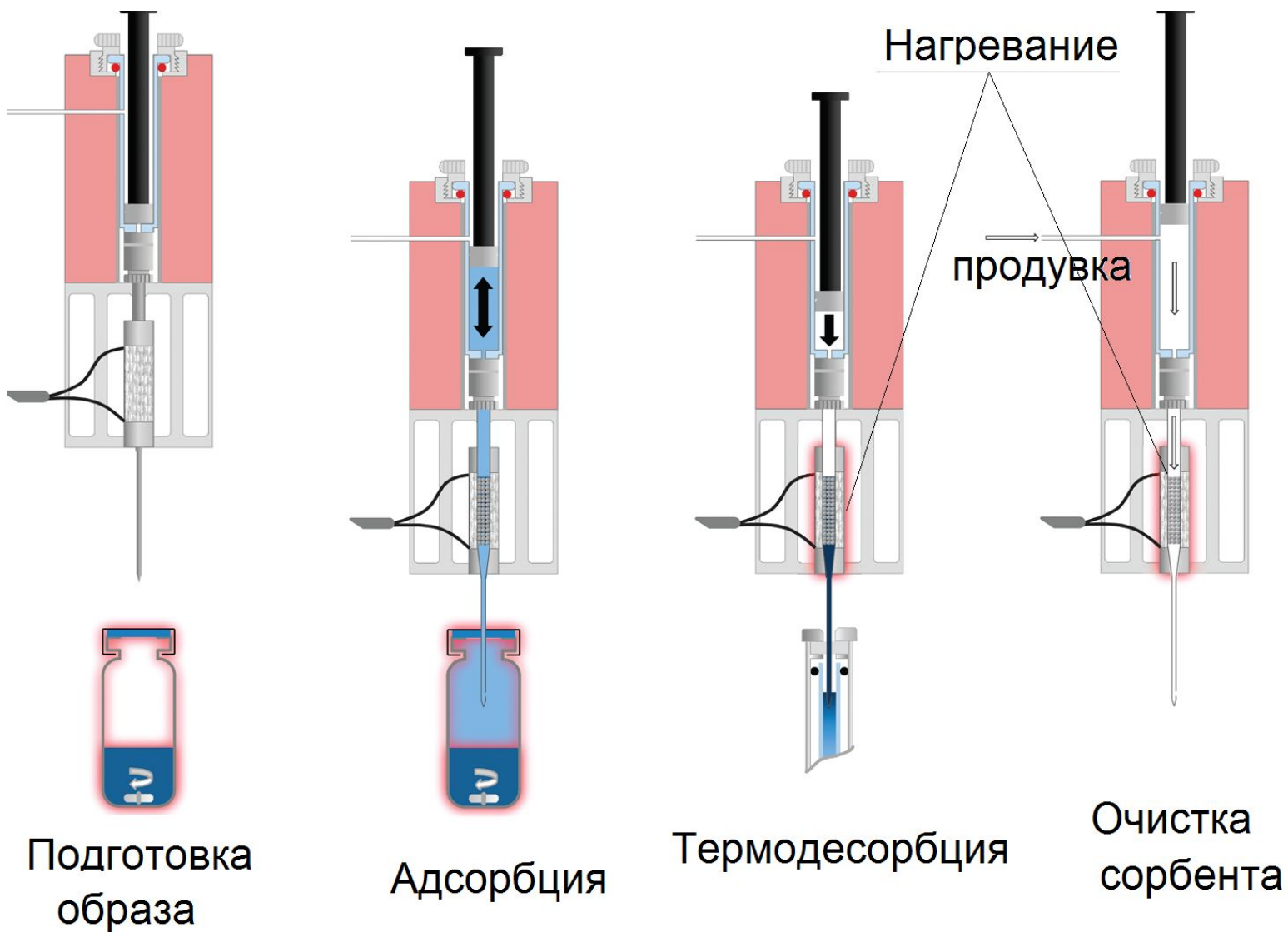


Концентрирование



Термодесорбция

СХЕМА ГИБРИДНОГО ПАРОФАЗНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ (ИТЕХ)



ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА (МС-детектор)

Аналит	Предел обнаружения в воде, мкг/л			
	Static	HS - SPME	ITEX	purge@trap
Винилхлорид	10	0,05	0,008	0,005
Бензол	5	0,03	0,002	0,001
О-Ксилол	4	0,01	0,005	0,002
Геосмин (запах гнили)	200	1	0,06	0,002

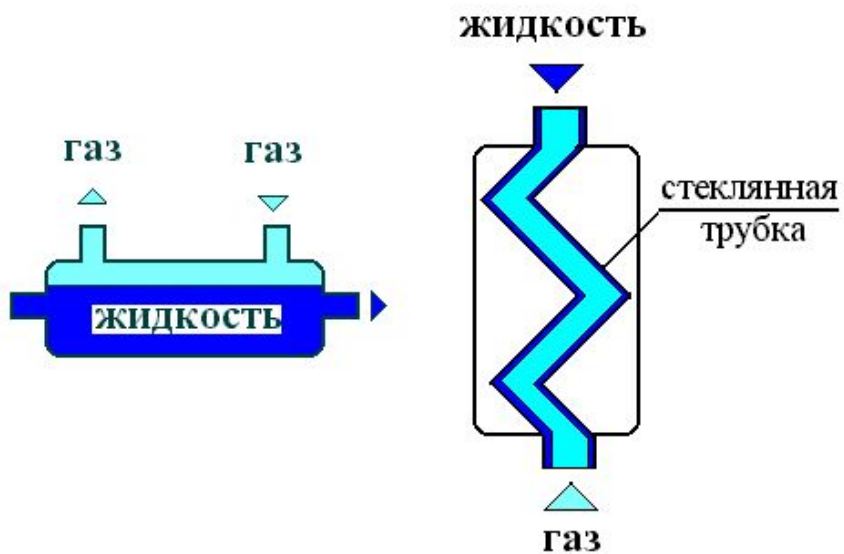
ПРОТОЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОТОЧНЫХ ВАРИАНТОВ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

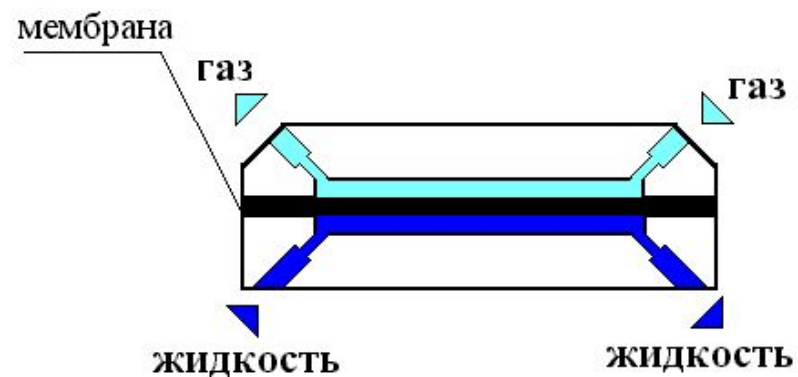
1. Возможность проведения анализа в режиме on line. Повышение оперативности анализа и возможность регистрации залповых сбросов.
2. Предотвращение образования артефактов в процессе отбора и хранения пробы. Повышение точности анализа, уменьшение влияния «человеческого фактора».
3. Создание предпосылок для полной автоматизации всего цикла анализа.

ПРОТОЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

ПРЯМОЙ КОНТАКТ ФАЗ



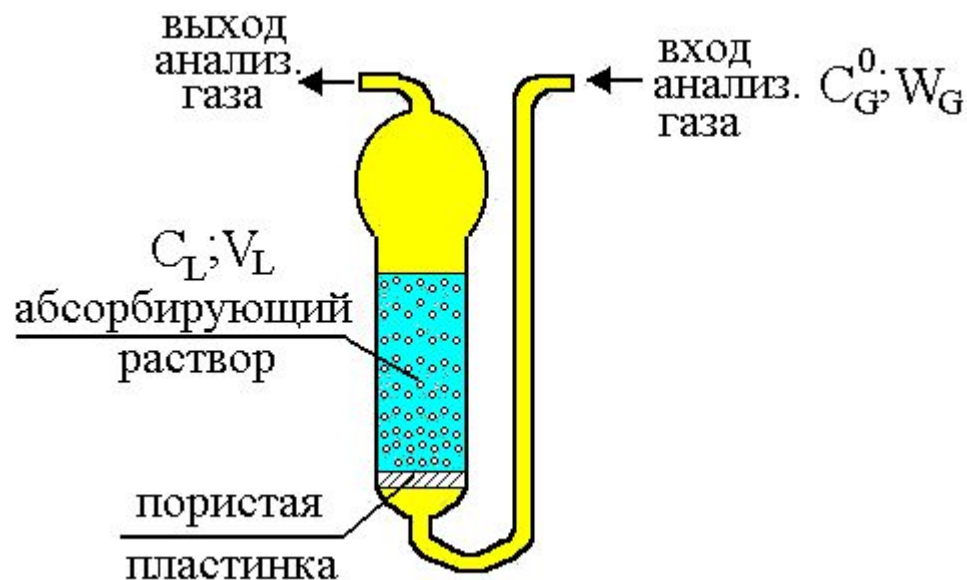
ФАЗЫ РАЗДЕЛЕНЫ МЕМБРАНОЙ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПАРОАЗНОГО АНАЛИЗА

- Развитие новых проточных методов ПФА, включая хроматомембранные
- Развитие новых схем парофазного анализа с сорбционным и абсорбционным выделением
- Расширение круга анализируемых объектов и аналитов, включая элементарорганические

ЖИДКОСТНАЯ АБСОРБЦИЯ



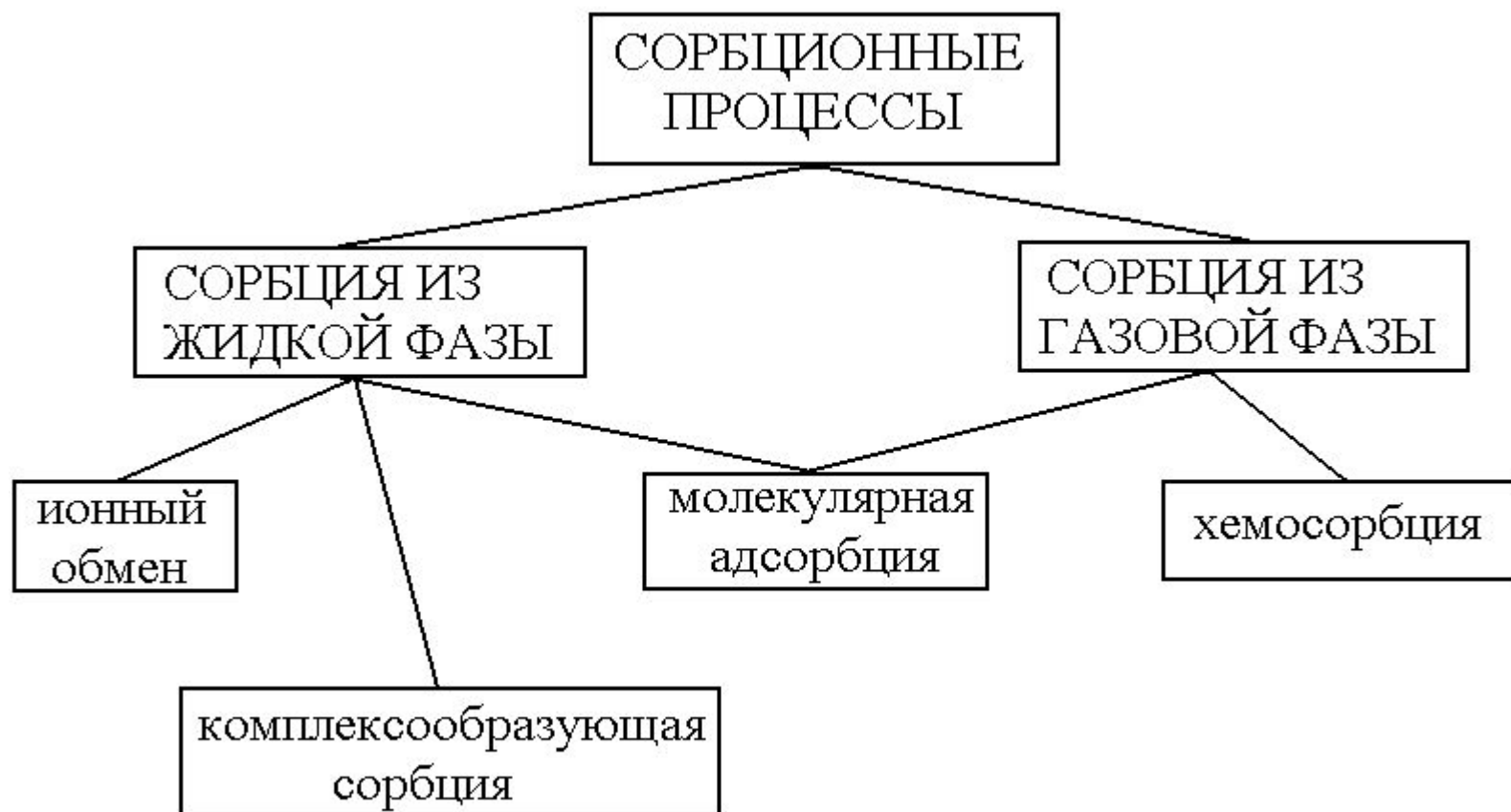
$$C_L = K_{LG} C_G^0 [1 - \exp(-v_G / K_{LG} V_L)]$$

v_G - объем пропущенного анализируемого газа

Если $v_G > 4K_{LG} V_L$, то $C_L = C_G^0 K_{LG}$ (равновесное насыщение)

Если $v_G < 0,1K_{LG} V_L$, то $C_L = C_G^0 v_G / V_L$ (полное извлечение)

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ



ТИПЫ СОРБЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРОВ ПОР 53

Тип сорбента	Диаметр пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Теория
Макропористые	> 50	< 5	Мономолекулярной адсорбции
Мезопористые	2 – 50	5 – 500	Капиллярной конденсации
Микропористые	< 2	> 500	Объемного заполнения микропор

ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ

неполярные;

2) адсорбенты с положительными зарядами – полярные;

3) Адсорбенты с отрицательными зарядами – неполярные

ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

- 1) дисперсионное;
- 2) индукционное;
- 3) ориентационное;
- 4) донорно-акцепторное (образование водородных связей)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция

$$K_{SG} \sim \exp(E_{AS}/RT)$$

K_{SG} – коэффициент адсорбции из газовой фазы;

E_{AS} – энергия межмолекулярного взаимодействия микрокомпонента и адсорбента.

$$K_{SL} \sim \exp[(E_{AS} - E_{AM} - E_{MS})/RT]$$

K_{SL} - коэффициент адсорбции из жидкой фазы;

E_{AM} – энергия межмолекулярного взаимодействия микрокомпонента и растворителя;

E_{MS} – энергия межмолекулярного взаимодействия растворителя и адсорбента.

Коэффициенты адсорбции из водных растворов (K_{SL}) и газовой фазы (K_{SG}) на неполярном полимерном адсорбенте порapak QS при 20 °С.

Вещество	Растворимость моль/л в воде,	K_{SL}	K_{SG}
Бензол	0,010	4800	33000
Толуол	0,0051	14000	130000
Хлороформ	0,067	960	12000
1,2 – Дихлорэтан	0,082	730	19000
Этилацетат	0,98	170	38000
Ацетон	Бескон. растворим	4,5	2800

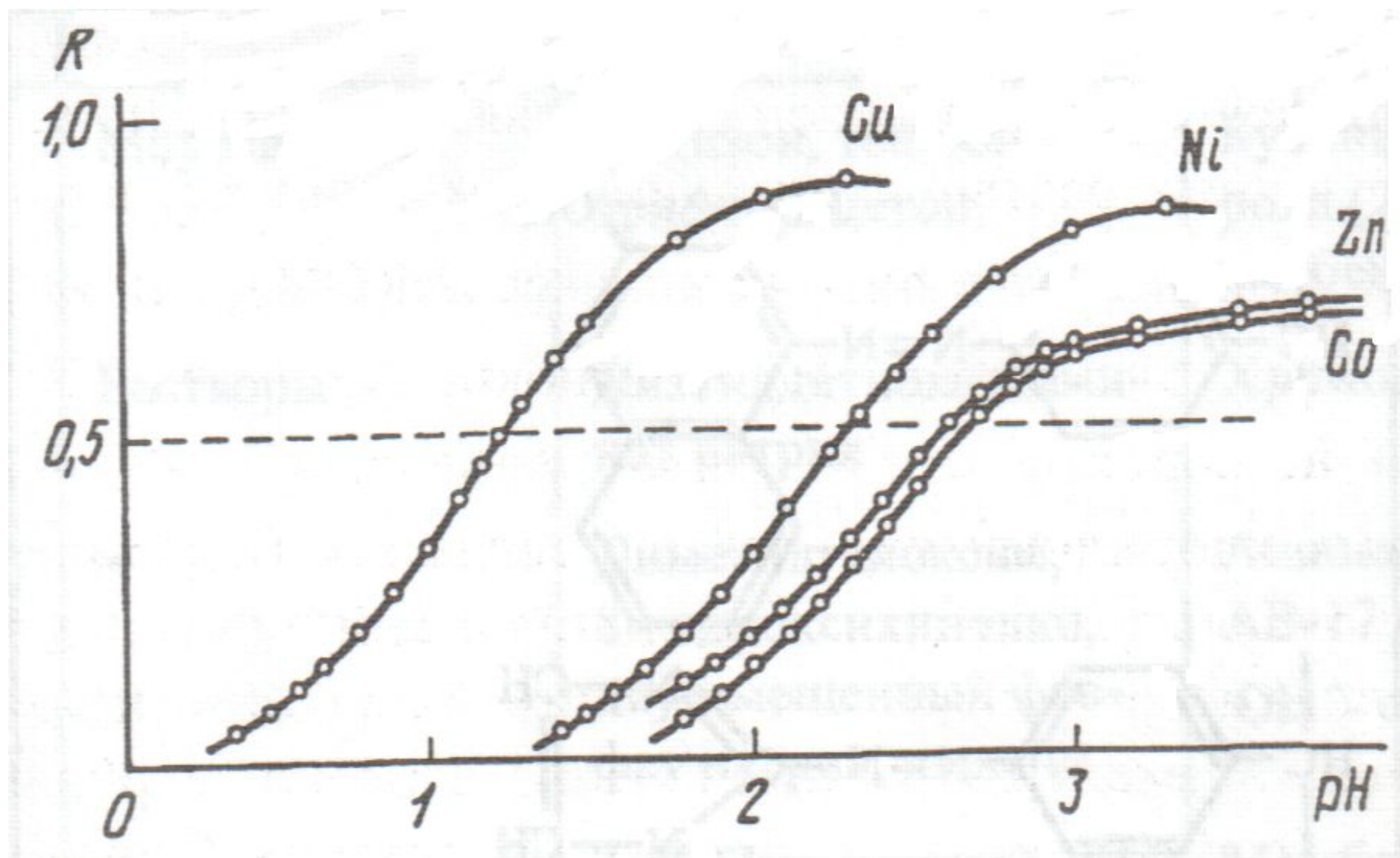
ОСНОВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ

Тип сорбента	Наименование	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр, пор, нм	t _{max} , °С
Активные угли	БАУ, АГ, СКТ	> 1000	Микро и мезопоры	400
Графитированная термическая сажа	Карбопак С	12	100-200	500
	Карбопак В	100	1,3	500
	Карбосив	1000	1,5	400
	Карбосфер	1200	1,3	400
Цеолиты (алюмо-силикаты щел. и щел.зем. металлов)	4А (NaA)	> 1000	0,4	450
	5А (СаА)	>1000	0,5	450
	13Х (NaX)	>1000	1,0	400
Силикагели	Сферосил 400	300-500	8	250
	Сферосил 200	140-230	15	
	Сферосил 75	75-125	30	
	Порасил В	125-250	10-20	300
	Порасил С	50-100	20-40	
	Силохром С-80	70-90	Макропоры	400
	Силохром С-120	100-150		
Активный оксид алюминия		200-300	Мезопоры	300

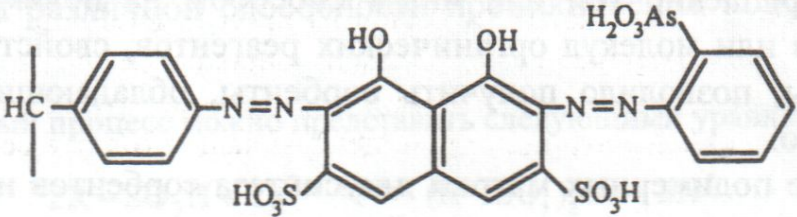
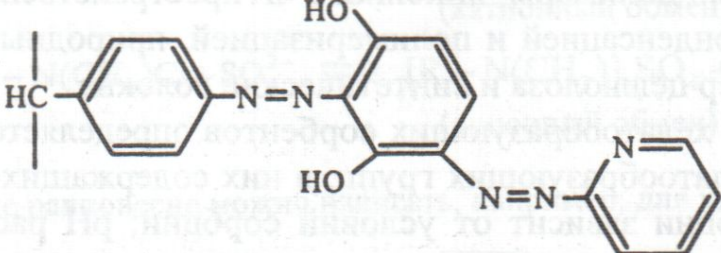
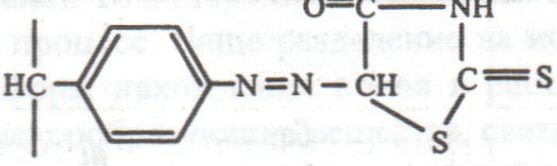
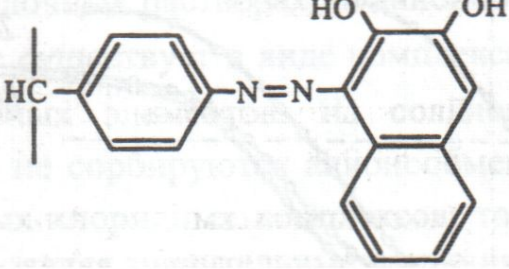
Распространенные полимерные адсорбенты, применяемые для адсорбции из газовых и жидких сред. Символом * отмечены полярные адсорбенты. r – средний радиус пор.

Адсорбент	Исходные мономеры	$S_{уд},$ $м^2/г$	$r,$ нм	$T_{макс},$ $^{\circ}C$
Порапак Q	Этилстирол - дивинилбензол	630 - 840	4	250
Порапак QS	Q с метильными группами	600 - 800	5	250
Порапак P	Стирол - дивинилбензол	225 - 350	-	250
Хромосорб -102	Стирол - дивинилбензол	300 - 500	8	250
Хромосорб - 106	Стирол	700 - 800	-	250
Полисорб -1 (ПС-1)	Стирол -	200 - 300	70	250
Полисорб- 10	Дивинилбензол	300 - 400	90	250
Тенкас GC	п-2,6 - дифенил-фениленоксид	20	-	400
*Порапак S	Винилпиридин	450 - 600	4	250
*Порапак T	Этиленгликоль диметакрилат	250 - 300	10	200
*Хромосорб - 105	Акрилонитрил	600- 700	50	250
*Нитрополисорб - 1	ПС -1 с NO_2	200 - 250	40	200
*Аминополисорб -1	ПС -1 с NH_2	200 - 250	50	200

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ С ИМИНОДИАЦЕТАТНЫМИ ГРУППАМИ ОТ pH 58



ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

Название сорбента	Структура звена сорбента с хелатообразующей группой	Сорбируемые элементы
Полистирол-азоарсеназо		Am, Be, Cm, Hf, Mo, Nb, Pa, Pu, PЗЭ, Se, Th, U
Полистирол-азо—ПАР		Be, Cu, Hf, Mo, Nb, PЗЭ, V, U
Полистирол-азороданин		Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru
Полистирол-азо-2,3-диоксинафталин		Mo, W

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСИТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦАХ

Определяемые элементы	Объект анализа	Комплексообразующий реагент	Матрица
Hg	Морская вода	Дитизон	Стирол-дивинилбензол
Cd, Hg	Природные воды	Диэтилдитиокарбамат натрия	Хромосорб
Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	Природные воды	Диметилглиоксим, 8-гидроксихинолин	Анионит АВ-17 в ОН ⁻ форме
Платиновые металлы	Отходы производства мет-ов	Тионалид	Бумага
Co, Fe, Mn	Растворы	1-(2-Пиридилазо)-2 - нафтол	Полиуретановые пены



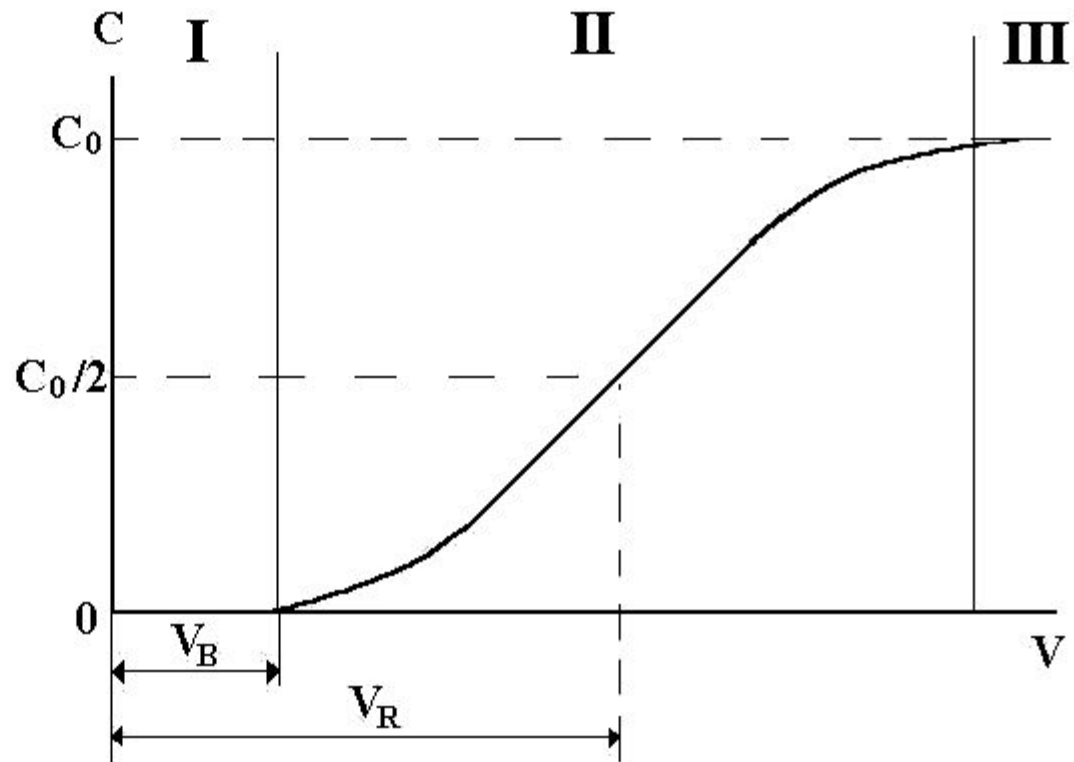
I - область до проскока

II - область проскока

III - область насыщения

V_B - объем до просока

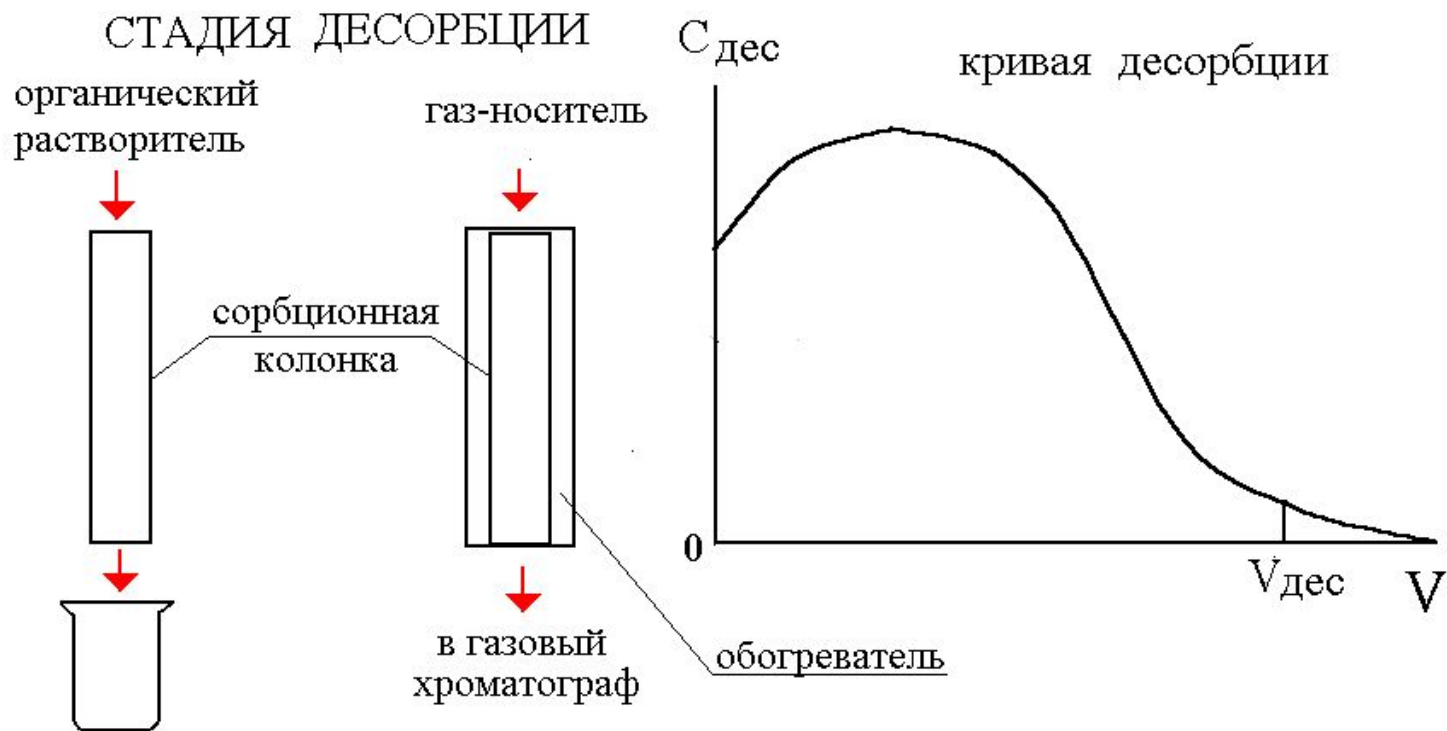
V_R - объем удерживания



$$V_B = V_R \left(1 - \frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

N - число эквивалентных теоретических тарелок

ВАРИАНТЫ ДЕСОРБЦИИ



$$K_{конц} = \frac{V_B}{V_{дес}}; V_{дес} \approx 2V_{кол}$$

$K_{конц}$ - коэффициент концентрирования;

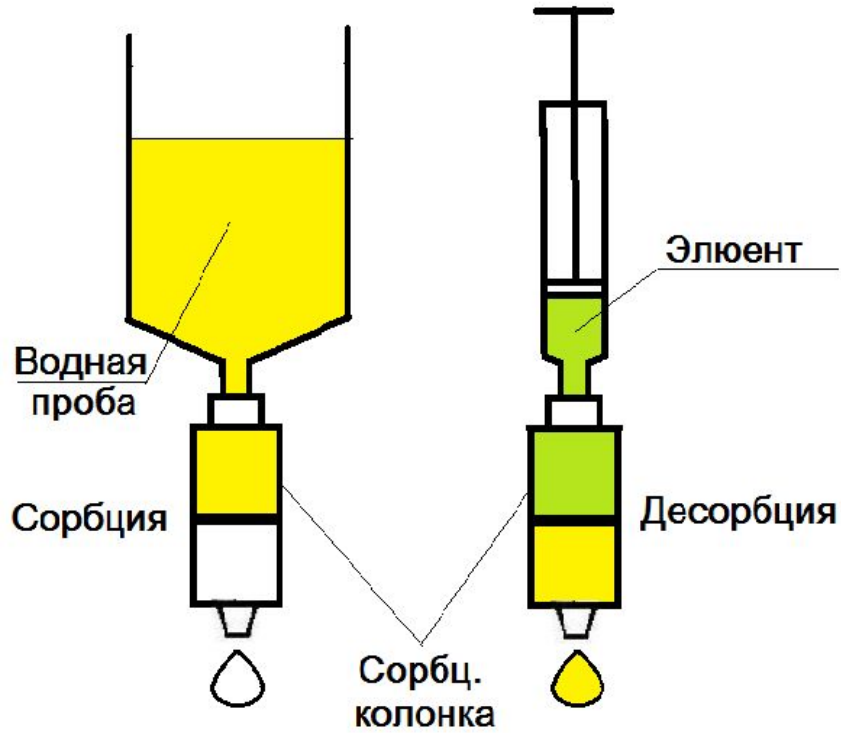
$V_{кол}$ - объем сорбционной колонки

ТИПИЧНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СОРБЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

Параметр	Сорбция из газовой фазы		Сорбция из жидкой фазы	
	Десорбция орг. растворителем	Термо-десорбция	Насос высокого давлен.	Без насоса высокого давлен.
Длина колонки, см	3-6	5-10	3-8	6-12
Диаметр колонки, мм	3-4	3-4	2-3	3-6
Размеры частиц, мкм	300-600	500-1000	5-20	100-300
Расход пробы, мл/мин	200-500	400-1000	1-2	2-5

ВАРИАНТЫ ТВЕДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ (ТФЭ)

Динамическая ТФЭ
(динам. сорбция)



Статическая ТФЭ
(стат. сорбция)

Дисперсионная ТФЭ



Перемешивание
пробы с сорбентом



Центрифугирование



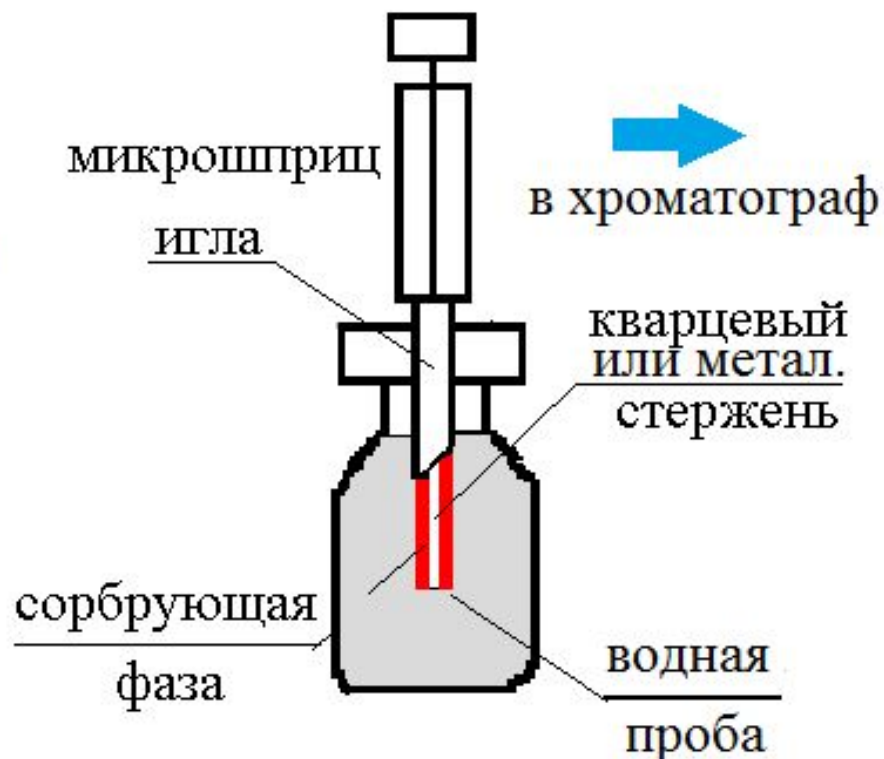
Действие
магнита

Магнитная ТФЭ

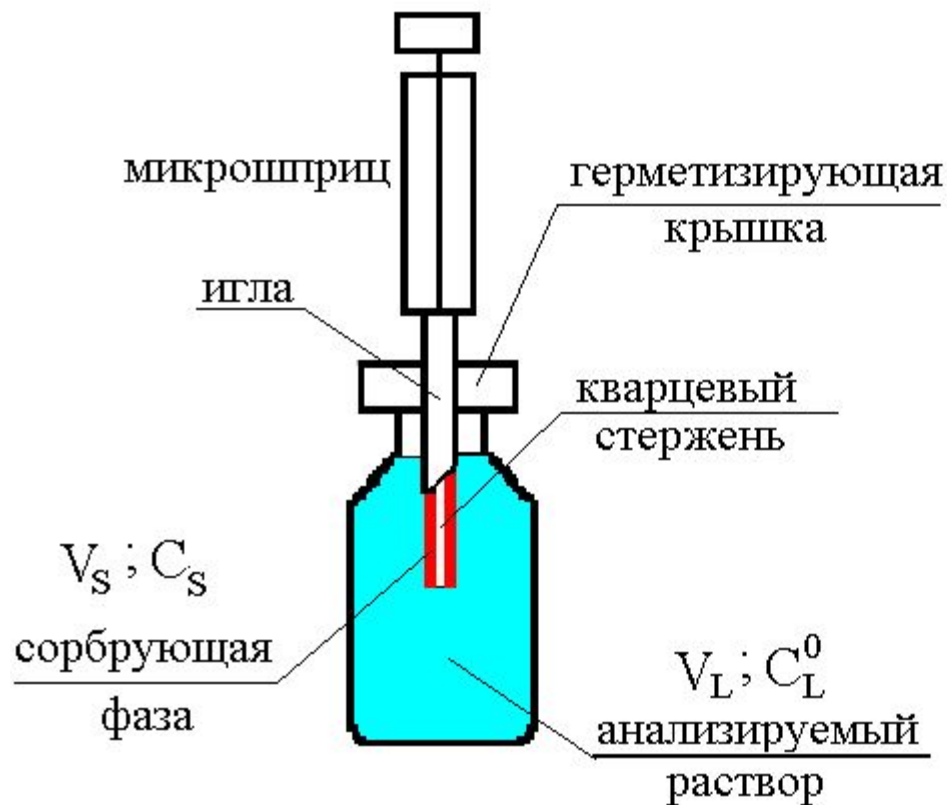
Микротвердофазная экстракция (μ -SPE)



Твердофазная микроэкстракция (SPME)



ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ

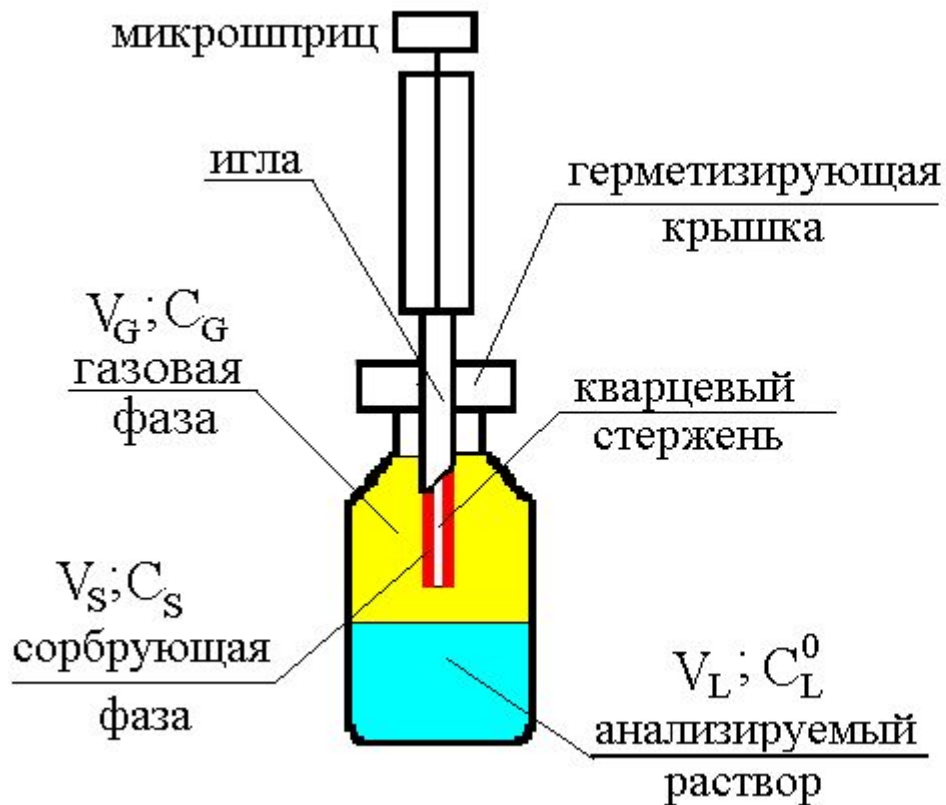


$$C_S = \frac{C_L^0}{\frac{1}{K_{SL}} + \frac{V_S}{V_L}}$$

$K_{SL} = C_S/C_L$ - коэффициент распределения

Если $K_{SL} V_S \ll V_L$, то $C_S = C_L^0 K_{SL}$ (равновесное насыщение)

ПАРО-ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ

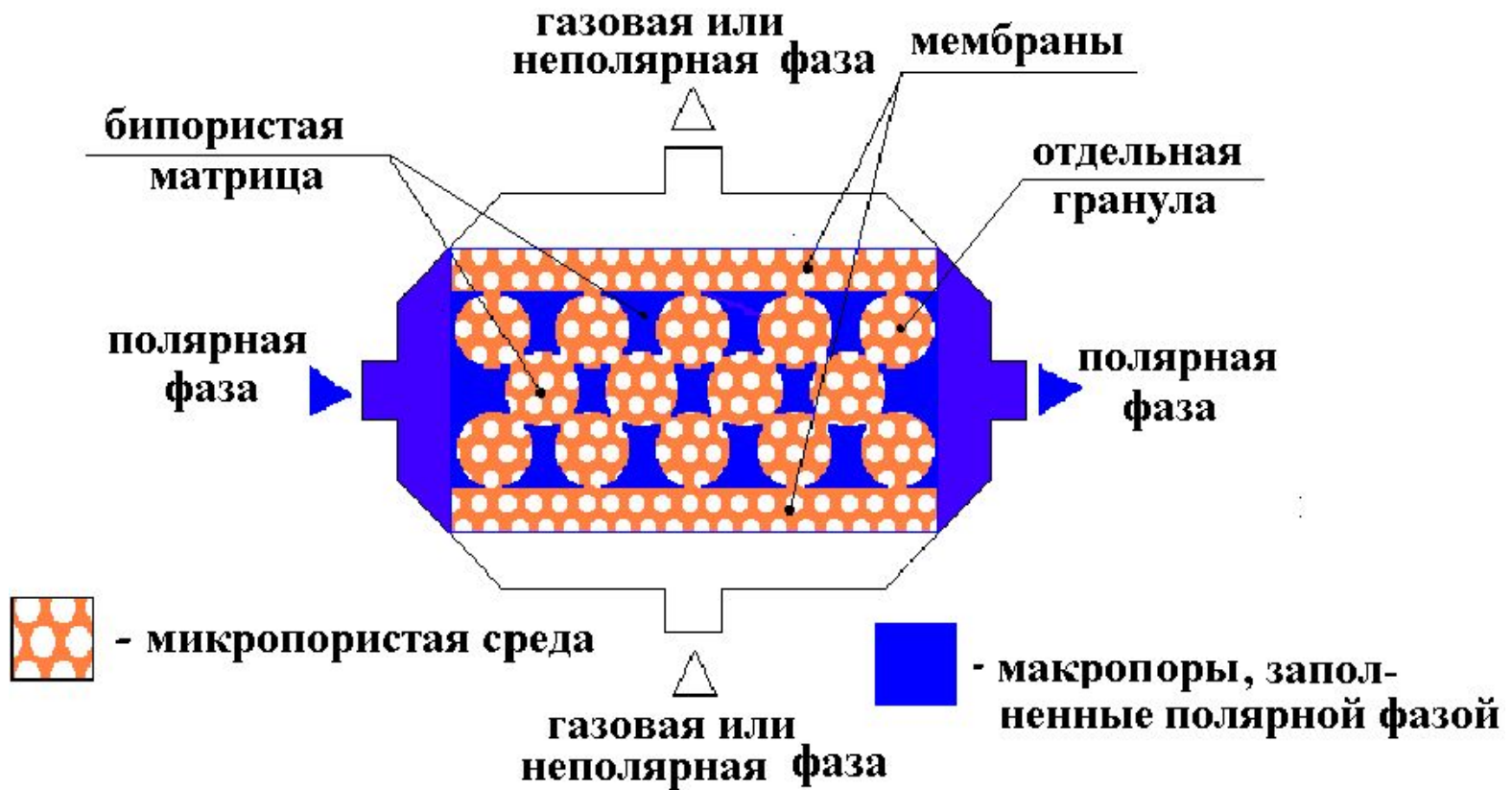


$$C_S = \frac{C_L^0}{\frac{K_{LG}}{K_{SG}} + \frac{V_G}{V_L K_{SG}} + \frac{V_S}{V_L}}$$

Если $V_S/V_L \ll 1$ и $V_G/V_L \ll 1$, то $C_S = C_L^0 K_{SG}/K_{LG}$
(режим равновесного насыщения)

ХРОМАТОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

ХРОМАТОМЕМБРАННЫЙ МАССООБМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ⁶⁸



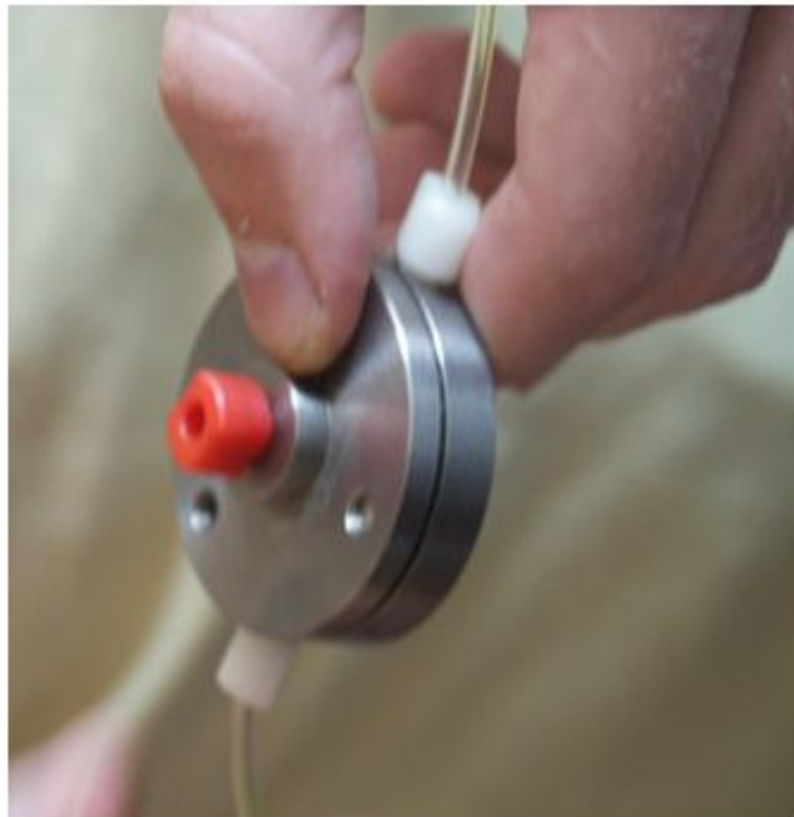
Условие осуществления: $P_G < P_L < P_G + |P_C|$ (1)

P_G – давление газовой или неполярной жидкой фазы;

P_L – давление полярной фазы; P_C – капиллярное давление

ВАРИАНТЫ ХРТОМАТОМЕМБРАННЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

	Вариант	Сущность варианта
Признак Арретиное состояние фаз	Жидкостная экстракция	Выделение веществ из одной жидкой в другую жидкую фазу
	Газовая экс- тракция	Выделение веществ из жидкой в газовую фазу
	Жидкостная абсорбция	Выделение веществ из газовой в жидкую фазу
Направле- ние пере- мещения фаз	Прямоточный	Движение фаз в одном направлении
	Противоточ- ный	Движение фаз в противоположных направлениях
	Двухмерный	Движение фаз под прямым углом
Характер процесса	Непрерывный	Одновременное движение фаз через матрицу
	Дискретный	Поочередное движение фаз через матрицу



Хроматомембранная ячейка

КОЭФФИЦИЕНТЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ЭКСТРАКЦИИ

Непрерывный вариант $K_{\text{конц}} = W/W_E$

Дискретный вариант $K_{\text{конц}} = V/V_E$

W – расход отдающей фазы (пробы) через ячейку;

W_E – расход принимающей фазы (экстрагента);

V – объем пробы, пропущенный через ячейку;

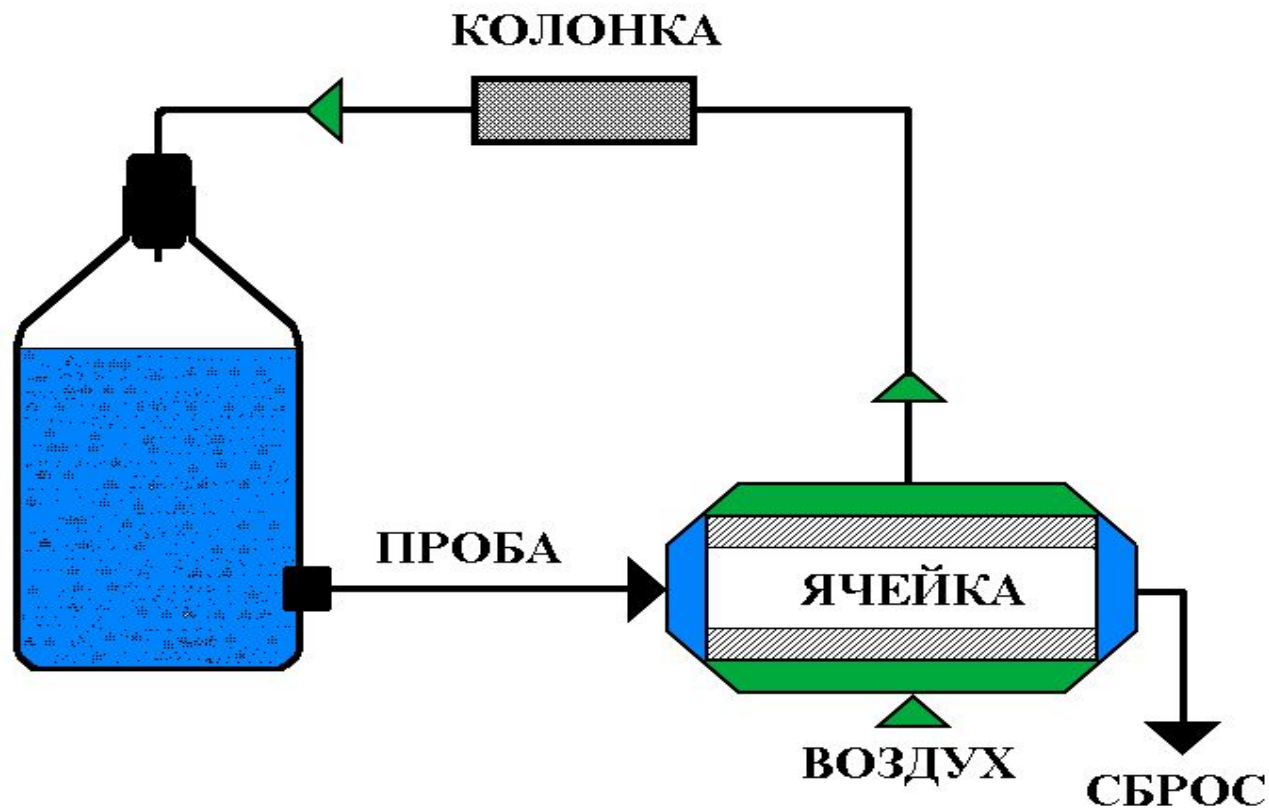
V_E – объем экстрагента в ячейке

Методики газохроматографического анализа природных вод с хроматомембранной газовой экстракцией

Компонент	Режим экстракции	Детектор	ПрО, мкг/л	ПДК, мкг/л
Кислород, азот	Полное извлечение	ДТП	20	-
Диоксид углерода	Равновесное насыщение	ДТП	100	-
	С конверсией CO ₂	ДИП	0,5	
Углеводороды C ₁₋₄	Полное извлечение метан	ДИП	0,1-0,3	5-50
Бензол, толуол	Равновесное насыщение	ДИП	3	10
	С газоадс. концентрирован.	ДИП	0,02	50
Метилакрилат, метилметакрилат	Равновесное насыщение	ДИП	40-80	20
	С газоадс. концентрирован.	ДИП	0,3-06	10
Хлороформ	Равновесное насыщение	ДИП	50	100
	Равновесное насыщение	ЭЗД	0,1	
Тетрахлорметан	Равновесное насыщение	ДИП	100	2
	Равновесное насыщение	ЭЗД	0,01	

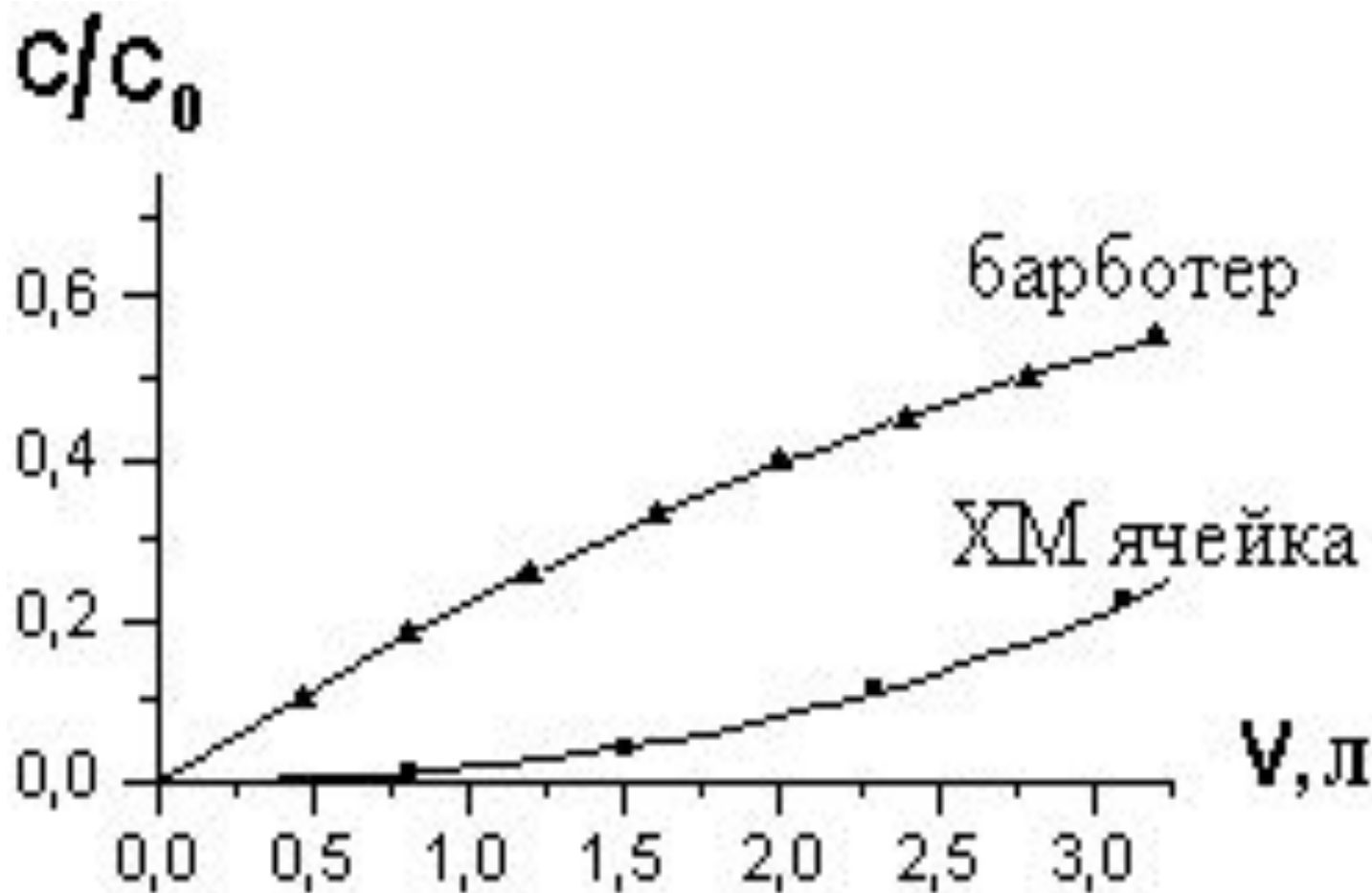
Хроматомембранная газовая экстракция в сочетании с газоадсорбционным концентрированием в полевых условиях

74



КРИВЫЕ АБСОРБЦИОННОГО УДЕРЖИВАНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ВОЗДУХА ВОДОЙ

75



КРИВЫЕ АБСОРБЦИОННОГО УДЕРЖИВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОЗДУХА 0,6 М РАСТВОРОМ АММИАКА

76

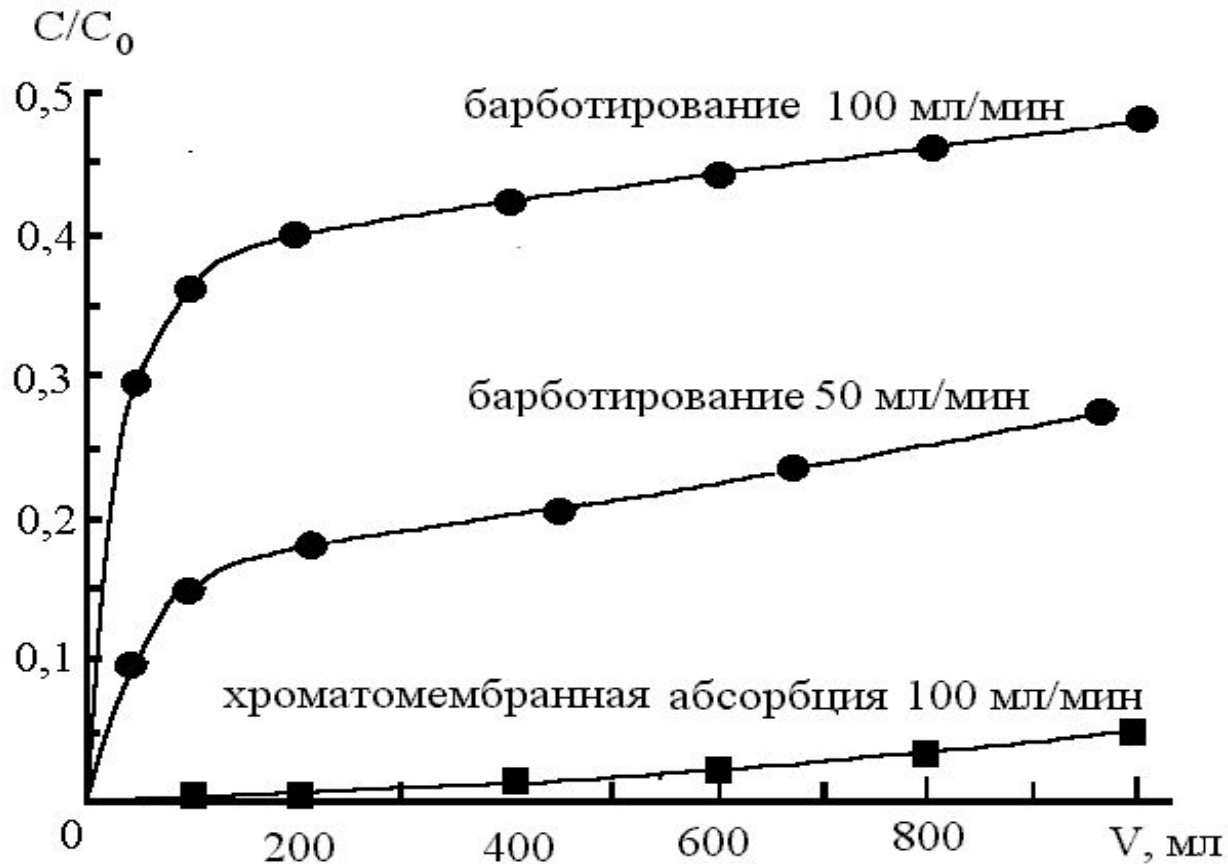
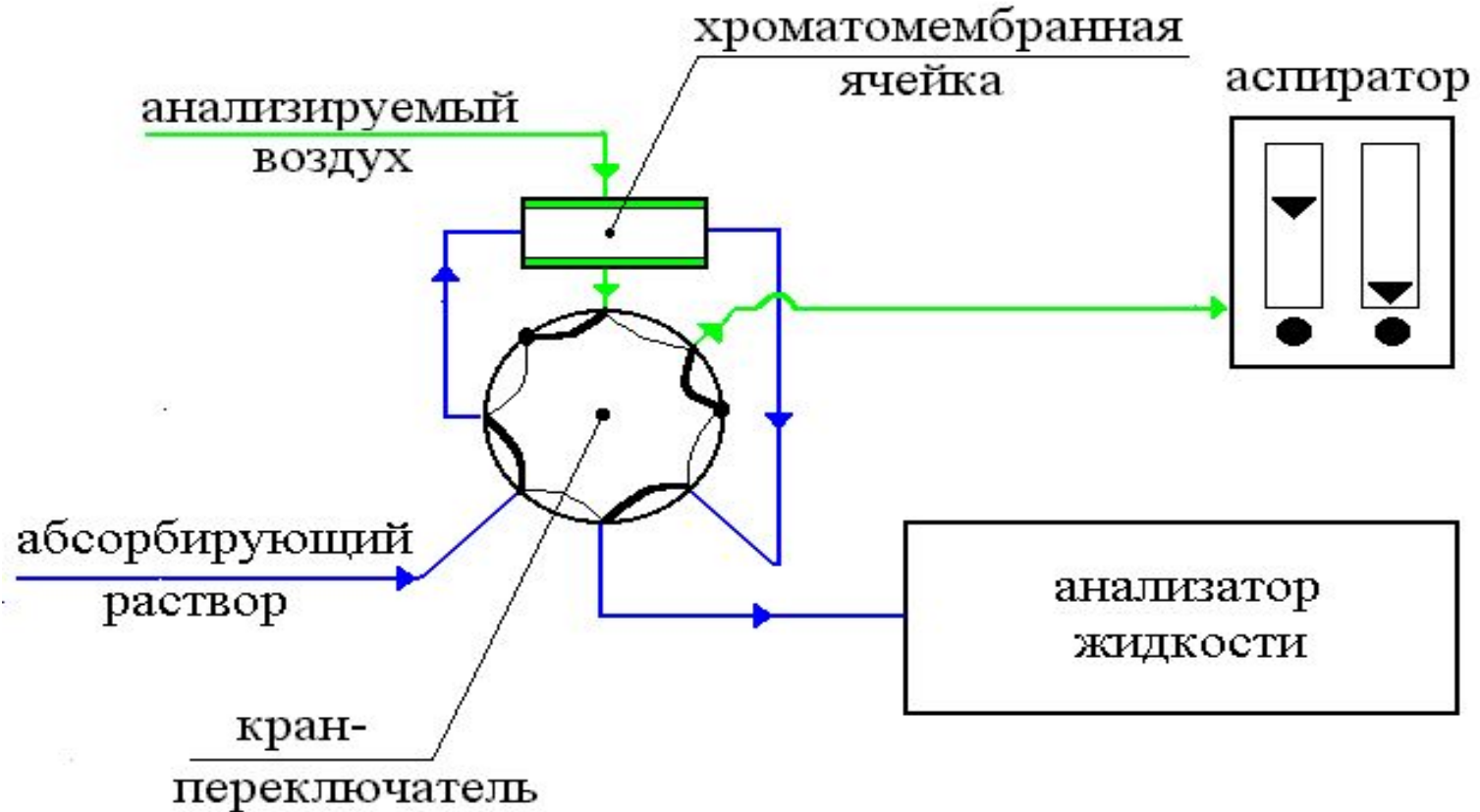


Схема анализа воздуха с хроматомембранной жидкостной абсорбцией

77



Характеристики методик анализа воздуха с хроматомембранной жидкостной абсорбцией

78

Определяемые вещества	Абсорбент	Метод определения (реагент) ФМ – фотометрия	ПрО мкг/м ³	ПДК мкг/м ³
Диоксид серы	Реагент	ФМ (иод-крахмальный ассоциат)	20	50
Диоксид азота	Раствор KI	ФМ (4-иод-N,N-диметиланилин)	30	40
Гидразин	0,1 М HCl	ФМ (п-диметиламинобензальдегид)	0,5	1
HF, HCl	Вода	Ионная хроматография	10,40	20,200
Формальдегид	0,2 М NH ₃	ФМ (фенилгидразин)	10	35
Фенол	Вода	Флюориметрия	5	10
Метанол, бутанол	Вода	Газовая хроматография	20,50	500,100

ДОСТОИНСТВА ХРОМАТОМЕМБРАННЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕШЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

- универсальность;
- высокое быстродействие;
- высокие коэффициенты концентрирования;
- простота автоматизации