

«Утверждаю»  
директор ГЕОХИ РАН  
академик

Э.М.Галимов

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2003 года

## Экстракционные и сорбционные методы разделения и концентрирования в аналитической химии

*Составители:*

*: д.х.н. Б.Я Спиваков,*

*д.х.н.Б.А.Руденко,*

*д.х.н.Г.В.Мясоедова*

Общая характеристика методов разделения и концентрирования металлов, неорганических и органических соединений. Законы межфазного равновесия. Классификация методов, сравнение и особенности различных методов. Методы, основанные на разных скоростях диффузии. Явление комплексообразования и его использование в методах разделения веществ, устойчивость комплексных соединений, селективность взаимодействия, терминология методов. Основная литература.

### 1. Экстракционные методы

**Общие вопросы.** Распределение вещества между двумя жидкими фазами. Закон распределения Нернста, константа распределения. Равновесное состояние; факторы, влияющие на равновесное состояние. Закон действующих масс и константа экстракции. Экспериментальные количественные характеристики экстракции - коэффициенты распределения, разделения, концентрирования, степень очистки. Классификации экстракционных процессов. Термодинамика экстракции. Правило фаз Гиббса для экстракционных процессов, термодинамическое описание основных типов равновесия. Активность и коэффициенты активности при разном выборе шкалы концентрации и стандартного состояния. Эффект высаливания и его применение. Регулярные растворы. Отклонения от идеальности в неводных растворах. Влияние гидратации и сольватации компонентов в органической фазе на коэффициенты активности. Кинетика экстракции и поверхностные явления. Значение кинетических факторов, определяющих скорость процесса экстракции (химические реакции, массоперенос, образование пленок между фазами). Периодическая и непрерывная экстракция, методы автоматической экстракции

**Экстрагенты и растворители.** Физико-химические свойства растворителей. Методы их очистки.

Методы определения состава экстрагирующихся соединений. Метод сдвига равновесий (билогарифмический метод), метод изомолярных серий, метод молярных

отношений и другие методы, основанные на использовании закона действующих масс. Сравнение методов, примеры использования. Физические и физико-химические методы, электрометрические методы. Экстракционные методы изучения комплексообразования, сущность методов. Изучение реакций комплексообразования металлов с экстрагентами и комплексообразующими веществами в водных растворах. Реакции маскирования, классификация реакции экстракции.

**Экстракция ковалентных молекул.** Константы экстракции и распределения, зависимость от энергии гидратации и объема молекул.

**Экстракция нейтральными экстрагентами.** Простые и сложные эфиры, кетоны, фосфиноксиды, алкилсульфиды, амины и окиси аминов. Экстракция координационно-сольватированных соединений. Природа донорных атомов и селективность экстракции. Принцип жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Фосфиноксиды и экстракция жестких металлов. Серусодержащие нейтральные экстрагенты, их экстракционная способность, электронные и стерические эффекты. Селективность серосодержащих экстрагентов, экстракция благородных металлов. Первичные, вторичные и третичные амины, их общая характеристика как нейтральных экстрагентов. Роль основности аминов, длины и разветвленности органических радикалов.

**Экстракция катионообменными экстрагентами.** Экстракция хелатообразующими экстрагентами. Строение экстрагента и образование нейтральных хелатов (природа донорных атомов, размер и число циклов). Количественное описание экстракции нейтральных хелатов. Координационно-насыщенные и координационно-ненасыщенные хелаты. Смешаннолигандные комплексы металлов и синергетическая экстракция. Обменная экстракция. Функциональные комплексообразующие группы и основные хелатообразующие реагенты. Селективность экстракции хелатов, избирательные и групповые экстрагенты. Электронные и стереохимические свойства заместителей. Катионообменные экстрагенты. Условия протекания реакций катионного обмена: pH полуэкстракции. Катионообменные ряды. Обменные межфазные реакции. Разделение металлов, коэффициенты разделения. Уравнения катионообменной экстракции. Количественное описание катионообменной экстракции. Использование смесей экстрагентов и модифицирующих добавок. Синергетический и антагонистический эффекты. Явление соэкстракции и причины подавления экстракции. Влияние природы растворителя.

**Экстракция неорганических и металлсодержащих кислот.**

Кислородсодержащие нейтральные экстрагенты. Экстракция сильных кислот. Гидратация и сольватация протона, роль воды при экстракции. Гидратно-сольватный механизм экстракции кислот. Роль аниона, его размера и заряда. Влияние природы экстрагента и растворителя, использование высаливателей. Сравнение экстракции простых и комплексных металлсодержащих кислот. Экстракционная способность нейтральных экстрагентов, роль электроотрицательности заместителей.

**Анионообменная экстракция.** Экстракция простых анионов. Анионообменные ряды. Экстракция заряженных металлсодержащих ионов. Экстракция галогенидных комплексов металлов, экстракция платиновых металлов солями аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Экстракция комплексов металлов с краун-эффирами и другими макроциклическими соединениями, влияние природы донорных атомов и строения этих соединений на селективность экстракции металлов этими соединениями. Экстракция гетерополикислот. Представление о строении этих соединений и их кислотные свойства.

Экстракция солями органических кислот и органических оснований (бинарная экстракция). Условия образования бинарных экстрагентов. Бинарная экстракция кислот, солей и металлсодержащих кислот. Отличительная особенность бинарной экстракции по сравнению с катионообменной, анионообменной экстракцией и экстракцией нейтральными экстрагентами. Возможность технологического применения бинарной экстракции.

**Методы выполнения экстракции.** Периодическая экстракция, автоматическая экстракция. Экстракционная хроматография. Сверхкритическая экстракция. Мембранная экстракция, Импрегнированные жидкие мембраны и твердые растворы экстрагентов. Экстракция из расплавов солей.

**Практическое использование экстракции.** Использование экстракции для извлечения микроколичеств веществ, ограничения метода (зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагируемых веществ). Экстракция элемента-основы. Экстрагенты для группового концентрирования. Примеры. Сочетание экстракционных методов отделения и концентрирования элементов с методами последующего их определения, Экстракционно-фотометрические методы. Методы экстракционно-атомно-эмиссионного и экстракционно-атомно-абсорбционного анализа. Примеры. Экстракция в анализе важнейших объектов. Объекты цветной и черной металлургии, геологические объекты, объекты окружающей среды, пищевые, сельскохозяйственные и другие биологические объекты.

## II. Сорбционные методы

Сущность явления сорбции, сорбаты и сорбенты. Распределение вещества между сосуществующими жидкой, твердой и газообразной фазами.

Молекулярный механизм сорбции. Адсорбция, абсорбция, хемосорбция, капиллярная конденсация. Характеристики процесса сорбции (коэффициент распределения, коэффициент извлечения, селективность сорбции, коэффициент селективности). Термодинамика сорбции. Свободная энергия, энтальпия и энтропия сорбции.

**Адсорбция.** Сущность явления адсорбции. Распределение вещества между поверхностью адсорбента и окружающей средой (газообразной или жидкой). Скорость процессов адсорбции и десорбции, константы скоростей. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Капиллярная конденсация. Равновесие адсорбции. Закон Генри. Изотермы адсорбции (изотермы Генри, Лангмюра, Фрейндлиха).

Термодинамика адсорбции: свободная энергия, энтальпия и энтропия адсорбции. Температурная зависимость адсорбции. Молекулярная и ионообменная адсорбции. Хемосорбция. Основные закономерности ионообменной сорбции. Уравнение Никольского, коэффициент распределения, коэффициент селективности. Основные типы органических и неорганических ионообменных материалов.

**Комплексообразующие сорбенты.** Их главные отличия от ионообменников. Комплексообразующие группы и способы получения селективных сорбентов: закрепление на полимерных матрицах и модификация ионообменников органическими реагентами. Области применения комплексообразующих сорбентов в неорганическом анализе, для очистки растворов и извлечения ценных компонентов из водных сред.

**Области применения адсорбции.** Очистка газов и жидкостей, очистка питьевых вод от кальция, магния и стронция. Извлечение ценных компонентов из разбавленных

растворов. Связывание токсичных веществ и радионуклидов. Гемосорбция. Основные адсорбенты в промышленности и в лабораторной практике.

**Абсорбция.** Сущность явления абсорбции. Отличие от процессов экстракции и адсорбции. Основные параметры абсорбции (коэффициент распределения, коэффициент извлечения). Термодинамика абсорбции. Свободная энергия, энтальпия и энтропия абсорбции. Изотермы абсорбции. Применение абсорбции в промышленности и в лабораторной практике. Выделение компонентов газовых смесей, очистка и разделение веществ.

### III. Хроматография

Определение хроматографии. Классификация хроматографических процессов по механизму элементарного акта, по технике выполнения, по фазовому состоянию подвижной и неподвижной фаз, по назначению. Параметры хроматографического процесса (коэффициент Генри, коэффициент распределения, коэффициент извлечения). Подвижные и неподвижные фазы. Коэффициент распределения, коэффициент емкости, относительная подвижность веществ. Параметры удерживания (объемы удерживания: абсолютные, удельные, относительные). Индексы удерживания. Коэффициент распределения, коэффициент селективности. Линейная, нелинейная, идеальная, неидеальная хроматография. Характеристики эффективности хроматографического процесса. Число теоретических тарелок, высота, эквивалентная теоретической тарелке, эффективное число теоретических тарелок, эффективное число пиков. Связь эффективности, необходимой для разделения двух веществ, с их коэффициентом разделения. Хроматографические колонки, наполненные и полые (капиллярные). Связь эффективности хроматографической колонки с параметрами эксперимента. Уравнение Ван-Деемтра-Джонса. Уравнение Голя для полых капиллярных колонок. Жидкостная хроматография. Современная высокоэффективная жидкостная хроматография. Газо-адсорбционная и газожидкостная хроматография. Сверхкритическая флюидная хроматография. Особенности сверхкритических флюидов. Эксклюзионная (гель-проникающая) хроматография. Ее применение для изучения молекулярно-массового распределения полимеров. Ионообменная и ионная хроматография, их различия. Двухколоночный и одноколоночный варианты ионной хроматографии. Их применение для анализа ионного состава веществ. Планарные (плоскостные) хроматографические системы. Бумажная и тонкослойная хроматография, способы проведения этих процессов. Высокоэффективная тонкослойная хроматография.

**Методы приготовления** хроматографических сорбентов для жидкостной и газовой хроматографии. Техника заполнения колонок.

**Неподвижные жидкие фазы и твердые носители** для газовой хроматографии. Требования к ним, способы приготовления. Особенности сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Сорбенты для ионной хроматографии.

**Основные детектирующие системы** для газовой и жидкостной хроматографии. Чувствительность, линейность и селективность детекторов. Селективные детектирующие системы. Фотометрический (ультрафиолетовый), рефрактометрический, амперометрический и электрокондуктометрический детекторы для жидкостной хроматографии. Термокондуктометрический, пламенно-ионизационный и электронно-захватный детекторы для газовой хроматографии.

**Способы обнаружения** разделенных веществ в бумажной и тонкослойной хроматографии. Основные проявляющие реактивы. Использование метода

спектрофотометрии и люминесцентного анализа. Тонкослойная хроматография неорганических веществ.

**Комбинированные методы в хроматографии.** Хромато-масс-спектрометрия, сочетание хроматографии с ИК-спектрометрией, с Фурье-преобразованием.

### Рекомендуемая литература

1. Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1998.
2. Л.Н.Москвин, Л.Г.Церковницкая. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия. 1991.
3. Р.М.Даймонд, Д.Г.Так. Экстракция неорганических соединений. М.: Мир. 1962.
4. И.Стары. Экстракция хелатов. М.: Химия. 1966.
5. Ю.А.Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука. 1968.
6. Ю.А.Золотов, Б.З.Иофа, Л.К.Чучалин. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука. 1973.
7. А.М.Розен. Физическая химия экстракционных равновесий. В кн. Экстракция, вып. 1. М.: Атомиздат. 1962, стр.5-87.
8. А.И.Холькин, Л.М.Гиндин, Л.С.Маркова, И.С.Штильман. Экстракция металлов фенолами. Новосибирск: Наука. 1976.
9. И.М.Коренман. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Наука. 1977.
10. В.С.Шмидт. Экстракция аминами. М.: Атомиздат. 1980.
11. Основы жидкостной экстракции. Под ред. Г.А.Ягодина. М.: Химия. 1981.
12. Л.М.Гиндин. Экстракционные процессы и их применение. Новосибирск: Наука. А 984.
13. Теория и практика экстракционных методов. Под ред. И.П.Алимарина и В.В.Багреева. М.: Наука. 1985.
14. Ю.А.Золотов. Экстракция в неорганическом анализе. М.: МГУ. 1988.
15. В.В.Тарасов, Г.А.Ягодин, А.А.Пичугин. Кинетика экстракции неорганических соединений. Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия. Т.13. М.: ВИНТИ. 1984.
16. С.Ю.Ивахно, А.В.Афанасьев, Г.А.Ягодин. Мембранная экстракция неорганических веществ. Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия. Т. 13. М.; ВИНТИ. 1985.
17. М.А.Меретуков. Экстракционные методы в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1985.
18. М.Мархол. Ионообменники в аналитической химии. Части 1, 2. М.: Мир. 1985.
19. Р.Херинг. Хелатообразующие сорбенты. М.: Мир. 1971
20. К.М.Салдадзе, В.Д.Копылова-Валова. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980.

21. Г.В.Мясоедова, С.Б.Савин. Хелатообразующие ионообменники. М Наука. 1984.
22. А.А.Лопаткин. Теоретические основы физической адсорбции. М. МГУ. 1983.
23. В.М.Рамм. Абсорбционные процессы в химической промышленности М. -Л.; Госхимиздат. 1951.
24. О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. Ионная хроматография . М.: МГУ. 1993.
25. Е.А.Стыскин, Л.Б.Ициксон. Е.В.Брауде. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия. 1986.
26. Г.Мак-Нейр, Э.Бонелли. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир. 1970.
27. Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, т. 1, 2. Под ред. О.Микеша, М.: Мир. 1982.
28. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. Адсорбционная и газовая хроматография. М. Химия. 1979.
29. Б.А.Руденко. Капиллярная хроматография. М.: Наука. 1978.
30. Сверхкритическая флюидная хроматография. Р.Смит, ред., М.: Мир. 1991.
31. Методы-спутники в газовой хроматографии. Мак-Фадден, ред. М.: Мир 1972.
32. Ю.Кирхнер. Тонкослойная хроматография. Т. 1,2. М.: Мир. 1981.
33. М.П.Волынец. Количественная тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука. 1993.