

Оглавление

Введение.....	2
1. Аналитическая химия как междисциплинарная наука.....	3
2. Современное состояние и тенденции развития методов химического анализа.....	4
3. Обзор современных проблем аналитической химии.....	6
4. Современные методы разделения и концентрирование веществ.....	12
5. Подготовка аналитических образцов сложных матриц.....	19
6. Современное состояние экстракционных методов.....	25
7. Разработка перспективных экстракционных систем.....	33
8. Современные комбинированные и гибридные методы химического анализа.....	37
Заключение.....	41
Список использованной литературы.....	42

Введение

В настоящее время можно анализировать сложнейшие многокомпонентные смеси. Одновременное определение 30-40 и более элементов в образце, причем при низких концентрациях, до 10⁻⁵-10⁻⁸ %, достигается, многими методами.

Есть возможность определять очень низкие концентрации веществ. Впрочем, в ряде случаев можно определять чрезвычайно низкие концентрации и ничтожно малые количества компонентов.

Даже в случае устоявшихся методов осуществляются скачки, имеющие своим результатом существенное, иногда резкое снижение минимальных и надежно определяемых концентраций.

На протяжении веков провести химический анализ означало определить валовое, общее содержание данного компонента в образце. В настоящее же время проведение таких анализов весьма и весьма незначительно.

Аналитическая химия создала, создает методы и средства такого распределительного или локального анализа. В результате, в полупроводниках определяют примеси слой за слоем с разрешением до 0,1 мкм.

В настоящее время во многих случаях есть возможность не просто определить концентрацию компонента, но и получать сведения о том, в каких формах он присутствует и каково содержание этих отдельных форм. Многие лекарства представляют собой рацемические смеси, а лечебным действием обладает только один изомер, значит, надо уметь определить один изомер на фоне другого.

1. Аналитическая химия как междисциплинарная наука

Аналитическая химия с ее традиционным взглядом на качественный и количественный состав веществ является той дисциплиной, которая столетия назад основала химию и сделала ее наукой. С начала этого века синтетическая химия с ее значительными разработками все больше отодвигала на задний план аналитическую химию. Но благодаря революционному развитию и устойчиво растущим потребностям биологии, медицины, материаловедения, технике и экологии аналитическая химия пережила грандиозный подъем. При этом в прошлом остался кризис восприятия, темой которого является отказ от промышленности и, особенно, от химической промышленности. Аналитическая химия быстро становится все более значительным фактором, который, однако, недостаточно популяризирован. Многие проблемы, например, борьбы против болезней, охраны окружающей среды и экономного обращения с сырьем и энергией могут решаться только с помощью химии. Если раньше аналитика скорее обслуживала другие научные области, то теперь она развилась в самостоятельную дисциплину с растущими потребностями.

Аналитические приборы во всем мире являются важными вспомогательными средствами исследования, развития и производства. Сегодня данные анализа могут приводить к определенному беспокойству и даже волнениям в обществе, но во многих случаях именно они позволяют принимать важные для общества решения. Под термином «аналитика» в химии обычно понимают предмет, изучающий состав вещества и методы его определения. Она представляет исходный пункт, с которого начинаются все связанные с оборотом веществ законодательные акты, служащие для обеспечения безопасности и повышения качества нашей жизни. Аналитическая химия является, таким образом, прикладной наукой, которая сегодня больше, чем когда-либо, имеет фундаментальное значение не только в химии, биохимии и химии пищевых продуктов, но и в таких науках, как

биология, клиническая химия, геология, материаловедение, экология и контроль окружающей среды и даже физика [9,11].

Междисциплинарное значение аналитической химии в нашем современном индустриальном обществе сегодня вряд ли подлежит сомнению. Она необходима как для развития современных технологий, таких как, например, микроэлектроника, сверхпроводимость, так и для обнаружения и минимизации возникающих при этом неизбежных рисков для жизни и окружающей среды. Проникновение аналитики во все более неожиданные области обусловлено кардинальными успехами этой науки, которые она достигла за прошедшие годы, и ведет к дальнейшему распространению и применению высокоспециализированных приборов, которые благодаря использованию микроэлектроники намного проще в употреблении, чем многие методы классической аналитической химии.

2. Современное состояние и тенденции развития методов химического анализа

Перечислим актуальные направления развития аналитической химии и химического анализа. Некоторые из них уже так или иначе обсуждались, другие будут названы впервые [3].

Общие направления. На рубеже XX и XXI в. определились некоторые общие тенденции, которые, по-видимому, получают развитие в первые десятилетия XXI в. [3].

Снижение предела обнаружения и увеличение точности анализа.

Вещественный анализ (speciation analysis). За последние годы и сами аналитики, и особенно их «заказчики» стали хорошо понимать, что во многих случаях, а может быть и в большинстве, недостаточно знать общую концентрацию или общее количество интересующего нас компонента: требуется иметь сведения о том, в каких формах компонент присутствует и

каково содержание этик форм. Вещественный анализ проводился и прежде [3].

Автоматизация и компьютеризация анализа. Массовый анализ однотипных проб все в большей степени автоматизируется, и этот процесс, конечно, будет продолжаться. Это в значительной степени относится не только к производственному аналитическому контролю, но и к лабораторному анализу [3].

Анализ «уходит» из лаборатории. Мы наблюдаем все более масштабный переход от анализа в лаборатории к анализу непосредственно в том месте, где находится анализируемый объект. Потребность в анализе «на месте» очень велика и постоянно растет [3].

Приведем примеры внелабораторного анализа:

Цеховой экспресс-контроль непосредственно у агрегата или технологической линии;

Полевые анализы при поиске полезных ископаемых;

Определение метана в угольных шахтах;

Контроль за объектами окружающей среды с помощью постов и автоматизированных станций;

Таможенный, пограничный и милицейский контроль на взрывчатые вещества и наркотики;

Обнаружение алкоголя в воздухе, выдыхаемом водителями;

Определение содержания оксида углерода(II) в автомобильных выхлопах;

Обнаружение боевых отравляющих веществ в полевых условиях, блестяще развитое военными химиками;

Простые агрохимические испытания почв, прежде всего определение рН почвенных вытяжек;

Медицинская диагностика в домашних условиях, главным образом определение глюкозы в крови больных сахарным диабетом [3].

Миниатюризация. Заметной тенденцией, связанной с рассмотренной выше, является миниатюризация анализа, аналитических систем. Вообще говоря, уменьшение навесок, аликвот, устройств для анализа - перманентная тенденция развития аналитической химии. Самое интересное и перспективное направление последних лет - это попытки многофункциональные приборы разместить на микроэлектронном чипе; особенно это относится к капиллярному электрофорезу и отчасти к проточно-инжекционному анализу [3].

Дистанционный анализ. Этот вариант анализа находится на стадии становления. Конечно, в каждом отдельном случае возникающие проблемы более или менее успешно решают, но не выработана общая методология анализа и почти нет аналитиков, которые бы занимались дистанционным анализом и только им. Между тем даже непрофессионалу ясна значимость анализа на расстоянии. Это и контроль за ходом процессов в опасном агрегате, и наблюдение за воздухом над городом, и глубоководные исследования океанической воды, и космические исследования. Кстати, последние дали ярчайшие примеры дистанционного химического анализа [3].

3. Обзор современных проблем аналитической химии

Современная аналитическая химия представлена большим числом приборных методов, среди которых немаловажное место занимает вольтамперометрия. Основу вольтамперометрии составляют процессы восстановления, окисления и адсорбции. Для проведения анализа пробу твердофазную, жидкую и газообразную переводят в специальный электролит, в котором определяемое вещество проявляет электрохимическую активность. Ячейка включает сосуд из стекла, кварца или пластмассы (в дальнейшем электролизер), куда заливают анализируемый раствор и вводят два или три электрода. Электродная система включает индикаторный электрод (ИЭ), на котором при определенных потенциалах происходят

указанные процессы; электрод сравнения (ЭС), относительно которого устанавливают поляризующее напряжение на ИЭ, вызывающее эти процессы; вспомогательный электрод (ВЭ), служащий для создания токовой цепи ячейки. ВЭ может отсутствовать тогда его функции выполняет ЭС. Потенциал, требуемый для прохождения соответствующей реакции, зависит от природы определяемого вещества, электролита, в котором ведется анализ, и материалов ИЭ и ЭС. В общем случае он обеспечивается задающим устройством. [3]

Современная аналитическая химия представлена большим числом приборных методов, среди которых немаловажное место занимает вольтамперометрия. Основу вольтамперометрии составляют процессы восстановления, окисления и адсорбции. Для проведения анализа пробу твердофазную, жидкую и газообразную переводят в специальный электролит, в котором определяемое вещество проявляет электрохимическую активность. Ячейка включает сосуд из стекла, кварца или пластмассы (в дальнейшем электролизер), куда заливают анализируемый раствор и вводят два или три электрода. Электродная система включает индикаторный электрод (ИЭ), на котором при определенных потенциалах происходят указанные процессы; электрод сравнения (ЭС), относительно которого устанавливают поляризующее напряжение на ИЭ, вызывающее эти процессы; вспомогательный электрод (ВЭ), служащий для создания токовой цепи ячейки. ВЭ может отсутствовать тогда его функции выполняет ЭС. Потенциал, требуемый для прохождения соответствующей реакции, зависит от природы определяемого вещества, электролита, в котором ведется анализ, и материалов ИЭ и ЭС. В общем случае он обеспечивается задающим устройством. [5]

Современная аналитическая химия использует, кроме чисто химических методов, методы физические и физико-химические, называемые также инструментальными. [6]

Современная аналитическая химия, как правило, имеет дело с растворами, чаще всего водными. Электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы. [7]

Современная аналитическая химия испытывает сильное влияние экспериментальной физики и физической химии. Прогресс этих наук, разнообразие и точность их методов изучения материи в значительной степени изменяют основное направление развития аналитической химии. Все большее значение в аналитической химии приобретают физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. [8]

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа. [9]

Современная аналитическая химия для обнаружения элементарных объектов и для их количественного определения использует аналитические сигналы различного происхождения. Как показано в самом названии книги, это и не является ее целью. [10]

Современная аналитическая химия широко использует достижения физики, квантовой механики, радиоэлектроники, полупроводниковой техники. [11]

Современная аналитическая химия для определения состава вещества использует большое число физико-химических методов. Это затрудняет отбор материала для учебника. Авторы данной книги включили в нее как широко применяемые в производственных лабораториях методы, так и такие, внедрения которых можно ожидать в ближайшее время. [12]

Современная аналитическая химия широко использует электрохимические методы анализа. [4]

Современная аналитическая химия располагает весьма обширным и разнообразным арсеналом методов исследования, используемых в химическом анализе. [5]

Аналитическая химия — наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Однако это определение КС представляется исчерпывающим. Предметом аналитической химии являются разработка методов анализа и их практическое выполнение, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Сюда относится изучение форм существования элементов и их соединений в различных средах и агрегатных состояниях, определение состава и устойчивости координационных Соединений, оптических, электрохимических и других характеристик вещества, исследование скоростей химических реакций, определение метрологических характеристик методов и т. д. Существенная роль отводится поискам принципиально новых методов анализа и использованию в аналитических целях современных достижений науки и техники.

В практических целях не всегда требуется проведение полного химического анализа. Нередко ограничиваются определением двух-трех или четырех-пяти компонентов, от содержания которых зависят качество материала, его технологические характеристики, эксплуатационные свойства и т. д.

В зависимости от поставленной задачи, свойств анализируемого вещества и других условий состав веществ выражается по-разному. Химический состав вещества может быть охарактеризован Массовой долей (%) элементов или их оксидов или других соединений, а также содержанием реально присутствующих в пробе индивидуальных химических соединений или фаз, изотопов и т. д. Состав сплавов обычно выражают массовой долей (%) составляющих цементов; состав горных пород, руд, минералов и т. д. — содержанием элементов в пересчете на какие-либо их соединения, чаще всего на оксиды. Наиболее сложен так называемый фазовый или вещественный

анализ, целью которого является определение содержания в пробе индивидуальных химических соединений, форм, в пиле которых присутствует тот или иной элемент в анализируемом образце. При анализе органических соединений наряду с определением отдельных элементов (углерода, водорода, азота и т. д.) нередко выполняется молекулярный и функциональный анализ (устанавливаются индивидуальные химические соединения, функциональные группировки и т. д.).

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы естествознания, такие, как периодический закон Д. И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, постоянства состава вещества, действующих масс и др. Аналитическая химия тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, теорией растворов, метрологией, теорией информации и многими другими науками. Например, спектральные методы анализа успешно развиваются на основе физических теорий, в электроаналитических методах используются представления теоретической электрохимии и термодинамики растворов. Невозможно представить современную аналитическую химию без учения о координационных соединениях, о квантово-химических методах и теории строения вещества, о кинетике реакций и т. д. Использование достижений этих наук обогащает аналитическую химию, расширяет ее возможности, позволяя решать новые задачи. Вместе с тем аналитическая химия оказывает существенное влияние на развитие этих наук и целых отраслей производства, давая им более совершенные методы анализа и открывая новые перспективы развития. Существенные успехи, достигнутые, например, в физике и химии твердого тела, металловедении, исследовании катализаторов и во многих других областях, связаны с прогрессом методов локального анализа, позволивших выявить распределение примесей в анализируемом образце по поверхности и по глубине. Получение чистых и сверхчистых веществ,

составляющих основу многих отраслей новой техники, было бы невозможно без разработки соответствующих аналитических методов контроля.

Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, а также с отраслями промышленности является, таким образом, одной из существенных особенностей этой науки. Нельзя не отметить также, что в аналитической химии анализ и синтез тесно связаны между собой. Понятие собственно анализа ассоциируется обычно с разделением вещества на составные части, но химический анализ часто основывается на синтезе соединений, имеющих характерную окраску, малую растворимость, специфическую форму кристаллов и т. д. О единстве анализа и синтеза говорит также и то, что результаты синтеза обычно контролируются анализом.

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов этой науки. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии, открытие целого ряда элементов периодической системы оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

Ни одно современное химическое исследование, будь это синтез новых веществ, разработка новой технологической схемы, Интенсификация производства, повышение качества продукции и т. д., не может обойтись без применения методов аналитической химии.

Существенное значение для многих технологических процессов имеет контроль производства, осуществляемый методами аналитической химии. Так, например, правильно составить шихту в металлургическом, стекольном или ином производстве можно, только зная состав исходных материалов.

Большое значение имеет анализ материалов в ходе технологического процесса, например контроль за плавкой в металлургической промышленности или полнотой извлечения в гидрометаллургических

производствах, позволяющий на ходу устранять понижающие неполадки. Не менее важную роль играет аналитическая химия в геологии, геохимии, сельском хозяйстве, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической и многих других отраслях промышленности.

Без анализа почв, удобрений и т. д. невозможна интенсификация сельского хозяйства. Особое значение приобретает анализ ПОЧВ на содержание микроэлементов и обоснованное внесение недостающих компонентов для повышения урожайности.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. В России и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, речных и морских вод. Объектами наблюдения являются также атмосферные осадки. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК).

Большое научное и практическое значение имеет анализ космических объектов и небесных тел, вод Мирового океана и т. д.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

4. Современные методы разделения и концентрирование веществ

Необходимость разделения и концентрирования как методов пробоподготовки может быть обусловлена следующими факторами:

концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;

проба содержит компоненты, мешающие определению компонента;

определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе;

отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов;

проба высокотоксична.

При разделении смеси вещества отделяют друг от друга. При концентрировании вещества, присутствующие в малом количестве, либо собираются в меньшем объеме (абсолютное концентрирование), либо отделяются от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к макрокомпоненту повышается (относительное концентрирование).

Методы для решения задач разделения и концентрирования одни и те же, но в каждом конкретном случае возможны модификации, связанные с относительными количествами веществ, способом получения и измерения аналитического сигнала.

Для решения задач разделения и концентрирования используют почти все химические и физические свойства веществ: растворимость (осаждение, соосаждение), распределение между несмешивающимися фазами (экстракция, хроматография), летучесть (дистиляция), скорость движения в электрическом поле (электрофорез), электродный потенциал и др.

Концентрирование и разделение веществ методом осаждения основано на различной растворимости соединений преимущественно в водных растворах. В основном метод осаждения используют при разделении веществ. Изменяя кислотность среды, комбинируя осадители, можно добиться разделения еще большего числа элементов.

При концентрировании методом осаждения обычно выделяется матрица, а не микрокомпонент. Концентрирование микрокомпонента осаждением используют редко, содержание его столь мало, что твердая фаза не образуется. Для этой цели следует применять метод соосаждения

микрокомпонента. Соосаждение – это распределение микрокомпонента между раствором (жидкая фаза) и осадком (твердая фаза).

Микрокомпонент соосаждается на коллекторе. Коллектором называют малорастворимое неорганическое и органическое соединение, которое должны полностью захватывать нужные и не захватывать мешающие микрокомпоненты и компоненты матрицы. Эффективность органических коллекторов настолько высока, что селективное выделение микрокомпонента осуществляется, когда его отношение к макрокомпоненту составляет 1:1015. Причина такой высокой эффективности обычно заключается в связывании микрокомпонента в комплекс с коллектором.

В методах разделения и концентрирования также используют адсорбционные процессы. Адсорбцией называется процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми поглотителями (адсорбентами). Различают физическую адсорбцию (взаимодействие молекул сорбирующихся веществ с поверхностью сорбента в результате действия электростатических сил) и хемосорбцию (возникновение между сорбирующимся соединением и поверхностью сорбента прочной химической связи). В отличие от физической адсорбции хемосорбция обратима не полностью. При адсорбции неорганических и органических соединений используют природные (активные угли, кремнеземы, целлюлоза) и синтетические (ионообменные и хелатообразующие синтетические смолы) адсорбенты.

На разнице в распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами основаны методы хроматографии и экстракции.

Методом экстракции можно разделить вещества в зависимости от их распределения в двух несмешивающихся фазах. Разделяемые вещества имеют различную степень сродства к этим двум фазам (обычно водным и органическим растворителям) и распределяются в зависимости от этой степени сродства в двух фазах. При экстракции одновременно протекают процессы:

образование экстрагируемых соединений;

распределение экстрагируемых соединений между органической и водной фазами;

реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Обычно используют следующую технику разделения веществ методом экстракции: вводят в делительную воронку водный раствор, содержащий экстрагируемое соединение и органический растворитель, не смешивающийся с водной фазой. Затем воронку энергично встряхивают для обеспечения хорошего контакта фаз. После встряхивания фазы разделяют.

По способам осуществления экстракция делится на периодическую (экстракция вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента), непрерывную (непрерывное относительное перемещение двух фаз, одна из фаз, обычно водная, остается неподвижной), противоточную (органическая фаза переносится последовательно через серию экстракционных трубок и в каждой из них контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия, что является наиболее эффективным способом).

Наиболее широко экстракцию используют при разделении смесей элементов, для чего обычно применяют избирательные экстрагенты. Например, серосодержащие экстрагенты (дитизон, дитиокарбаминаты) извлекают элементы, проявляющие сродство к атомам серы (Cu, Ni, Co, Hg, Pb и др.) и не экстрагируют магний, алюминий, скандий и ряд других элементов, не взаимодействующих с серосодержащими реагентами. Для концентрирования микрокомпонентов обычно применяют хелатообразующие экстракционные реагенты (дитизон, 8-оксихинолин). При этом обычно извлекают несколько микроэлементов (групповое концентрирование). Для индивидуального концентрирования селективность извлечения достигается изменением условий экстракции (РН, введение маскирующих веществ). Обычно микрокомпоненты извлекают в органическую фазу, объем которой в

несколько раз меньше объема водной фазы. Возможен и другой вариант – извлечение матрицы и получение концентрата микрокомпонентов в водной фазе.

Хроматография также является методом разделения веществ, основанным на распределении компонентов между двумя фазами. Но одна из фаз является неподвижной (твердое вещество или пленка жидкости на твердом носителе), а другая – подвижной (жидкость или газ), протекающей через неподвижную фазу. Обычно неподвижную фазу помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой.

В зависимости от силы взаимодействия (обычно за счет сил адсорбции), разделяемых компонентов с поверхностью неподвижной фазы компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты остаются в верхнем слое неподвижной фазы, другие, с меньшей степенью взаимодействия с неподвижной фазой, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. В результате компоненты разделяются. Возможности хроматографии многократно больше, чем возможности других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, и во многом превосходят методы разделения веществ, основанных на других вышеприведенных принципах.

Хроматография - это гибридный аналитический метод, в котором хроматографический процесс сочетает разделение и измерение. Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав. Это динамический метод, обеспечивающий многократность актов адсорбции – десорбции разделяемых компонентов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы.

Методы хроматографии разделяют по агрегатному состоянию фаз (газожидкостная, газотвердофазная, жидкостно-жидкостная, жидкостно-твердофазная и жидкостно-гелевая), по механизму взаимодействия (распределительная, ионообменная, адсорбционная и др.), по способу

получения хроматограмм (элюентная – непрерывное пропускание подвижной фазы с малой сорбируемостью (элюент), вытеснительная – непрерывное пропускание подвижной фазы с большей сорбируемостью, чем у разделяемых веществ (вытеснитель), фронтальная – непрерывное введение раствора разделяемых веществ (в чистом виде можно выделить лишь одно вещество).

Хроматографическое разделение осуществляется в приборах – хроматографах. Количество вещества, выходящего из колонки, регистрируют с помощью детектора, а самописец записывает на диаграммной ленте сигналы детектора – хроматограмму, которая в современных хроматографах обрабатывается ЭВМ.

Получающиеся хроматограммы имеют форму кривой с пиками. Хроматограммы позволяют при их расшифровке определять качественный и количественный состав разделяемых компонентов смеси. Положение хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объем, время удерживания) характеризует природу вещества, а площадь, ограниченная этой кривой и нулевой линией детектора (хроматографический пик), пропорциональна количеству данного вещества, прошедшего через детектор.

Для разделения и концентрирования веществ также используют методы испарения (дистилляция, отгонка, возгонка). Методы дистилляции основаны на разной летучести веществ. При дистилляции вещество переходит из жидкого состояния в газообразное, а затем конденсируется, образуя вновь жидкую или иногда твердую фазу. При отгонке (выпаривании) удаляются вещества, которые легко образуют летучие соединения. Это могут быть макрокомпоненты (отгонка матрицы) и микрокомпоненты, что используется реже. Отгонка матрицы сопровождается, как правило, потерями микрокомпонентов из-за механического уноса пробы с газовой фазой, испарения легколетучих форм микрокомпонентов и сорбции на поверхности посуды, используемой при выпаривании. Для устранения этих потерь используют выпаривание сверху под ИК-лампой. Распространена отгонка с

предварительным химическим превращением, т.е. после перевода в результате химических реакций макро- или микрокомпонента в легколетучие соединения. Для перевода макро- или микрокомпонентов в летучие соединения применяют газообразные, жидкие и твердые вещества: F_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HF , CCl_4 , BBr_3 , $AlCl_3$ и другие.

При возгонке (сублимации) осуществляется перевод вещества из твердого в газообразное состояние и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкую фазу). К разделению возгонкой прибегают, как правило, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы и поэтому не могут быть разделены перегонкой или кристаллизацией. При использовании этого метода для концентрирования микрокомпонентов ограничивается сравнительно небольшим числом сублимируемых матриц.

Используют также и электрохимические методы (электровыделение, цементация, электрофорез) выделения и концентрирования. Наиболее распространенным является метод электровыделения, при котором отделяемое и концентрируемое вещество выделяется на твердых электродах в элементном состоянии или в виде какого-то соединения. Электрохимическое выделение основано на осаждении вещества электрическим током при контролируемом потенциале. Наиболее распространен вариант катодного осаждения металлов. Материалом электродов могут служить углерод (графит, стеклоуглерод), серебро, медь, сплавы ряда металлов.

Часто выделение проводят на ртутном макрокатоде. Состав выделяемого соединения зависит от условий электровыделения, свойств компонентов и материала электрода. Например, при потенциалах ~ 540 мВ на графитовом электроде некоторые элементы выделяются в элементном состоянии (Ag, Bi, Cd, Cu, Pb), а часть в виде оксидов (Co, Cr, Fe, Mn). При концентрировании микрокомпонентов наиболее удобен вариант электролитического выделения микрокомпонентов, чем компонентов

матрицы. В этих условиях уменьшаются потери микрокомпонентов, которые происходят при выделении матрицы за счет их механического захвата, а также образования интерметаллических соединений.

Метод цементации (называемый внутренним электролизом) заключается в восстановлении компонентов (обычно малых количеств) на металлах с отрицательными потенциалами (Al, Zn, Mg). При цементации происходят одновременно два процесса: катодный (выделение компонента) и анодный (растворение цементирующего металла). В качестве примера можно привести выделение микрокомпонентов из воды на металлах-цементаторах (Al, Zn, Mg) с последующим атомно-эмисионным определением микроэлементов непосредственно в концентрате.

Метод электрофореза основан на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле. На скорость движения частиц сильно влияет состав раствора, в частности pH, что используется для повышения селективности. Главная область применения электрофореза – биохимический анализ.

5. Подготовка аналитических образцов сложных матриц

Решение аналитических задач включает несколько стадий.

1. Постановка задачи

Эта несущественная на первый взгляд стадия на самом деле очень важна. Предположим, нужно определить количество ртути в водоеме. А что именно подразумевается под словом «ртуть»? Это может быть вся ртуть, независимо от конкретной химической формы, или все органические соединения ртути (например, диметилртуть), или все ее неорганические соединения, или вся ртуть в определенной степени окисления, или идентификация всех ртутьсодержащих соединений и определение их количества. Аналогичным образом обстоит дело и с «водоемом». Следует ли ограничить определение растворенной ртутью или рассмотреть взвешенные в

воде твердые частички, ил на дне водоема, обитающих в воде животных и растения? Нужно учесть и продолжительность анализа: достаточно ли единичное определение, или потребуется рассчитать среднюю величину из результатов нескольких измерений, сделанных в течение одного дня, а может быть, и целого года. Ответы на эти вопросы определяют характер всего анализа.

2. Выбор метода

Метод анализа выбирают исходя из поставленной задачи, размеров объекта и образца, содержания определяемых веществ, наличия примесей, требуемой точности результатов и имеющегося оборудования; учитывают также возможную продолжительность и стоимость анализа. Рассмотрим, например, два случая определения свинца. В первом – по результатам анализа устанавливают стоимость переработки руды, которая зависит от содержания свинца. Имеется большой образец, концентрация свинца в нем высокая, ответ необходим точный. Во втором случае нужно определить, загрязнен ли свинцом металл, из которого изготовлена старинная монета. Содержание свинца низкое, требуется лишь приблизительная его оценка, в ходе анализа сама монета не должна пострадать. Понятно, что эти случаи требуют разного подхода. Для анализа образца руды можно применить такие методы, как гравиметрия или титрование. Для монеты потребуется другой, щадящий (неразрушающий) метод, например флуоресценция в рентгеновских лучах.

3. Отбор образца

Для разных аналитических методов требуются, конечно, и разные по величине образцы – в количестве от нанограммов ($1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$) до нескольких граммов. Вряд ли возможно целиком проанализировать объект, который весит намного больше, чем требует выбранная для анализа методика. В этих случаях отбирают образец, или пробу, вещества. Эта проба должна быть репрезентативной, т.е. адекватной всему объекту или той его части, которая представляет наибольший интерес. В приведенном выше

примере со ртутью в водоеме постановка задачи определяет и способ отбора пробы.

4. Подготовка образца к анализу

Если количественные измерения проводят в растворе, образец растворяют в подходящем растворителе; при этом концентрацию образца подбирают так, чтобы она находилась в пределах применимости метода. Иногда приходится выделять определяемое вещество из смеси, поскольку многие методы анализа неспецифичны и даже неселективны. Специфичным называют метод, при помощи которого определяется только конкретное вещество, а селективным – предпочтительный для данного вещества метод, пользуясь которым можно определять и другие вещества. Специфичных методов очень мало, селективных – значительно больше. Например, высоко-селективны масс-спектрометрия и иммунологический анализ.

5. Измерения

Чтобы определить количество анализируемого вещества или его состав, измеряют какую-либо его физическую величину: количество вещества, израсходованного или образовавшегося в результате химической реакции; скорость реакции; интенсивность поглощения, испускания или рассеяния света; ток, возникающий в ходе окислительно-восстановительных процессов; количество выделившегося или поглощенного тепла и т.д. Зная связь между результатами измерений и теми величинами, которые интересуют исследователя, а также сравнив эти результаты с соответствующими стандартами, устанавливают количество определяемого вещества или его состав.

6. Интерпретация результатов

Когда результаты уже получены, может возникнуть ряд вопросов: решена ли поставленная задача? как проводить дальнейшие исследования? Не исключено, что для получения более точных результатов нужно усовершенствовать методику анализа.

7. Рабочие кривые

Рабочая кривая – это графическая зависимость, связывающая концентрацию определяемого вещества с тем параметром, который измеряется в ходе анализа (оптической плотностью, интенсивностью флуоресценции, электродным потенциалом, скоростью реакции и т.д.). Масштаб координатных осей – линейный или логарифмический – выбирается в зависимости от конкретного эксперимента. Логарифмические оси используют, в частности, при изменении концентрации в широких пределах. Если нужны более точные результаты, предпочтительны линейные оси и узкие интервалы концентрации. Для построения рабочей кривой сначала готовят стандартные образцы известной концентрации. Затем для каждого из них измеряют тот или иной параметр и откладывают его значение в виде точки против соответствующей концентрации. По точкам проводят плавную кривую, на которую точки ложатся наилучшим образом. Для этого используют какую-либо подходящую математическую функцию или эмпирическую зависимость. Затем измеряют тот же параметр для исследуемого образца и по рабочей кривой определяют его концентрацию. У каждого метода есть свой рабочий диапазон, чувствительность, фон, порог обнаружения.

Рабочий диапазон – это диапазон концентраций, в пределах которого применима данная методика. Линейный участок кривой отвечает области концентраций, в которой результаты наиболее надежны. При близких к предельным высоким и низким концентрациях рабочие кривые обычно становятся нелинейными. Это обусловлено ограниченными возможностями используемых методов анализа и оборудования. Если концентрация определяемого вещества попадает в нелинейную область высоких значений, то образец следует разбавить и анализ повторить.

Чувствительность метода характеризуется величиной изменения измеряемого параметра при данном изменении концентрации. Она равна угловому коэффициенту (тангенсу угла наклона) рабочей кривой. Как

правило, чем выше чувствительность, тем надежнее результаты и тем ниже порог обнаружения.

Результат измерения часто включает составляющую, не связанную с определяемым веществом, – ее называют фоном. Наличие фона может быть связано с особенностями оборудования или влиянием матрицы, в которую включен образец (см. ниже). Чтобы оценить величину фона, проводят контрольный опыт. Для этого готовят контрольный образец, в котором нет определяемого вещества, а есть только все посторонние примеси, имеющиеся в матрице, а также реагенты, добавляемые в процессе анализа. Контрольный образец подвергают той же аналитической процедуре, что и определяемое вещество. Значение измеряемого параметра для этого контрольного образца считают равным фону.

Порог обнаружения – это наименьшая концентрация определяемого вещества, при которой сигнал заметно отличается от фона. Величина порога обнаружения зависит от чувствительности и точности метода: чем они выше, тем ниже минимальные определяемые концентрации. Химики-аналитики систематически разрабатывают способы измерения все более низких концентраций. Сегодня для многих методов анализа порог обнаружения составляет 10^{-6} – 10^{-9} М, а некоторые недавно разработанные методы позволяют измерять пикомолярные концентрации (ниже 10^{-12} М), обнаруживать вещества в абсолютных количествах менее 10^{-18} молей (приблизительно несколько сотен тысяч молекул) и даже наблюдать отдельные атомы (см. также ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП). Одна из задач, которые постоянно приходится решать в аналитической химии, – совершенствование методов, позволяющее работать со все более мелкими образцами. Те методы, для которых когда-то требовались миллилитровые количества, теперь обходятся микролитрами, а некоторые – и десятками пиколитров.

8. Матрица

Термин «матрица» относится к окружению определяемого вещества. Это все вещества, присутствующие в образце, в т.ч. и определяемые, отличные от данного. Так, хлор определяют в плазме крови, консервированной моркови, питьевой или морской воде. Эти образцы различаются по своим химическим и физическим свойствам, а следовательно, их матрицы тоже различны. Простейшая матрица – питьевая вода: она содержит относительно немного веществ, концентрация которых к тому же невелика. Консервированная морковь – сложная матрица, главным образом потому, что в ней содержатся разные органические соединения.

Стандарты и определяемые при анализе вещества по возможности должны находиться в одинаковых или сравнимых матрицах, однако получить калиброванные матрицы удается очень редко. Чтобы решить эту проблему, используют синтетические матрицы, метод внутреннего стандарта и т.д.

Если матрица данного образца обладает относительно постоянными физическими и химическими свойствами, не зависящими от того, когда и где был получен образец, то ее можно достаточно полно охарактеризовать и воспроизвести. Одна из таких матриц – морская вода. Концентрации ее основных компонентов (Na, Mg, Cl ...) хорошо известны. Можно получить искусственную морскую воду и использовать ее для приготовления стандартных растворов других веществ, концентрация которых невелика (например, Al, Au, Ni, Zn). Состав биологических жидкостей, таких, как плазма крови или моча, также известен, что позволяет создавать искусственные матрицы для проведения определенных анализов.

Другой метод состоит в том, что для стандартов и исследуемого вещества создают матрицы примерно одинакового состава. Для этого к образцу и стандартам добавляют большое количество какого-либо «инертного» вещества (для получения растворов одинаковой ионной силы к образцу и стандартам можно добавить 1 М NaClO₄), так что небольшие различия в других компонентах матрицы становятся несущественными. Влияние матрицы при этом не исключается, напротив, оно усиливается, но

теперь это влияние в исследуемом образце и стандарте практически одинаково.

Удобный способ компенсации влияния матрицы, а также решения проблем, связанных с потерями вещества в ходе сложного анализа, – использование внутреннего стандарта. Метод состоит в следующем. Перед тем как определять вещество А, к содержащему его образцу добавляют известное количество вещества В. Количества А и В определяют по одной и той же методике. Установив соотношение между найденным и известным количествами В, корректируют полученное при анализе количество А. Внутренний стандарт должен отсутствовать в исходном образце и представлять собой химический аналог определяемого вещества. Например, для определения натрия в плазме крови методом пламенной эмиссионной спектроскопии в качестве внутреннего стандарта часто используют литий, поскольку он химически аналогичен натрию и в крови обычно отсутствует.

В методе добавленных стандартов для приготовления стандартов сравнения используют сам исследуемый образец. Предположим, что мы хотим определить содержание натрия в плазме крови. Исходный образец делят на несколько частей, например на три. К одной из них ничего не добавляют, к двум другим добавляют известные количества определяемого вещества (в данном случае Na), так что его концентрация становится на 100 и 200 ммоль/л больше, чем в исходном образце. Далее по одной и той же методике определяют Na во всех частях образца и строят график зависимости измеряемой величины от прироста концентрации. Из графика определяют концентрацию натрия в исходном образце.

6. Современное состояние экстракционных методов

При экстракции неорганических веществ обычно извлекают одно или несколько веществ из водной фазы одним экстрагентом.

При разделении экстракцией смесей органических веществ в зависимости от числа применяемых экстрагентов различают:

1. экстракцию одним экстрагентом в системах, состоящих минимум из трех компонентов (двух разделяемых компонентов исходного раствора и экстрагента);
2. экстракцию, двумя экстрагентами (фракционная экстракция) в системах, состоящих минимум из четырех компонентов (двух компонентов исходного раствора, распределяющихся между двумя несмешивающимися экстрагентами).

Экстракция одним экстрагентом наиболее распространена. Рассмотрим разные варианты этого процесса на примере ступенчатой экстракции, различные способы осуществления которой приведены ниже.

Одноступенчатая (однократная) экстракция. Этот простейший метод заключается в том, что исходный раствор P и экстрагент S перемешиваются в смесителе 1 (рис. 1), после чего разделяются на два слоя: экстракт E и рафинат R . Разделение обычно происходит в сепараторе-отстойнике 2. При таком однократном взаимодействии экстрагента и исходного раствора при достаточном времени контакта могут быть получены близкие к равновесным составы экстракта и рафината.

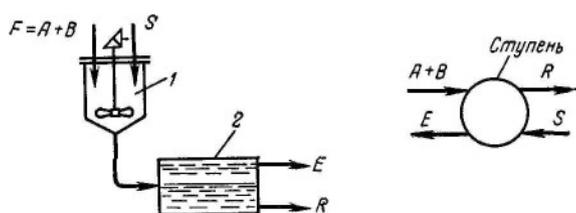


Рис. 1. Схема одноступенчатой экстракции: 1 — смеситель; 2 — сепаратор-отстойник

Таким образом, количество экстрагируемого вещества фиксировано законом равновесного распределения, и степень его извлечения является относительно низкой. Степень извлечения можно повысить путем увеличения количества используемого экстрагента, но с увеличением объемного соотношения потоков экстрагента и исходного раствора снижается кон-

центрация экстракта, что удорожает извлечение конечного продукта. По этим причинам одноступенчатую экстракцию применяют в промышленной практике лишь в тех случаях, когда коэффициент распределения очень высок. Процесс может проводиться как периодически, так и непрерывным способом — при непрерывном возврате экстрагента в смеситель (после его регенерации).

Многоступенчатая экстракция при перекрестном токе. Экстракция этим способом проводится в нескольких ступенях (рис. 2), через которые последовательно движется исходный раствор, причем во всех ступенях, начиная со второй, исходным раствором является рафинат $R_1, R_2, R_3, \dots, R_{n-1}$ с предыдущей ступени.

Общее количество свежего экстрагента разделяется на части и подводится в количествах $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$, как показано на рис. XIII-10, *a*, параллельно на все ступени.

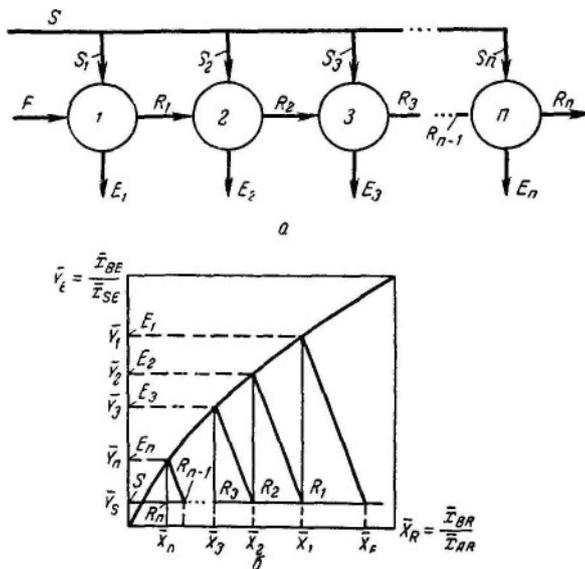


Рис. 2. Схема многоступенчатой экстракции при перекрестном токе (*a*) и изображение процесса на диаграмме $V-X$ (*б*): 1, 2, 3, ... n — ступени

Изображение процесса в прямоугольной диаграмме приведено на рис. 2, *б*. Построение на диаграмме проведено так же, как для процесса одноступенчатой экстракции. При этом предполагалось, что экстрагент и

растворитель исходного раствора нерастворимы друг в друге, экстрагент равномерно распределяется между ступенями и содержит некоторое количество экстрагируемого компонента, т. е. имеет начальную концентрацию x_{E_0} . При достаточно большом числе ступеней указанным способом можно получать практически в чистом виде компонент A , остающийся в рафинате, т. е. растворитель исходного раствора. Однако это связано с большими потерями данного компонента и уменьшением его выхода, так как на каждой ступени некоторая часть компонента A удаляется с экстрактом.

На каждую последующую ступень в качестве исходного раствора поступают все более обедненные экстрагируемым компонентом рафинаты $R_1, R_2, R_3, \dots, R_{n-1}$ поэтому концентрации экстрактов снижаются от первой (E_1) к последней (E_n) ступени. В результате для получения рафината высокой чистоты требуются большие объемные соотношения экстрагента и исходного раствора, т. е. большой суммарный расход свежего экстрагента, что связано со значительным удорожанием процесса его регенерации. Вследствие указанных недостатков описанный способ экстракции находит ограниченное применение в промышленности. Так, его используют в тех случаях, когда необходимо получить, не считаясь с потерями, в весьма чистом виде компонент A и когда для этой цели можно применять дешевый экстрагент (например, воду), причем не требуется регенерации экстрагента.

Многоступенчатая противоточная экстракция. Экстракция по этой схеме (рис. XIII-11) особенно часто применяется в промышленности. Исходный раствор P и экстрагент δ поступают с противоположных концов установки, состоящей из последовательно соединенных ступеней, и движутся противотоком друг к другу. Конечный экстракт E_n удаляется из первой ступени установки, а конечный рафинат R_n — из последней ступени. При этом на последней (n -ой) ступени рафинат R_{n-1} наиболее обедненный экстрагируемым компонентом B , взаимодействует со свежим экстрагентом δ , не содержащим (или содержащим незначительное количество) этого

компонента, а на первой ступени наиболее концентрированный раствор компонента В (исходный раствор) взаимодействует с близким к насыщенным этим компонентом экстрагентом E_2 . Благодаря этому выравнивается движущая сила на концах установки, достигается высокая средняя движущая сила процесса и осуществляется наиболее полное извлечение экстрагируемого компонента из исходного раствора.

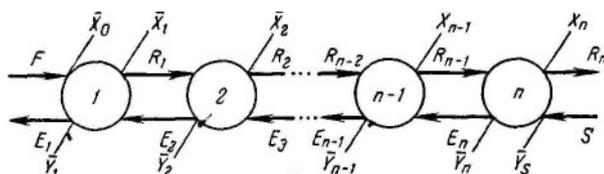


Рис. 3. Схема многоступенчатой противоточной экстракции (1, 2, ..., n — 1, n — ступени)

При одинаковой чистоте конечного рафината в процессе противоточной экстракции значительно уменьшается расход экстрагента и увеличивается выход рафината, но требуется большее число ступеней по сравнению с экстракцией при перекрестном токе. С технико-экономической точки зрения многоступенчатая противоточная экстракция является более эффективным процессом, чем экстракция в перекрестном токе.

Многоступенчатая противоточная экстракция с флегмой. Для того чтобы повысить степень разделения исходного раствора на компоненты, при экстракции, по аналогии с ректификацией, используют иногда орошение аппарата флегмой. В процессах экстракции без применения флегмы концентрация экстракта, выходящего из многоступенчатого аппарата, не может быть выше равновесной, соответствующей концентрации исходного раствора, что ограничивает степень разделения. При использовании флегмы (рис. 4) экстракт E_1 направляется, как обычно, в установку для регенерации, где из него отгоняют возможно большее количества экстрагента $S_{\text{рег}}$. Однако в данном случае установка для регенерации является аналогом дефлегматора в процессе ректификации. Выходящий из нее остаточный продукт делится на две части: одна часть отводится в виде экстракта E_n , а другая часть

В принципе возможно также использование флегмы рафината, но ее применение значительно менее эффективно, чем орошение экстрактом, и, по-видимому, нецелесообразно.

Многоступенчатая экстракция двумя растворителями (экстрагентами). Процесс экстракции двумя несмешивающимися друг с другом экстрагентами носит название фракционной экстракции. Применение в качестве экстрагента однородной смеси из двух, а иногда и большего числа компонентов позволяет повысить его селективность, а также изменить некоторые другие свойства, влияющие на массопередачу, например, снизить межфазное натяжение или уменьшить вязкость. Процесс фракционной экстракции отличается наибольшей разделяющей способностью по сравнению с другими методами экстрагирования, описанными выше.

В простейшем случае в процессе участвуют четыре компонента: два компонента исходного раствора ($A+B$) и два экстрагента (S_1+S_2). Один из экстрагентов, например S_1 извлекает преимущественно компонент B и образует фазу экстракта, а другой экстрагент S_2 , в котором растворяется главным образом компонент A , образует фазу рафината. Процесс проводится при ступенчатом или непрерывном взаимодействии компонентов.

На рис. XIII-16 показана схема непрерывной фракционной экстракции, проводимой в колонном аппарате. Исходная смесь P поступает в среднюю часть экстракционной колонны 1 , более тяжелый экстрагент S_2 подается в верхнюю часть колонны, а более легкий S_1 — в ее нижнюю часть. Экстракт (S_1+B) и рафинат (S_2+A) отбираются с противоположных концов колонны. Экстрагенты S_1 и S_2 извлекаются соответственно в установках 2 и 3.

Экстрагент S_1 называется экстрагирующим. Соответственно часть колонны между точками ввода этого экстрагента и исходного раствора, где осуществляется обогащение экстракта, носит название секции экстракции. Экстрагент S_2 называется промывным, а нижняя часть колонны (между точками ввода исходного раствора и экстрагента S_2), в которой происходит

очистка, или исчерпывание, рафината, — секцией отмывки. В некоторых случаях фракционную экстракцию проводят с орошением аппарата флегмой.

Нетрудно заметить, что между процессами фракционной экстракции и ректификации также имеется аналогия, которая уже отмечалась выше. Можно отметить также, что, в отличие от органических веществ, неорганические вещества при выделении их экстракцией обычно присутствуют в исходном водном растворе, из которого они извлекаются органическим экстрагентом. Их выделение, по существу, соответствует процессу экстракции двумя растворителями (вода + органический экстрагент).

Экстракция двумя экстрагентами применяется главным образом для разделения веществ с близкой растворимостью, например, смесей редкоземельных элементов. Этот метод экстракции требует значительных расходов экстрагентов и поэтому является относительно дорогим.

В зависимости от вида контакта между жидкими фазами экстракторы, как и другие массообменные аппараты, бывают: 1) ступенчатые, где изменение состава фаз происходит скачкообразно, от ступени к ступени, из которых состоит аппарат; 2) дифференциально-контактные, в которых изменение состава фаз приближается к непрерывному.

Обычно в экстракторах для создания возможно большей поверхности контакта фаз и, соответственно, для увеличения скорости массопередачи одна из жидкостей (дисперсная фаза) распределяется в другой жидкости (сплошная фаза а) в виде капель. В зависимости от источника энергии, используемой для диспергирования одной фазы в другой и перемешивания фаз, экстракторы каждой из указанных выше групп могут быть подразделены на аппараты, в которых диспергирование осуществляется за счет собственной энергии потоков (без введения дополнительной энергии извне), и аппараты с введением внешней энергии во взаимодействующие жидкости. Эта энергия подводится посредством механических мешалок, сообщения колебаний определенной амплитуды и частоты (пульсаций или вибраций),

путем проведения экстракции в поле центробежных сил и другими способами.

В экстракторах после каждого процесса перемешивания следует разделение (сепарация) фаз. В зависимости от рода сил, под действием которых осуществляется сепарация, различают экстракторы с разделением фаз в поле сил тяжести — под действием разности удельных весов фаз (гравитационные экстракторы) и экстракторы с разделением фаз в поле центробежных сил (центробежные экстракторы).

Вместе с тем по принципу организации процесса все экстракторы могут быть разделены на периодически действующие и непрерывно действующие.

В настоящее время аппараты периодического действия применяются главным образом в лабораторной практике и сравнительно редко — в промышленных установках малой производительности.

Приведенная классификация не отражает всех конструктивных особенностей аппаратов одного и того же типа; важнейшие из этих особенностей будут отмечены ниже при рассмотрении экстракторов различных типов.

7. Разработка перспективных экстракционных систем

Рассмотрим некоторые жидко-экстракционные процессы, которые считаются перспективными с точки зрения замены пурекс-процесса и переработки рафината.

СОЕХ- процесс (СО-EXtraction) - соэкстракция и соосаждение U , R_i и N_r , а также получении чистого U . В этом способе переработки ОЯТ не происходит выделения R_i ни на одной стадии процесса - R_i постоянно смешан с U , так что конечным продуктом является твёрдый раствор $(U, R_i)_02$ (а не R_i02 , как в пурекс-процессе). Исходный раствор, содержащий смесь $U+R_i+N_r+ПД$, разделяется на три потока: (1) поток ПД (удаляется из

системы), (2) поток $U+Np$ который в U цикле разделяется на поток U и поток Np , и (3) поток $Pu+U$. Поток (3) концентрируется, и продукт в виде порошка подаётся на мокрое хранение, после чего $Pu+U$ поступает на конверсию. Порошок смешивают с UO_2 и направляют на производство МОКС-топлива. Этот процесс спроектирован с учётом будущего применения реактора-дожигателя на быстрых нейтронах. Возможно производство $Np-Pu-U$ оксидного топлива.

CSEX - процесс (Cesium Extraction) - высокопроизводительный процесс извлечения цезия из высокоактивных щелочных растворов, содержащих высокие концентрации солей. Основан на новых экстрагентах - calixarene-crowns (calix crowns), обладающих сильным сродством к ионам цезия. Экстрагент состоит из calixarene crown - bis(tert-octyl benzo-crown-6)calix[4]arene (BoBCalixCb) и модификатора *i*-{*i*,*i*,2,2-tetrafluoroethoxy}-3-(4-tert-octylphenoxy)-2-propanol (Cs-3), растворенных в разветвленном алифатическом углеводородном разбавителе.

DIAMEX - процесс, предназначенный для выборочного извлечения ТУЭ из растворов в $HN0_3$. В нём в качестве экстрагента используется раствор малондиамида (амид метандикарбоновой кислоты, в одном из алканов. Преимущество этого экстрагента - очень низкая растворимость в $HN0_3$, хорошее извлечение ионов металлов, отсутствие третьей фазы, и хорошая термическая и радиационная стойкость. В нём отсутствуют какие-либо элементы, кроме углерода, водорода, азота и кислорода. Сжигание органических отходов после такой экстракции происходит полностью и не приводит к возникновению токсичного смога, как при сгорании фосфорсодержащих экстрагентов.

DIAMEX-SANEX процесс предназначен для переработки высокоактивного концентрата. Он включает селективное отделение долгоживущих радионуклидов (с акцентом на разделение At и Cm) от короткоживущих продуктов деления с целью уменьшения объёма отходов. В этой схеме At и Cm извлекают совместно с РЗЭ в процессе DIAMEX, а затем

At и Cm отделяют от PЗЭ в процессе SANEX. At и Cm разделяют с последующей трансмутацией Am и кондиционированием Cm. U-Pu-Np, U-Pu и MA сжигают отдельно в реакторах IV поколения на быстрых нейтронах.

DIREX-Cy пер-процесс (прямая экстракция сверхкритической жидкостью) предназначен для переработки U и U-Pu ОЯТ из тепловых и быстрых реакторов. ОЯТ топливо растворяют в HN03 с ТБФ и сверхкритическим CO_2 , в результате чего U, Pu и MA образуют комплексы с ТБФ. Процесс основан на летучести фторидов в сочетании с жидкостной экстракцией для выделения Pu. При этом 90% урана в ОЯТ отгоняют как ЦРБ, затем очищают для последующего обогащения или хранения. Остаток поступает в пурекс-процесс, который разделяет продукты деления и актиниды, оставив неразделенной U-Pu смесь (4:1), которую переводят в МОКС-топливо.

GANEX (групповое извлечение актинидов) - процесс соосаждения урана с плутонием (как в COEX). Затем актиниды и некоторые PЗЭ отделяют от короткоживущих ПД. U, Pu и MA становятся топливом реакторов на быстрых нейтронах, а PЗЭ удаляются в отходы.

SANEX-процесс направлен на удаление из рафината PЗЭ, с тем, чтобы MA можно было бы использовать в качестве источников ионизирующего излучения или как топливо для реакторов. Поскольку некоторые PЗЭ имеют высокие сечения захвата нейтронов, то их присутствие в новом топливе нежелательно. Одновременно полностью удаляются Aip и Cm. В качестве экстрагента используется бис-триазинил пиридин или дитиофос-финовая кислота. В европейской схеме, сочетающей DIAMEX и SANEX процессы, трёхвалентные актиниды At и Cm совместно выделяются с PХЭ в процессе DIAMEX и затем At и Cm отделяют от PЗЭ в процессе SANEX. Водная фракция подвергается процессу разделения Am/Cm с целью рециклирования и трансмутации At и Cm.

SREX-процесс разработан для извлечения стронция из кислых растворов. В качестве экстрагента используется краун-эфир ether [4',4X5

(tertbutyldicyclohexo)-i8-croum-6 (DtBuCHiSCb)] в органическом растворителе. Экстракцию ведут на центробежных контактных аппаратах, установленных в горячей камере.



Рис. 5. Схема пурекс-труекс интегрированной системы разделения.

SREX-CSEX - процесс извлечения Sr и Cs. Экстракционная смесь, составленная из хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК), дибутил-фосфорная кислоты (ДБФК) и полиэтиленгликоля (ОП-ю) в метанитро-бензотрифториде (МНБТФ) используется для совместного извлечения цезия, стронция, ТПЭ и РЗЭ из рафината I экстракционного цикла (пурекс- процесс) переработки ОЯТ и их совместной или раздельной реэкстракции.

Процесс обеспечивает совместное извлечение целевых радионуклидов из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты до 3 моль/л.

TRUEX-процесс предназначен для удаления Nr, Pu, Am и Cm из водных нитрат- или хлор-содержащих отходов, образующихся при выделении и очистке плутония. Процесс направлен на удаление 3, 4 и 6 валентных актинидов из водных растворов азотной или соляной кислоты. Экстрагентами для извлечения актинидов и РЗЭ из кислых растворов являются бидентатные (т.е. с лигандами, занимающими два координационных места) нейтральные фосфорорганические соединения, содержащие карбамоильный фрагмент.

Среди карбамоилметилфосфиноксидов наибольшей эффективностью обладает дифенил (Ы,Ы-ди-н-бутилкарбамоилметил)фосфиноксид. В TRUEX совместно с ТБФ используется октил (фенил)-М,М-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид. Экстрагент, гораздо более эффективно экстрагирующий трёхвалентные актиниды, чем ТБФ.

Первой стадией Г/ШЕХ-процесса является первая экстракционная стадия пурекс-процесса. Процесс направлен на удаление из отходов α -излучающих радионуклидов (экстракция из сильноокислых растворов особенно подходит для удаления ^{210}At и Pu), а также ^{137}Cs и ^{90}Sr , что существенно облегчает переработку и захоронение отходов. Кроме того, удаляются ^{107}Pd , ^{99}Tc , ^{75}Se и ^{106}Ru . Данный процесс используют для удаления Tc из кислотных РАО.

8. Современные комбинированные и гибридные методы химического анализа

Разделение смесей и концентрирование микрокомпонентов в химическом анализе – это не самоцель, оно по сути дела является вынужденной вспомогательной операцией перед собственно определением тем или иным методом. Поэтому аспект сочетания разделения или концентрирования с методом последующего определения исключительно важен. Во многих случаях обе стадии анализа сильно влияют друг на друга

В общем, сочетания методов разделения и методов определения можно подразделить на две группы. В комбинациях первой группы разделение и определение органически не связаны между собой; здесь нет строгой привязки метода разделения к какому-то определенному методу определения и продукт разделения (концентрат) может быть проанализирован любым подходящим методом. Важно подчеркнуть, что в этом случае определение проводят не в концентрате, а в растворе, полученном после дополнительной подготовки концентрата с целью перевода определяемого

микрокомпонента в форму, пригодную для определения. В сочетаниях такого рода – их еще называют комбинированными методами анализа, по существу, безразлично, каким путем был получен концентрат, концентрирование и определение здесь просто последовательно используемые и более или менее независимые стадии анализа.

В сочетаниях второй группы определение проводят непосредственно в концентрате, как правило, без его дополнительной обработки. Для такого рода сочетаний был предложен термин "гибридные методы анализа". Гибридными называют методы, основанные на тесном сочетании методов разделения (концентрирования) и последующего определения, приводящем к образованию устойчивой, нерасторжимой комбинации, нередко реализуемом в виде единого аналитического прибора. Аналитический цикл в гибридном методе часто проще, чем в комбинированном. Концентрат или продукт разделения в большинстве случаев не надо подвергать дополнительной подготовке и приспособлять к последующему определению. Гибридные методы часто превосходят комбинированные по метрологическим характеристикам и затратам времени, их проще автоматизировать.

Так, например, к гибридным методам анализа относят методы, основанные на сочетании экстракционного концентрирования с определением выделенного компонента непосредственно в экстракте с применением спектрофотометрии (экстракционно-фотометрические методы), спектрофлуориметрии (экстракционно-флуориметрические методы), атомно-абсорбционной (экстракционно-атомно-абсорбционные методы) или атомно-эмиссионной спектрометрии (экстракционно-атомно-эмиссионные методы), а также экстракционно-кинетические методы, когда кинетическое или каталитическое определение также проводят не в водном растворе, а в экстракте. В последние годы широкое распространение получили сорбционно-спектроскопические методы, сочетающие сорбционное концентрирование микрокомпонентов с их определением непосредственно в твердом концентрате с применением рентгенофлуоресцентной

спектроскопии, спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, люминесценции или цветометрии.

Об очень тесном сочетании разделения (концентрирования) и определения можно говорить и в несколько ином смысле, когда операции разделения или концентрирования являются неотъемлемой частью метода определения. Известны примеры объединения этих процессов в одном автоматизированном приборе, как, например, в хроматографе. Разделение компонентов осуществляется здесь с помощью хроматографической колонки, а определение с использованием различных детекторов, задача которых – непрерывное определение. В методе инверсионной вольтамперометрии в одном приборе осуществляется предварительное концентрирование определяемых компонентов на поверхности индикаторного электрода с последующим электрохимическим растворением концентрата и регистрацией величины тока электрорастворения. Число таких методов все время увеличивается. К гибридным методам помимо всех современных хроматографических методов и инверсионной вольтамперометрии, относятся хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез и различные варианты проточно-инжекционного анализа.

Важной особенностью современного развития предварительного концентрирования является все более плотное его сочетание с предыдущими и последующими стадиями анализа, а именно с отбором пробы и ее предварительной подготовкой и, с другой стороны, непосредственно с определением. Такая гибридизация все чаще осуществляется автоматически, в том числе в потоке, в режиме on-line. Для автоматического экстракционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в сточных водах предложена система ПИА, обеспечивающая смешение пробы с реагентами и органическими растворителями, перемешивание и разделение фаз, перевод экстракта в кювету спектрометра. Получают распространение сорбционно-атомно-абсорбционные методы определения элементов, основанные на концентрировании этих элементов на микроколонке с сорбентом, десорбции

и определении в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Эти стадии осуществляются фактически непрерывно, хотя и в режиме "проба за пробой". В подобной комбинации можно использовать и ЭТААС, а также АЭС-ИСП. Проточные сорбционно-спектроскопические методы отличаются высокой производительностью: весь цикл определения, включая операции разделения и концентрирования, длится всего 10 – 200 с. За счет миниатюризации оборудования (система разделения/концентрирования занимает не больше места, чем принтер компьютера) для анализа требуется существенно меньшее количество реагентов, а объем анализируемой пробы уменьшается в 10 – 100 раз по сравнению с концентрированием в статических условиях.

Последние 20 лет интенсивно развиваются сорбционно-ВЭЖХ методы, сочетающие в режиме «on-line» сорбционное концентрирование определяемых веществ с последующим разделением и определением их высокоэффективной жидкостной хроматографией. При этом в циклическом режиме последовательно осуществляют концентрирование и определение, причем концентрат получают в неравновесных условиях и доставляют в детектор в потоке жидкости или газа. Эти методы, как правило, полностью автоматизированы и характеризуются высокой чувствительностью (обычно на 1 – 2 порядка выше, чем те же методы без концентрирования), высокой производительностью, а также воспроизводимостью, обусловленной использованием замкнутых систем и точным дозированием растворов.

Подчеркнем еще раз, что методы определения часто диктуют способы концентрирования, формируют требования к степени концентрирования, как относительного, так и абсолютного, определяют, каким должно быть концентрирование с точки зрения числа концентрируемых компонентов. Как правило, неизбирательный метод определения нуждается в избирательном методе концентрирования; к избирательному методу определения подходит и групповое и избирательное концентрирование.

Заключение

Наиболее эффективных современных методов анализа - метод хроматографии, основы которого разработаны русским ученым М. С. Цветом (1872-1919) еще в 1903 году. Основная задача разнообразных методов хроматографии - разделение сложных смесей. Советские химики Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон разработали основы осадочной хроматографии, Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер - метод тонкослойной хроматографии. Метод ионообменной хроматографии создан в 1944 году в США и применен Э. Расселом и его сотрудниками для разделения продуктов ядерного распада. Английские ученые А. Мартин, Р. Синг, А. Джеймс разработали методы распределительной, газовой и бумажной хроматографии. В нашей стране развитию газовой хроматографии способствовали А. А. Жуховицкого, А. В. Киселева, К. И. Сакодынского, В.Г. Березина, Б. В. Иоффе и др.

Современными достижениями являются кинетические методы анализа, большой вклад в развитие которых внесли К. Б. Яцимирский и его сотрудники. Дальнейшее развитие аналитической химии и ее методов определяется требованиями практики и тенденциями самой науки. Оба фактора действуют в одном направлении: стремление к повышению точности анализа, понижению предела обнаружения, быстрой выполнении, возможности анализа очень малых проб, автоматизации операций, возможности дистанционного проведения анализа без разрушения образца. Полная химическая информация о качественном и количественном составе, получаемая в максимально короткие сроки при минимальном количестве исследуемого объекта, требуется практически во всех отраслях науки, техники и промышленности.

Список использованной литературы

1. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: КолосС, 2011. - 350 с.
2. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2-х т. Т. 2. Физико-химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: КолосС, 2011. - 352 с.
3. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 355 с.
4. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 355 с.
5. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2-х кн. Кн. 1. Химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: КолосС, 2011. - 549 с.
6. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2015. - 551 с.
7. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 551 с.
8. Алов, Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В. Алов. - М.: ИЦ Академия, 2012. - 768 с.
9. Анваер, Б. И. Газовая хроматография неорганических веществ / Б.И. Анваер, Ю.С. Другов. - Л.: Химия, 1976. - 240 с.

10. Валова, (Копылова) В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум / (Копылова) В.Д. Валова. - М.: Дашков и К, 2013. - 200 с.
11. Газовая хроматография: Сборник докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. - М.: Издательство иностранной литературы, 1983. - 480 с.
12. Долгоносов, А. М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии: моногр. / А.М. Долгоносов. - М.: Либроком, 2013. - 256 с.
13. Жебентяев А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа\Учебное пособие.-Витебск: ВГМУ, 2011.-220с.
14. Иванова, М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебное пособие / М.А. Иванова. - М.: ИЦ РИОР, 2013. - 289 с.
15. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. - М.: Высшая школа, 1986. - 360 с.