

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Лекция 4


Методы разделения и концентрирования



Перед качественным и количественным анализом чаще всего приходится проводить *разделение* определяемых компонентов.

Иногда в анализируемом растворе содержание определяемых компонентов меньше, чем пределы их обнаружения.

В этом случае перед определением таких компонентов необходимо проводить их концентрирование.




Операции разделения и концентрирования часто совмещаются. Многие методы разделения и концентрирования веществ основаны на различии их распределения между двумя фазами.

При любом разделении необходимо осуществление следующих стадий процесса: 1 контакт фаз и установление равновесия между ними, 2 разделение фаз.

Можно классифицировать методы разделения на основании физической природы двух фаз, между которыми распределяются компоненты системы, а также в зависимости от того, используется однократное или многократное распределение между фазами, т. е. осуществляется разделение статическим, динамическим или хроматографическим способами.

Агрегатное состояние фаз, между которыми распределяются компоненты смеси, может быть газообразным, жидким или твердым. Известны следующие сочетания двух фаз при разделении: Г-Ж, Г-Т, Ж-Ж, Ж-Т.


Наиболее общей является классификация по природе процессов разделения: **химические** и **физико-химические** (экстракция, сорбция, соосаждение, электрохимические методы), и **физические** (испарение, направленная кристаллизация)



Широкое применение получили так называемые гибридные или комбинированные методы.

В гибридных методах в одном приборе совмещаются концентрирование или разделение при одновременном определении.

Типичным примером гибридного метода является титриметрическая хроматография на бумаге, при которой происходит разделение ионов и вместе с тем автоматически фиксируются качественные и количественные результаты определения.



При разделении одноступенчатым способом контакт между двумя несмешивающимися фазами чаще всего осуществляется путем перемешивания или встряхивания в замкнутом объеме.

Таким образом, движение одной фазы относительно другой беспорядочное.

Для того, чтобы компоненты смеси можно было разделить таким способом, они должны сильно различаться по способности распределяться между двумя фазами, т.е. чтобы при равновесии одни компоненты преимущественно находились в одной фазе, а другие в другой.

Таким образом, для разделения одноступенчатыми методами необходимо, чтобы различия между коэффициентом распределения были большими.

Коэффициент распределения

$$D=C1/C2,$$

где $C1$ — равновесная
концентрация компонента в первой
фазе,

$C2$ — равновесная
концентрация того же компонента в
другой фазе.


Экстракция. Это извлечение веществ из одной жидкой фазы (чаще всего из водного раствора) другой жидкой фазой (обычно органическим растворителем, несмешивающимся с водой).

Количественно экстракцию можно описать с помощью константы распределения.

$K_p = a_1/a_2$ -активности растворенного вещества в фазах 1 и 2 (1 – фаза неводного растворителя, 2 – фаза водного раствора)

На практике чаще всего пользуются не константой распределения, а коэффициентом распределения, который представляет собой отношение общей концентрации всех форм экстрагируемого вещества в одной фазе к общей его концентрации в другой фазе.

$$D=C1/C2$$




Коэффициент распределения вещества между двумя растворителями близок к отношению растворимостей этого вещества в каждом из растворителей.

Он зависит от природы вещества, природы растворителей, температуры.

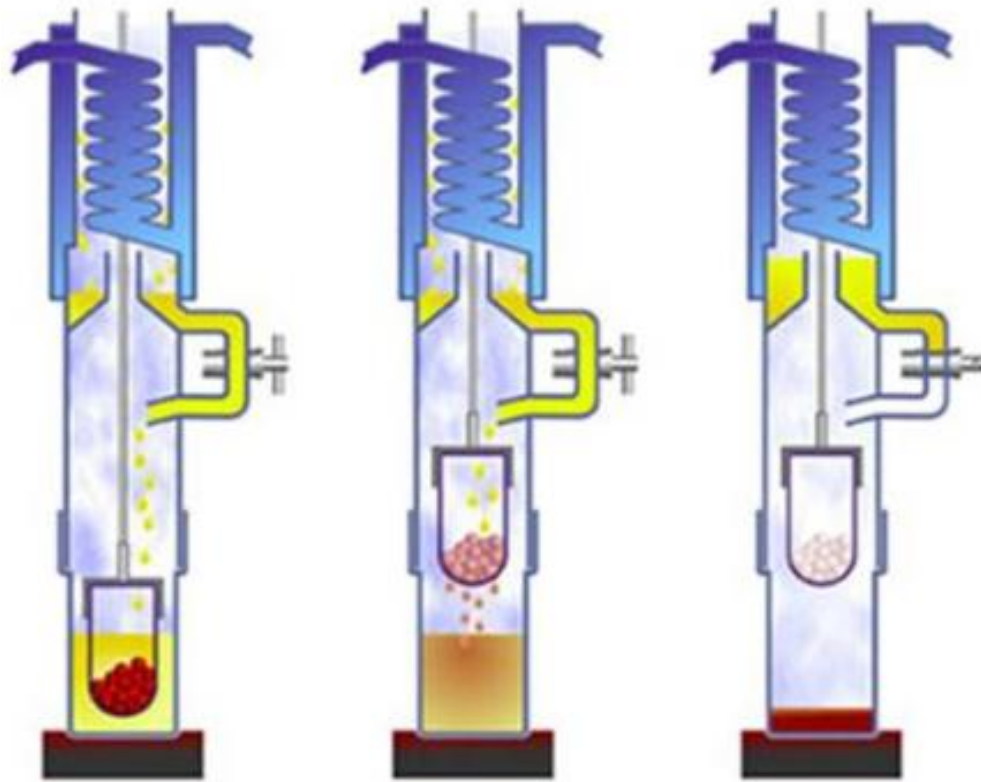
Для экстрагирования веществ из водных растворов наиболее часто применяют такие растворители, как четыреххлористый углерод, хлороформ, эфир.

Для группового концентрирования можно использовать смесь экстрагентов.



Как правило экстракция протекает быстро и может применяться как определение микрокомпонентов. Селективность разделения можно улучшить выбором условий, например, рН, растворителя, концентрации реагента, введением маскирующего агента.

Экстракция




Соосаждение. Называют увлечение веществ осадком в момент его образования. Т.е. соосаждение - это распределение концентрируемого компонента между твердой и жидкой фазами(Т-Ж).

Малорастворимые соединения с которыми осаждаются концентрируемые вещества, называют *коллекторами*.

Коллекторы могут быть неорганическими (карбонат кальция, сульфаты металлов) и органическими.


Механизм соосаждения может быть разнообразным – ионный обмен на поверхности осадка, изоморфное осаждение, физическая адсорбция, механический захват соосаждаемых компонентов.

Соосаждение имеет свои недостатки, прежде всего это длительный процесс.



При работе с разбавленными растворами часто имеет место гелеобразование, сопровождающееся сильным увеличением объема осадка, что затрудняет его фильтрование.

Избежать некоторых трудностей, встречающихся при осаждении и сохранить его положительные свойства позволяет применение флотации концентрата, полученного соосаждением.



При использовании органических коллекторов осадок флотируют с помощью катионных поверхностно активных веществ (ПАВ).

В случае неорганических коллекторов флотацию проводят при высоких рН и используют анионные ПАВ.

Процесс флотоосадительного концентрирования заключается в том, что ПАВ сорбируются осадком и вследствие этого делают гидрофобными частицы осадка и придают им способность концентрироваться на поверхности пузырьков газа-носителя.

Before

After



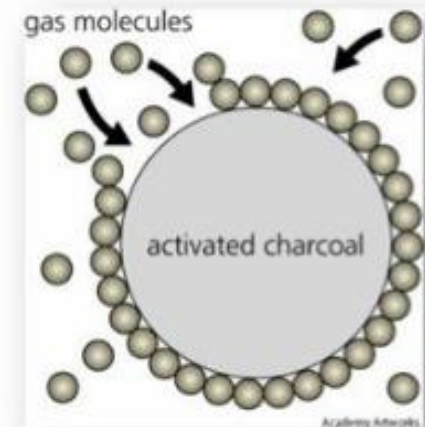
Сорбционные методы основаны на использовании процесса сорбции газовым сорбентом.

По механизму действия различают *физическую адсорбцию (молекулярную)*, основанную на действии межмолекулярных сил между сорбентом и сорбируемым веществом, и *хемосорбцию (ионный обмен, комплексообразование, окисление-восстановление)*, основанную на протекании химических реакций между сорбентом и сорбируемым веществом.

Сорбцию можно осуществлять в **статическом, динамическом и хроматографическом** вариантах.

Сорбционные методы

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями на твёрдом носителе

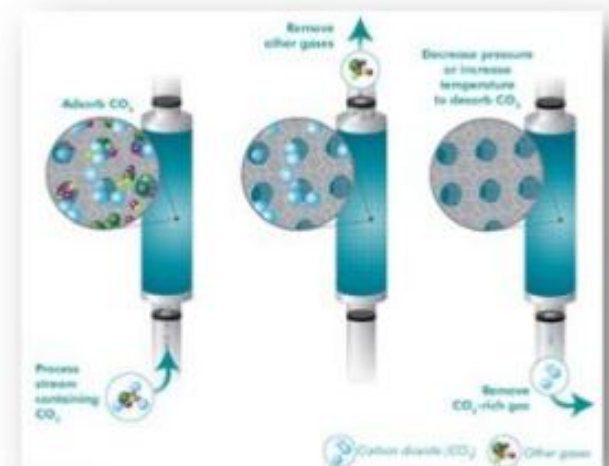


Классификация сорбционных методов:

- 1) адсорбция (физическая адсорбция и хемосорбция)
- 2) распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами
- 3) капиллярная конденсация
- 4) ионный обмен

Основные преимущества:

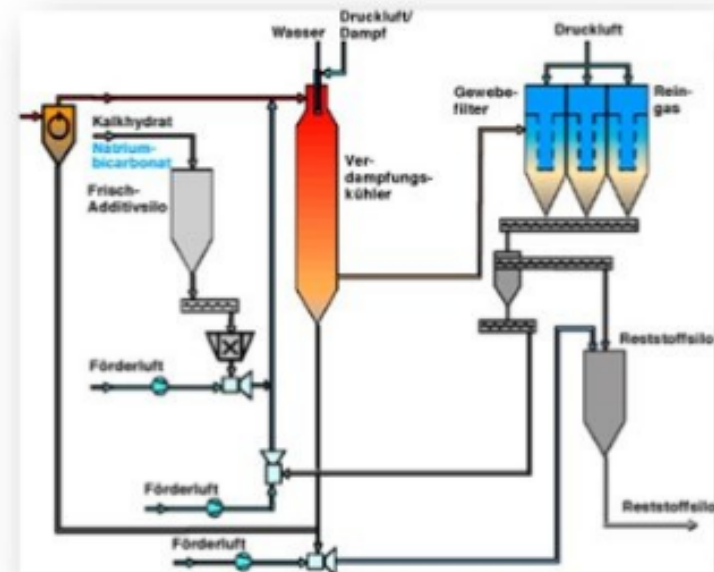
- хорошая селективность разделения
- высокая технологичность
- легкость автоматизации
- высокие значения коэффициентов концентрирования



При ионообменном концентрировании происходит **обменная адсорбция**: взамен адсорбированных ионов в раствор переходит эквивалентное количество других ионов, входящих первоначально в состав применённого адсорбента

В качестве адсорбентов применяют:

- активные угли
- цеолиты
- глинистые минералы
- силикагель
- оксид алюминия
- модифицированные сорбенты
- синтетические ионообменники и пр.



Сухая сорбция – это комбинация улавливания пыли, преобразования вредных веществ и адсорбции

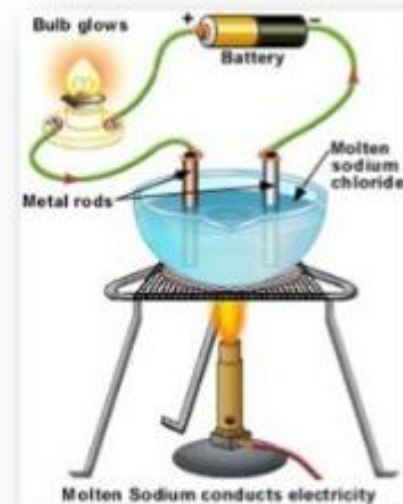
Эта технология позволяет добавлять самые различные адсорбенты, благодаря чему метод отличается очень широким диапазоном использования

Электрохимические методы концентрирования

- для концентрирования микрокомпонентов используют прежде всего электролиз и цементацию

Преимущества методов являются:

- уменьшение опасности загрязнения объекта
- избирательность
- высокая чувствительность
- автоматический контроль



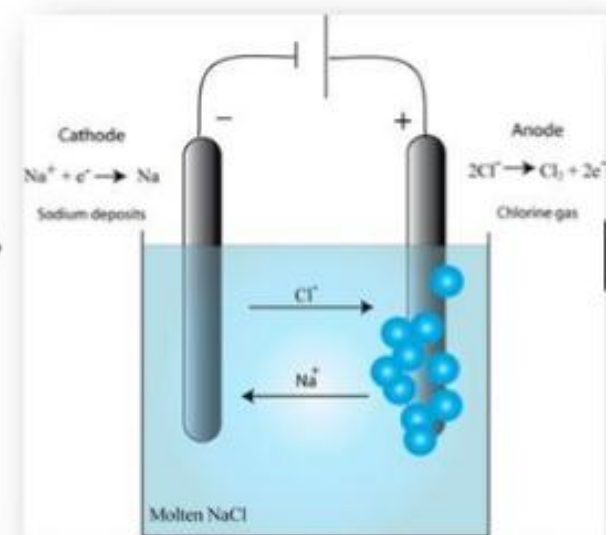
Электролиз – совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами

Путем электролиза производят H_2 и O_2 из воды,
 Cl_2 из водных растворов $NaCl$,
 F_2 из расплава KF в KH_2F_3

Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла после того, как он переведен из руды в раствор (**электроэкстракция**)

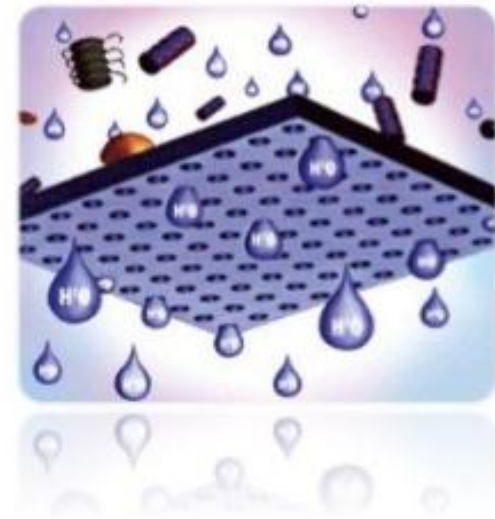
Также для очистки металла – **электролитического рафинирования**

Электролиз расплавов электролитов - важный способ производства многих металлов



Мембранные методы

Мембрана – пленка, плоское тело, протяженность которого по двум координатам значительно превышает протяженность по третьей



Мембраны могут быть:

- 1) непроницаемые упругие (применяют в микрофонах, телефонах)
- 2) избирательно проницаемые (позволяют разделять смеси веществ)

Мембрана – самый совершенный инструмент для разделения веществ в живых организмах

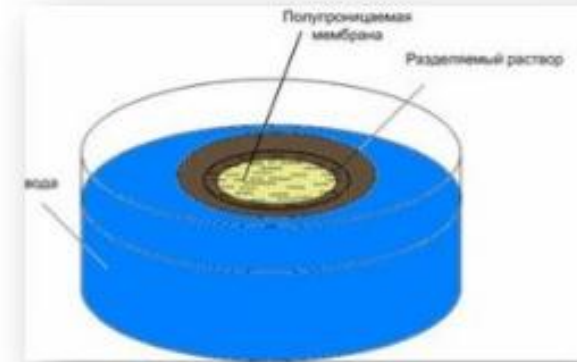
Диализ – метод мембранного разделения, использующий в качестве движущей силы процесса разность концентраций вещества на границах мембраны

Электродиализ – метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны

Перепад давления по обе стороны мембраны лежит в основе баромембранных методов разделения:

- 1) микрофльтрация
- 2) ультрафльтрация
- 3) обратный осмос

Методы широко применяются при определении компонентов природных вод, атмосферного воздуха, технологических сред, биологических и медицинских препаратов



Эксперимент Томаса Грэхема

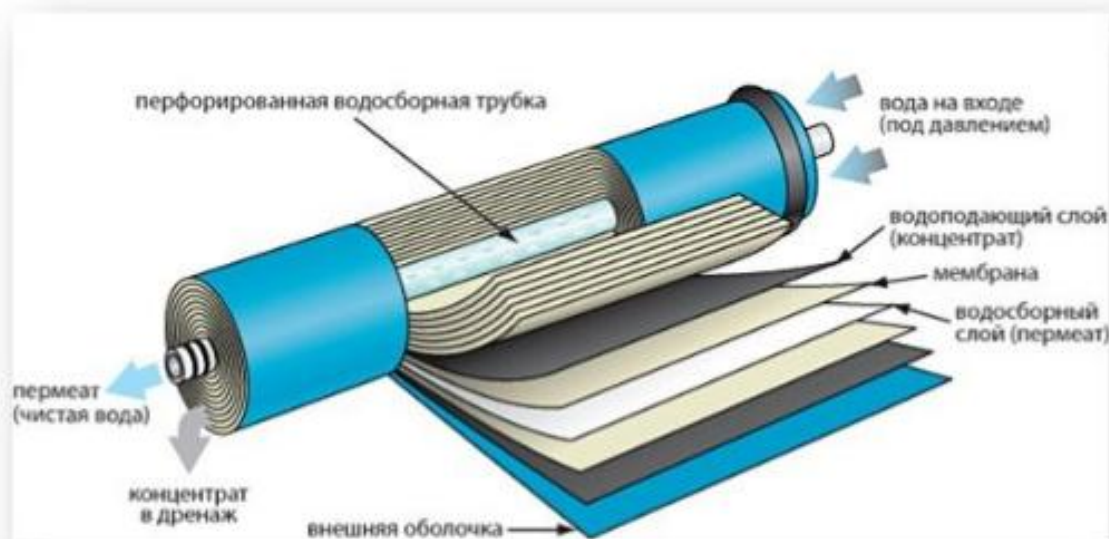


Обратный осмос — прохождение воды или других растворителей через мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор в результате воздействия давления, превышающего разницу осмотических давлений обоих растворов

Селективная мембрана

Основная задача:

задерживание растворенных солей, а также различных органических веществ, к которым можно отнести гумусовые соединения, железо



Строение обратноосмотической мембраны

Преимущества:

- минимум воздействия на состав проб
- зависимость результатов от легко регулируемых факторов
- высокие коэффициенты концентрирования
- фракционирование выделенных веществ по молекулярной массе

Физические и физико-химические методы

- основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы

Могут включать:

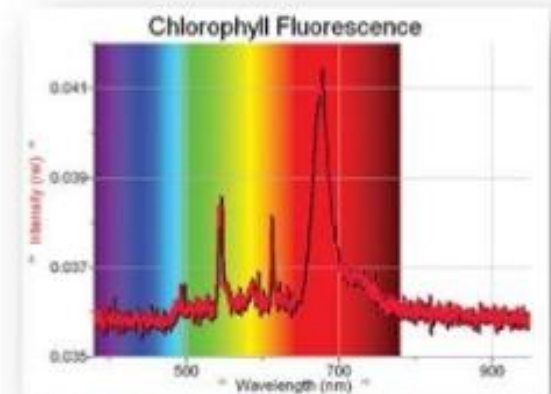
- химические превращения определяемого соединения
- растворение образца
- концентрирование анализируемого компонента
- маскирование мешающих веществ и др.

В качестве аналитического сигнала используют:

- интенсивность излучения
- силу тока
- электропроводность
- разность потенциалов и др.

Методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра:

- 1) люминесцентный анализ
- 2) спектральный анализ
- 3) нефелометрия
- 4) турбидиметрия



Электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества:

- 1) кондуктометрия
- 2) кулонометрия
- 3) потенциометрия и др.



Хроматография:

- газовая
- жидкостная
- ионообменная
- тонкослойная



Chromatography

All chromatographic techniques flow the mixture, that is to be separated, through a material that retains some components more than others.

This causes different components to flow through the material at different speeds, so they separate.



Методы, основанные на измерении:

- 1) скоростей химических реакций (кинетические методы анализа)
- 2) тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование)
- 3) на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия)



Флотация

- сложный физико-химический процесс, заключающимся в создании комплекса частица-пузырек воздуха или газа, всплывании этого комплекса и удалении образовавшегося пенного слоя



Существуют следующие способы флотационной очистки:

- 1) флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (импеллерами, форсунками и др.)
- 2) флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная)
- 3) электрофлотация

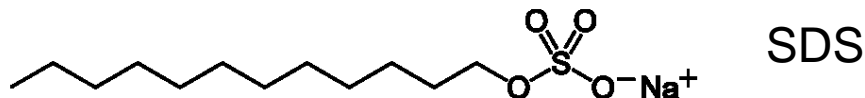
Электрофорез

Электрофорез белков — способ разделения смеси белков на фракции или индивидуальные белки.

Электрофорез белков применяют как для анализа компонентов смеси белков, так и для получения гомогенного белка.

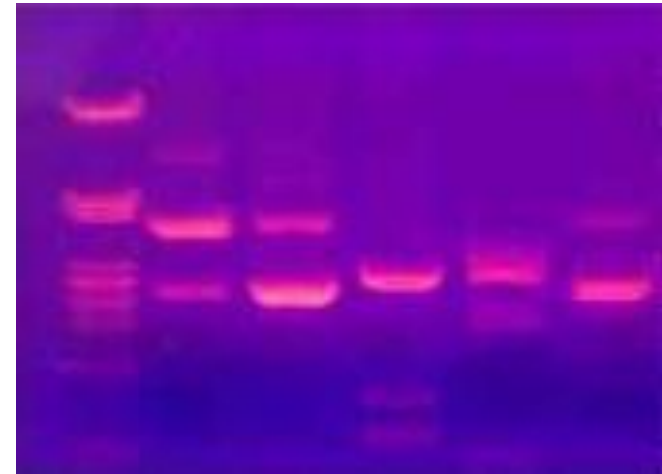
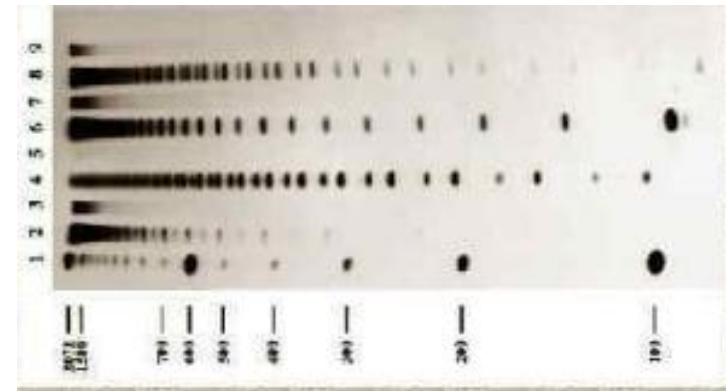
Проблема: электрофоретическая подвижность зависит от заряда белка и его молекулярной массы (пространственной конфигурации)

Наиболее распространенным вариантом электрофоретического анализа белков, является электрофорез белков в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия (SDS-PAGE, 1970 году Лэммли (U. K. Laemmli)).



SDS

1. белки после обработки SDS находятся в полностью денатурированном состоянии;
2. количество молекул SDS, связанных с полипептидом, пропорционально его длине, и, следовательно, молекулярной массе;
3. собственный заряд полипептида несущественен в сравнении с зарядом связанного с ним SDS.
4. Полипептиды имеют одинаковый удельный заряд и разделяются обратно пропорционально логарифму их молекулярной массы.



Для визуализации результатов электрофореза чаще всего используют окрашивание гелей красителем Кумасси (Coomassie blue) или серебром

Седиментация

Седиментацией (от лат. sedimentum – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название ***обратной седиментации***.

Скорость оседания частиц подчиняется закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

ρ, ρ_0 - плотности частиц и среды;
 η вязкость среды;
 r - радиус;
 g -ускорение силы тяжести

Если разность $\rho - \rho_0$ имеет знак «-», частицы легче среды и всплывают

Седиментационный анализ

Измерив скорость оседания можно вычислить радиус частиц:

$$r = K \cdot \sqrt{v} \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации $S_{сед}$

$$S_{сед} = \frac{v}{g}$$

Единица измерения седиментации- сведберг ($1Сб = 10^{-13}с$) или секунда.

v - скорость оседания
 g -ускорение свободного падения

Седиментационный анализ

Величина обратная константе седиментации является мерой кинетической устойчивости системы:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{g}{v}$$

Оседают сначала более крупные частицы, затем — мельче, при этом частицы укладываются слоями.

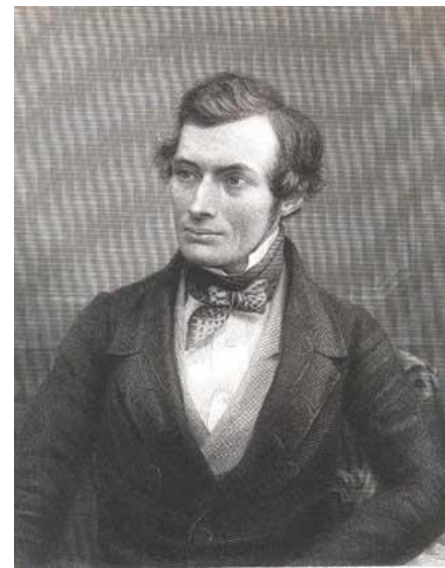
Оседанию препятствует броуновское движение и диффузия. *Установившееся состояние называют седиментационно-диффузионным равновесием.*

Седиментационный анализ

Для проведения седиментационного анализа кинетически устойчивых систем с целью определения размеров и массы их частиц недостаточно силы земного тяготения.

Русский ученый А.В. Думанский (1912) предложил подвергать коллоидные системы центрифугированию.

Сведберг (1923г.) разработал специальные центрифуги с огромным числом оборотов, названные ультрацентрифугами.



Седиментационный анализ



Одновременный анализ 20 образцов, результат приводится при температуре 18°C.

Возможность непрерывной дозагрузки.

Независимое измерение седиментации эритроцитов в каждом канале, запись диаграммы седиментации эритроцитов в течение всего анализа.

Диапазон измерения 1 - 140 мм/ч, время анализа 30 или 60 минут.

Производительность до 40 тестов/час.

Предварительный результат выводится на дисплей через 9 минут после начала анализа.

Память до 500 тестов.



Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция – процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками** или **ионитами**.

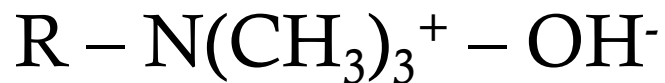
Ионообменные смолы – нерастворимые ВМС, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации.



- **Катиониты** – нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



- **Аниониты** - нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.

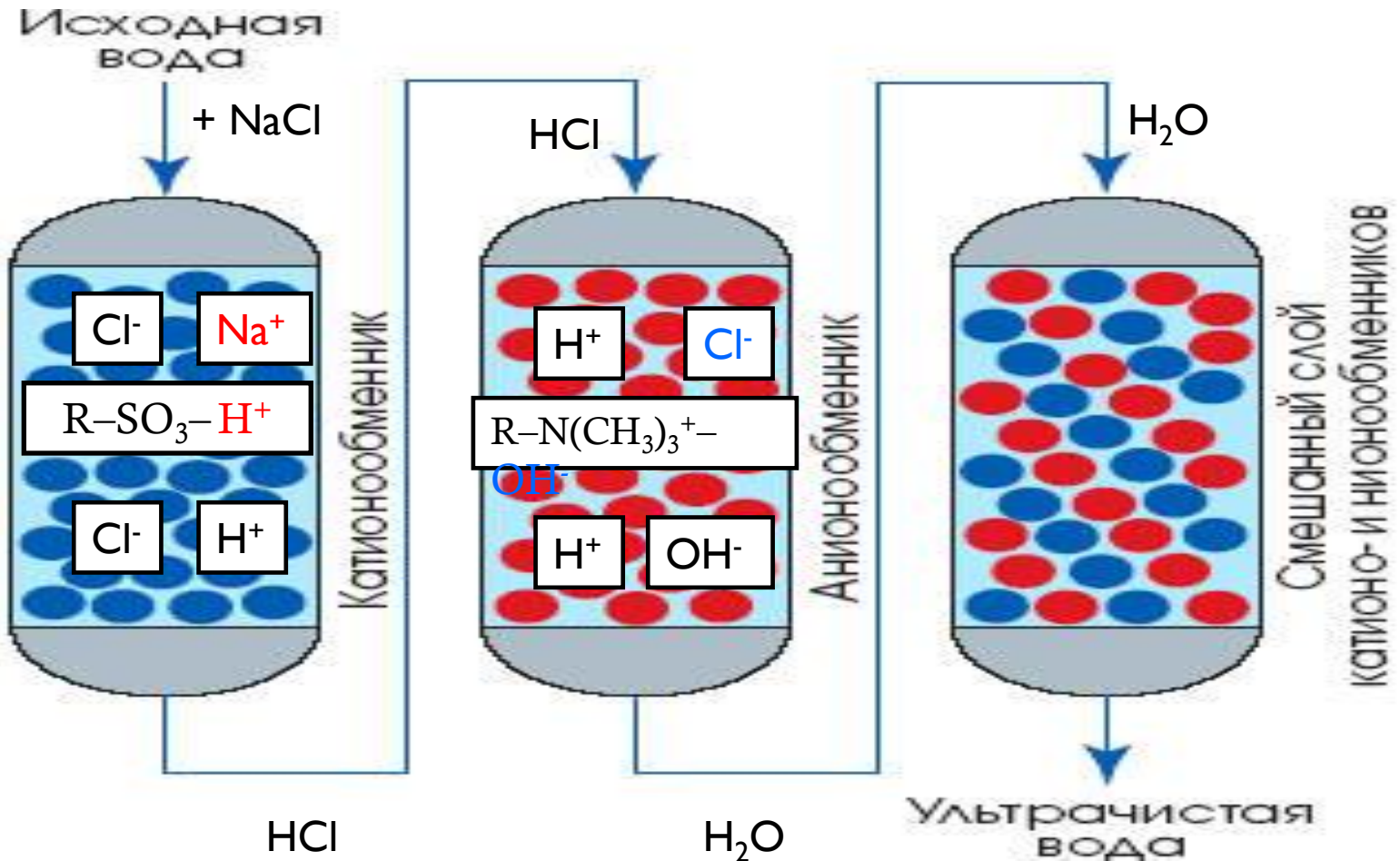
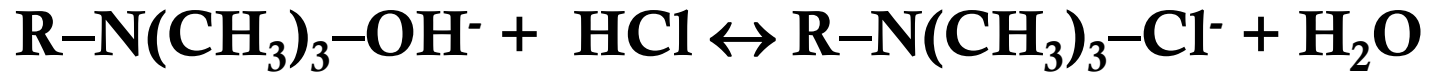


- **Амфортерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.



Схема ионообменного процесса на
катионите : $R-SO_3-H^+ + NaCl \leftrightarrow R-SO_3-Na^+ + HCl$

анионите:



Адсорбционные процессы, используемые в медицине



Адсорбционная терапия применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты: $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , AlPO_4 входят в состав алмагеля, фосфалюгеля и др.). Активированный уголь – адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).



Гемосорбция используется для удаления из крови крупных молекул токсических веществ, вирусов, бактерий (углеродные сорбенты, иммуносорбенты, ионообменные смолы).

