

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт химии
Кафедра аналитической химии

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
Издательско-полиграфическая ассоциация
высших учебных заведений
2023

УДК 543.054
ББК 24.4
Ш65

Рецензенты:

д-р хим. наук, с. н. с. *В. В. Аняри* (МГУ)
канд. хим. наук, *доцент М. Ю. Скрипкин* (СПбГУ)

Шишов А. Ю. Методы разделения и концентрирования: Учебно-методическое пособие / А. Ю. Шишов, К. С. Вах, А. Е. Зеймаль, А. В. Булатов. — СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2023. — 42 с.

Современный физико-химический анализ в большинстве случаев включает процедуры разделения и концентрирования с целью устранения мешающего влияния сложных матриц проб и повышения чувствительности для достижения требуемых пределов обнаружения, что особенно важно при определении следовых концентраций аналитов. Среди множества методов разделения и концентрирования наиболее эффективными и востребованными остаются методы, основанные на различиях в межфазном распределении разделяемых веществ. Наиболее распространены среди них экстракция, сорбция и многочисленные мембранные и хроматографические методы.

В пособии кратко изложены основные представления о методах разделения и концентрирования, основанных на различиях в распределении веществ между фазами, обсуждаются их возможности и ограничения, представлено описание лабораторных работ.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов бакалавриата Института химии СПбГУ по ООП «Химия» и смежным направлениям.

*Рекомендовано Учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ
Одобрено на заседании кафедры аналитической химии
Института химии СПбГУ*

ISBN 978-5-91155-200-8

© Коллектив авторов, 2023
© Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2023

Содержание

1. Методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между фазами	4
1.1. Жидкостная экстракция.....	6
1.2. Сорбция.....	13
1.3. Хроматографический способ осуществления межфазного распределения веществ.....	21
1.4. Мембранные методы разделения и концентрирования.....	23
2. Лабораторные работы	27
<i>Лабораторная работа № 1</i> Определение коэффициента распределения и степени извлечения фенола в экстракционной системе.....	27
<i>Лабораторная работа № 2</i> Определение полной и динамической обменной емкости катионита КУ-2.....	31
<i>Лабораторная работа № 3</i> Микроэкстракционное выделение поверхностно-активных веществ и их последующее фотометрическое определение	35
<i>Лабораторная работа № 4</i> Идентификация дикарбоновых кислот методом тонкослойной хроматографии.....	38
Общая форма оформления протокола.....	41
Список литературы.....	42

1. Методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между фазами

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

Как правило, современный физико-химический анализ включает процедуры разделения и концентрирования для устранения мешающего влияния других компонентов проб и снижения нижней границы диапазона определяемых концентраций, что особенно важно при определении следовых концентраций аналита.

Среди всего разнообразия методов разделения и концентрирования важнейшее значение для современной аналитической химии имеют методы, основанные на различиях в распределении веществ между двумя фазами. Наиболее простыми по своей сути и технике выполнения являются экстракционные и сорбционные методы. Повысить эффективность разделения удастся при многократном повторении процесса распределения при хроматографическом способе осуществления массопереноса. В этом случае межфазное распределение происходит при перемещении одной фазы относительно другой в условиях, когда одна из фаз постоянно находится в диспергированном состоянии или в виде тонкой пленки. К важнейшим признакам классификации методов относятся агрегатное состояние фаз, между которыми происходит распределение разделяемых веществ, и способ осуществления процесса массопереноса (Таблица 1).

Кроме перечисленных методов разделения и концентрирования в аналитической практике находят применение мембранные методы, которые предполагают массоперенос из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу – мембрану. Мембранные методы позволяют осуществлять процесс анализа в непрерывном режиме и обеспечивают высокую производительности. Классификационными признаками для мембранных методов являются агрегатное состояние фаз и движущая сила процесса массоперенос из одной фазы в другую через мембрану (Таблица 2).

Аналитические возможности перечисленных методов разделения и концентрирования обсуждаются в соответствующих разделах.

Таблица 1. Наиболее распространенные методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в распределении веществ между двумя фазами.

Система фаз	Способ осуществления процесса массопереноса		
	Однократный	Многократный	Хроматографический
Жидкость – жидкость	Жидкостно-жидкостная экстракция	Многоступенчатая экстракция	Жидкостно-жидкостная хроматография
Жидкость – твердое тело	Адсорбция и ионный обмен	Динамическая сорбция	Ионообменная, жидкостно-адсорбционная, гель- и т.п. хроматографии
Жидкость – газ	Газовая экстракция	Барботирование (динамическая газовая экстракция)	Газо-жидкостная и жидкостно-газовая хроматография
Газ – твердое тело	Адсорбция из газовой фазы	Динамическая сорбция	Газо-адсорбционная хроматография

Таблица 2. Классификация мембранных методов разделения.

Система фаз	Движущая сила процесса и обобщенные названия группы методов		
	Градиент химического потенциала (Диффузионные методы)	Градиент электрического потенциала (Электромембранные методы)	Градиент давления (Баромембранные методы)
Жидкость – жидкость – жидкость	Диализ через жидкие мембраны	Электродиализ через жидкие мембраны	–
Жидкость – твердая фаза – жидкость	Диализ, доннановский диализ	Электродиализ, электроосмос	Микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, пьезодиализ
Жидкость – твердая фаза – газ	Испарение через мембрану	–	–
Газ – твердая фаза – жидкость	Газодиффузионное разделение	–	Микрофильтрация, ультрафильтрация

1.1. Жидкостная экстракция

Понятие «жидкостная экстракция» включает два различных по смыслу метода: жидкостно-жидкостную экстракцию (1), основанную на различиях в распределении веществ между двумя жидкими фазами и жидкостную экстракцию из твердофазных проб (2).

Жидкостно-жидкостная экстракция – это метод разделения и концентрирования, который основан на различиях в распределении веществ между двумя жидкими фазами, как правило, водной и органической (именно последний случай и будет рассматриваться далее).

В классическом варианте метода водную фазу, содержащую интересующий компонент (аналит), встряхивают с органической фазой в делительной воронке, а после разделения фаз отбирают экстракт (как правило, органическую фазу) для последующего выполнения анализа.

В этом методе аналит (А) распределяется между водной (aq) и органической (org) фазами, при этом в процессе экстракции устанавливается межфазное равновесие:

$$A_{aq} \rightleftharpoons A_{org} \quad (1)$$

Изменение энергии Гиббса (ΔG) для химической реакции в гетерогенной системе (1) описывается следующим уравнением изотермы-изобары:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(A)_{org}}{a(A)_{aq}},$$

где ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса (стандартное сродство при заданных значениях температуры и давления);

R – газовая постоянная (8,314 Дж К⁻¹ моль⁻¹);

T – абсолютная температура в градусах Кельвина;

(A)_{org} и (A)_{aq} – активности компонента в органической (экстракт) и водной фазах.

Поскольку в условиях термодинамического равновесия (при T, p = const) $\Delta G = 0$, получаем следующее выражение:

$$\frac{a(A)_{org}}{a(A)_{aq}} = e^{-\Delta G^0/RT} = K_D^0$$

Таким образом, при постоянных значениях температуры и давления отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в водной и органической фазах – величина постоянная (закон распределения Нернста). Величину (K_D^0) называют константой распределения. Для достаточно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности растворенного вещества в сосуществующих жидких фазах принимают значения равные единице при концентрациях аналита близких к нулю (несимметричный способ нормировки коэффициента активности компонента), используют константу распределения, записанную следующим образом:

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

В квадратных скобках указаны равновесные концентрации аналита в органической (экстракт) и водной фазах.

Экстрагируемое вещество может находиться в растворе в разных формах. Например, органическая кислота может диссоциировать в водной фазе, а в органическую фазу переходит только ее молекулярная форма, не несущая на себе заряда:



В этом случае практический интерес представляет коэффициент распределения (D), который равен отношению суммарных (аналитических) концентраций всех форм кислоты в двух фазах:

$$D = \frac{C(HA)_{org}}{C(HA)_{aq}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}}$$

Максимальное значение коэффициента распределения будет достигнуто, если экстрагируемая кислота будет присутствовать в водной фазе только в протонированной форме.

Также в аналитической практике для оценки эффективности процессов разделения и концентрирования используются понятия коэффициент концентрирования (англ., enrichment factor, EF) и степень извлечения (англ. extraction recovery, R, %).

В экстракционных методах коэффициент концентрирования выражается следующим образом:

$$K = \frac{C(A)_{org}}{C(A)_0}$$

где $C(A)_{org}$ – аналитическая концентрация аналита в органической фазе после установления равновесия в экстракционной системе; $C(A)_0$ – исходная (общая) концентрация аналита в водной фазе (в пробе) до проведения экстракции.

Степень извлечения выражается следующим образом:

$$R = \frac{C(A)_{ex} V_{ex}}{C(A)_0 V_{aq}} \cdot 100,$$

где $C(A)_{ex}$ – концентрация аналита в экстракте после установления равновесия в экстракционной системе; $C(A)_0$ – исходная концентрация аналита в водной фазе (в пробе) до проведения экстракции; V_{ex} – объем экстракта; V_{aq} – объем водной фазы.

Неполярные органические соединения (полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические соединения и т.п.), как правило, имеют высокие значения коэффициентов распределения. Однако органические соединения, способные образовывать водородные связи с водой, частично растворимые в ней или способные к ионизации могут иметь низкие коэффициенты распределения или их коэффициенты распределения зависят

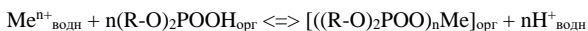
от pH водной фазы. Например, значения коэффициентов распределения органических кислот будут снижаться при увеличении pH водной фазы вследствие их диссоциации. В этом случае следует создавать кислую среду водного раствора с целью перевода органических кислот в молекулярные формы. Также для повышения эффективности экстракции вводят электролиты – «высаливающие агенты» (например, сульфат или хлорид натрия), ионы которых гидратируются и снижают растворимость целевых аналитов в водной фазе («эффект высаливания»). При введении электролитов следует обращать внимание на потенциально возможное образование осадка с компонентами матрицы пробы. Кроме того, сама матрица пробы (например, кровь, моча или сточные воды) может содержать примеси, снижающие значения коэффициентов распределения по сравнению с наблюдаемыми в водной фазе. Например, антибиотики тетрациклинового ряда образуют в биологических жидкостях устойчивые водорастворимые комплексы с ионами кальция, коэффициенты распределения которых существенно ниже, чем для тетрациклинов. В этом случае следует обеспечить устранение мешающего влияния ионов кальция, например, путем их маскирования хелатообразующим лигандом трилоном Б.

Жидкостно-жидкостные экстракционные системы в зависимости от механизма межфазных переходов выделяемых веществ можно разделить на две группы: на экстракцию по механизму физического распределения и реакцию экстракцию.

В первом случае выделяемое вещество переходит в извлекающую фазу в той же химической форме, в которой оно находится в отдающей фазе. При этом движущей силой процесса являются различия энергий сольватации и гидратации молекул разделяемых веществ. Если энергия сольватации больше, чем энергия гидратации, вещество будет эффективно экстрагироваться в органическую фазу. По этому механизму в органические растворители хорошо экстрагируются неполярные и малополярные органические молекулы. При экстракции по механизму физического распределения возможны следующие взаимодействия между молекулами экстрагента и извлекаемыми веществами: взаимодействия Ван-дер-Ваальса (*неспецифические*); образование водородных связей (*специфические*) и ионные взаимодействия (*специфические*). В качестве экстрагентов для выделения веществ по механизму физического распределения чаще всего применяются нейтральные органические растворители (гексан, хлороформ, тетрахлорид углерода и др). Извлечение неполярных органических веществ по механизму физического распределения происходит не селективно, так как для большинства из них энергии сольватации различаются несущественно и всегда больше энергии их гидратации. Поэтому экстракция по этому механизму чаще всего применяется для группового выделения и

концентрирования примесей органических веществ (например, нефтепродуктов, хлорорганических пестицидов и др.) из различных водных сред.

Для экстракционного выделения неорганических веществ наибольшие возможности открывает реакционная экстракция – процесс, протекающий как гетерогенная химическая реакция. Например, ди-2-этилгексилортофосфорная кислота может селективно извлекать катионные формы элементов в органическую фазу по механизму ионного обмена:



В процессах реакционной экстракции существует целый ряд принципов их внутрigrупповой классификации. Чаще всего за основу классификации принимается тип экстрагента: нейтральный, кислотный, основной. Но подобная классификация слишком неопределенна, так как многие экстрагенты изменяют свои свойства в зависимости от состава водного раствора, например, хелатообразующие экстрагенты, имеющие одновременно кислотные и основные группы. В качестве более информативного варианта предлагается классификация экстрагентов одновременно по двум критериям: по природе донорных атомов, ответственных за образование химической связи с экстрагируемым веществом, и по структурному подобию молекул экстрагентов.

По первому признаку выделяются три основных класса экстрагентов: кислород-, азот- и серосодержащие. К кислородсодержащим экстрагентам относят простые и сложные эфиры, спирты и карбоновые кислоты. Первичные, вторичные и третичные амины применяют в качестве азотсодержащих экстрагентов. Серосодержащие экстрагенты представлены тиоэфирами.

По критерию структурного подобия молекул выделяются хелатообразующие и макроциклические (краун-эфиры) экстрагенты.

Кроме того, в последние годы в качестве самостоятельного класса экстрагентов привлекли внимание ионные жидкости, глубокие эвтектические растворители и супрамолекулярные системы.

При реакционной экстракции ионов металлов предпочтение отдается хелатообразующим экстрагентам. Как правило, для такой экстракции используют раствор хелатообразующего реагента в органическом растворителе (например, растворы диэтилдитиокарбамата натрия или 8-оксихинолин в хлороформе). Они образуют с выделяемыми аналитами окрашенные или люминесцирующие комплексные соединения. Это позволяет совмещать операции экстракционного выделения веществ и их последующего определения спектральными методами непосредственно в фазе экстракта (например, экстракционно-фотометрический анализ).

Независимо от механизма экстракции к экстракционным системам предъявляют ряд общих требований:

- органическая фаза должна обеспечивать эффективное и желательно селективное извлечение целевых аналитов;
- органическая фаза должна обладать минимальной растворимостью в водной фазе;
- органическая фаза должна обладать низкой летучестью;
- плотность органической фазы должна существенно отличаться от водной фазы, чтобы быстро происходил процесс разделения фаз;
- органическая фаза, по возможности, должна быть малотоксичной.

Несмотря на ряд преимуществ, таких как простота операций, доступность, высокая эффективность и зачастую селективность, метод жидкостно-жидкостной экстракции имеет ряд существенных ограничений. Одним из недостатков метода является необходимость использования больших объемов экстрагентов, из которых дальнейшему анализу может быть подвержена малая доля (несколько мкл из десятков мл растворителей), и, как следствие, необходимость утилизации больших объемов токсических органических растворителей (CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и др.), применяемых в качестве экстрагентов. Для решения этих проблем разработаны методы *жидкостной микроэкстракции*.

Жидкостная микроэкстракция отличается от традиционной малыми объемами экстрагента (обычно 0,5-100 мкл) и высокой скоростью установления межфазного равновесия. Жидкостная микроэкстракция позволяет существенно сократить расход экстрагентов и образующихся отходов. На сегодняшний день предложен арсенал микроэкстракционных методов, различающихся по способу осуществления экстракционного процесса.

Капельная микроэкстракция осуществляется при погружении в пробу с помощью микрошприца капли экстрагента (обычно 1-3 мкл, рисунок 1), которая после проведения извлечения отбирается обратно для последующего анализа, чаще всего хроматографического. Объем пробы превосходит объем экстрагента на 3-4 порядка, что позволяет добиться высоких значений коэффициентов концентрирования, если коэффициенты распределения достаточно высоки (наблюдается для гидрофобных аналитов).

В капельной микроэкстракции привлекательной является возможность прямого ввода экстракта в аналитический прибор (например, в испаритель газового хроматографа). Недостатками метода являются нестабильность капли при перемешивании или наличии взвешенных частиц в водной фазе, а также замедленный массоперенос.

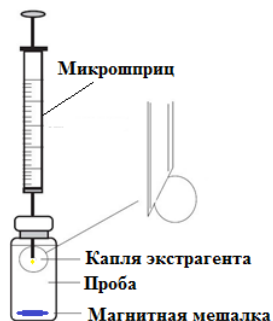


Рисунок 1 – Схема осуществления капельной микроэкстракции.

Экспрессным методом является *дисперсионная жидкостная микроэкстракция*, которая предполагает диспергирование экстрагента в пробе с образованием тонкодисперсной эмульсии, в которой быстро (не более 1 мин) устанавливается межфазное равновесие за счет резкого увеличения площади контакта фаз. Смесь неполярного экстрагента и растворителя-диспергатора, неограниченно смешивающегося с ним и пробой, быстро вводят в анализируемый раствор, в результате чего фаза экстрагента равномерно распределяется в нем в виде тонкодисперсной эмульсии (рисунок 2). Иногда проводят обработку экстракционной смеси в ультразвуковом поле для дальнейшего эмульгирования. Разделение фаз достигается центрифугированием и органическую фазу отбирают для проведения анализа. Для упрощения отделения фазы иногда используют ее кристаллизацию (при условии подходящей температуры замерзания).

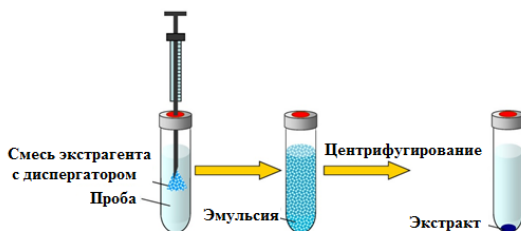


Рисунок 2 – Схема осуществления дисперсионной жидкостной микроэкстракции.

К настоящему времени большое распространение получил метод *мицеллярной микроэкстракции*, который основан на разделении гомогенного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) при определенных условиях на две изотропные фазы: одна из них – супрамолекулярная, обогащенная ПАВ фаза; другая – водная фаза, которая содержит

остаточные количества ПАВ (рисунок 3). В процессе микроэкстракции аналиты извлекаются в супрамолекулярную фазу.



Рисунок 3 – Схема осуществления мицеллярной микроэкстракции.

Для выделения аналитов применяют ПАВ различной природы. Чаще всего для мицеллярной экстракции используют неионогенные ПАВ. Неионогенные ПАВ мало диссоциируют и растворяются в воде за счет образования водородных связей. Растворы неионогенных ПАВ разделяются на две фазы при их нагревании до критической температуры – точки помутнения. В некоторых случаях для улучшения фазового разделения вводят электролиты. Мицеллярная микроэкстракция обеспечивает относительно высокие степени извлечения (> 90 %) полярных и слабополярных аналитов.

Жидкостная экстракция (извлечение или экстрагирование) предполагает массоперенос веществ из твердофазной пробы в жидкую фазу (экстрагент). Как правило, для ускорения процесса массопереноса пробу измельчают, а смесь с экстрагентом перемешивают, нагревают или создают условия для смещения равновесия экстракционного процесса (например, проводят экстрагирование основных аналитов в подкисленную жидкую фазу). Кроме того, повысить эффективность извлечения можно с помощью ультразвукового поля. В среде распространения звуковых волн наблюдается чередование зон сжатия и разрежения, при этом в колебательное движение вовлекаются и экстрагент, и частицы пробы. Также появляются сильные турбулентные течения, которые способствуют растворению и извлечению веществ.

1.2. Сорбция

Сорбция – процесс поглощения веществ твердыми или жидкими поглотителями на твердом носителе (сорбентами). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия вещества с сорбентами. Если речь идет о поглощении

всем объемом сорбента, процесс называют *абсорбцией*; поглощение поверхностью называют *адсорбцией*. Различают физическую адсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества.

Физическая адсорбция вызвана действием Ван-дер-Ваальсовых сил между молекулами выделяемого вещества (сорбата) и атомами на поверхности сорбента. Физическая адсорбция – наиболее эффективный метод разделения и концентрирования неионогенных, т.е. не способных к диссоциации, веществ, прежде всего органических. Адсорбент и жидкая фаза при осуществлении процесса адсорбционного разделения должны различаться по своей полярности, только в этом случае можно ожидать значимых различий в адсорбции молекул растворенных веществ и молекул растворителя.

В качестве адсорбентов применяются пористые твердые вещества с большой удельной поверхностью, обычно относимой к единице массы вещества. Удельная поверхность сорбента рассчитывается как:

$$S_{уд} = \frac{4V_{пор}}{d_{пор}},$$

где $V_{пор}$ – удельный объем пор, $d_{пор}$ – средний диаметр пор.

Свойства адсорбентов определяются природой материала, и пористой внутренней структурой. Адсорбенты имеют различные по диаметру поры, которые условно могут быть разделены на макропоры (>50 нм), мезопоры (2-50 нм), микропоры (<2 нм). Характер процесса адсорбции определяется размером пор. В таблице 3 представлены характеристики некоторых типичных адсорбентов.

Различают нормально-фазовый (неполярная жидкая фаза – полярный адсорбент) и обращенно-фазовый (полярная жидкая фаза – неполярный адсорбент) варианты адсорбции. В случае воды и других полярных жидкостей реализуется обращенно-фазовый вариант. Для эффективной адсорбции растворенных веществ применяются неполярные гидрофобные адсорбенты, такие как алкилсиликагели (силикагели с химически привитыми алкильными группами), активированные угли и другие углеродные сорбенты, а также неполярные полимерные сорбенты (сополимеры стирола или этилстирола и дивинилбензола). Сродство к сорбенту в решающей степени зависит от двух факторов: полярности адсорбируемых веществ и их молярной массы. Чем менее полярно вещество, тем сильнее его молекулы адсорбируются из полярной жидкости на неполярном адсорбенте. Для органических веществ с одинаковым числом атомов углерода сродство возрастает в ряду: спирт < кетон

< сложный эфир < простой эфир < арен < алкин < алкен < алкан. В гомологических же рядах органических соединений способность к сорбции увеличивается пропорционально молярной массе соединения.

Таблица 3. Свойства типичных адсорбентов.

Адсорбенты	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Полярность адсорбента
Активные угли	1000	неполярный
Графитовые термические сажи	10 - 100	неполярный
Силикагели (SiO ₂) _n (H ₂ O) _m <i>Химически модифицированные</i> (алкилсиликагели): привиты алкильные группы, например, C18	30 - 2000	полярный
Цеоциты (алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов)	750 - 1200	полярный
Оксид алюминия	100 - 300	полярный
Синтетические полимерные адсорбенты:	20 - 800	
1. Порапак Q (сополимер этилстирола и дивинилбензола)	600 - 650	неполярный
2. Порапак S (полимер винилпиридина)	500 - 550	полярный
Ферромагнитные наночастицы (Fe ₃ O ₄ , размер частиц 10 нм), в т.ч. модифицированные	50 - 100	полярный/неполярный

Сорбция может сопровождаться возникновением химической связи между сорбируемым соединением и функциональными группами на поверхности сорбента. Такой процесс (*хемосорбция*) осуществляется на сорбентах с ионогенными (иониты) и хелатообразующими группами.

Ионный обмен – обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между раствором и твердой фазой, называемой ионитом. В зависимости от знака заряда обмениваемых ионов иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Сродство ионита к тому или иному иону тем больше, чем больше его заряд и меньше радиус гидратированного иона в растворе. Например, для однозарядных катионов сродство к катионитам увеличивается в ряду: H⁺ ≈ Li⁺ < Na⁺ < NH₄⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Ag⁺ < Cs⁺. Все двухзарядные ионы, как правило, имеют большее сродство к иониту, чем однозарядные, трехзарядные – большее, чем двухзарядные, и т.д. Аналогично сродство однозарядных анионов к анионитам возрастает в ряду: OH⁻ < F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻.

Иониты подразделяют на органические и неорганические, природные и синтетические. Наибольшее распространение в аналитической химии находят органические синтетические иониты, которые представляют собой полимерную матрицу на

основе сополимера стирола и дивинилбензола, к которой привиты ионогенные группы. При этом ионогенная группа состоит из фиксированного иона, ковалентно связанного с матрицей, и подвижного противоиона, способного к обмену на ионы, находящиеся в растворе. Соответственно катиониты содержат кислотные ионогенные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и т.п.), а аниониты – основные группы ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). Природа противоиона, компенсирующего заряд фиксированного иона, является характеристикой “формы” ионита: катионит в H^+ или Na^+ - форме, анионит в OH^- или Cl^- - форме (рисунок 4).

В зависимости от природы ионогенных групп различают сильнокислотные ($-\text{SO}_3\text{H}$), среднекислотные ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), слабокислотные ($-\text{COOH}$) катиониты и сильноосновные ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), среднеосновные ($\equiv\text{N}$) и слабоосновные ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$) аниониты. Примером сильнокислотного катионита может служить наиболее распространенный отечественный катионит КУ-2, содержащий сильнокислотные ионогенные группы $-\text{SO}_3\text{H}$:

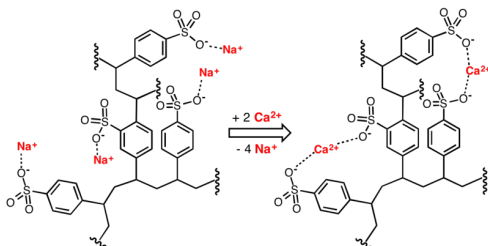


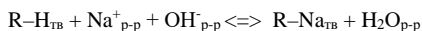
Рисунок 4 – Механизм ионного обмена на катионообменной смоле.

Гетерогенную реакцию ионного обмена, например, ионов водорода на ионы натрия можно записать в виде:



Важнейшая характеристика любого ионита – полная обменная емкость (ПОЕ), которая равна количеству ионов, выраженному в моль-эквивалентах к единице массы ионита и соответственно количеству вещества противоионов (моль-эквивалентов), поглощаемых ионитом в пересчете на единицу его массы.

Метод определения ПОЕ сильнокислотного катионита заключается в следующем. Навеску сухого катионита в H^+ -форме помещают в сухую коническую колбу и добавляют аликвоту стандартного раствора NaOH (например, 0,10 моль/л). Колбу плотно закрывают пробкой и периодически перемешивают в течение 2 ч. При этом происходят эквивалентный обмен между ионами натрия в растворе и ионами водорода в фазе катионита и реакция нейтрализации в растворе:



Затем рабочий раствор из колбы сливают в сухой стакан, отбирают аликвоту и оттитровывают оставшуюся в растворе щелочь стандартным раствором HCl (например, 0,10 моль/л) в присутствии индикатора фенолфталеина. Величину ПОЕ (ммоль-экв/г) рассчитывают по формуле:

$$\text{ПОЕ} = [C_{\text{NaOH}} \cdot V_1 - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \cdot (V_1/ V_2)]/m_{\text{кат}},$$

где C_{NaOH} – концентрация стандартного раствора NaOH (моль/л); V_1 – объем рабочего раствора NaOH (мл); C_{HCl} – концентрация стандартного раствора HCl (моль/л); V_{HCl} – объем раствора HCl, пошедшего на титрование аликвоты рабочего раствора после его взаимодействия с катионитом (мл); V_2 – объем аликвоты рабочего раствора, взятой для титрования (мл); $m_{\text{кат}}$ – масса навески катионита (г).

При проведении сорбционных процессов в динамических условиях, т. е. при пропускании потока жидкой фазы через колонку с ионитом, сорбируемые ионы появляются на выходе из колонки задолго до исчерпания ПОЕ сорбента, так как сорбционное равновесие устанавливается не мгновенно. Характер изменения концентрации (C) компонента, поглощаемого ионитом, на выходе из сорбционной колонки в зависимости от объема пропущенной пробы ($V_{\text{пробы}}$) при фиксированной скорости потока отражает типичная S-образная кривая, называемая выходной кривой (рисунок 5).

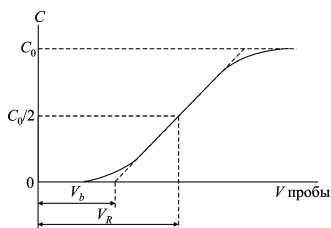


Рисунок 5 – Вид типичной выходной кривой.

В первых порциях фильтрата на выходе из сорбционной колонки концентрация поглощаемого компонента будет близка к нулю, а затем начнет плавно увеличиваться до значения, равного его концентрации в исходной пробе C_0 . Соответствующий объем V_b называется объемом до проскока в котором концентрация становится равной 0,5% от исходной. Объем пробы, который отвечает концентрации $C_0/2$, является объемом удерживания V_R соответствующего компонента.

В качестве характеристики ионитов, функционирующих в динамических условиях, вводится динамическая обменная емкость (ДОЕ). Она определяется как число молей эквивалентов (выраженное в эквивалентах количество вещества) поглощенного ионитом

вещества из объема раствора, прошедшего через колонку с иононитом, до появления этого вещества на выходе из колонки:

$$\text{ДОЕ} = (C_0 V_b) / m_n ,$$

где ДОЕ – динамическая обменная емкость (ммоль-экв/г); C_0 – концентрация сорбируемого компонента в растворе на входе в ионообменную колонку (моль/л); m_n – масса ионита, находящегося в колонке (г); V_b – объем до проскока, равный объему раствора с концентрацией C_0 , пропущенному через слой ионита с фиксированными геометрическими размерами (высотой и диаметром) и заданной массой (m_n) до достижения в фильтрате остаточной концентрации сорбируемого компонента, условно принимаемой за начало проскока (мл).

ДОЕ является сложной функцией многих переменных: скорости пропускания раствора через колонку, концентрации сорбируемого иона в растворе, размеров частиц сорбента и геометрических параметров слоя сорбента (диаметра и высоты). ДОЕ всегда меньше ПОЕ, они будут равны при бесконечно малой скорости потока раствора. Чем лучше кинетические характеристики ионита, тем ближе ДОЕ к ПОЕ, т.е. тем эффективнее он функционирует при осуществлении сорбции в динамических условиях.

На основании выходной кривой может быть вычислена и ПОЕ:

$$\text{ПОЕ} = (C_0 V_R) / m_n ,$$

где V_R – объем удерживания компонента (мл).

Если перевести катионит в H^+ -форму, то при последующем пропускании через колонку нейтрального водного раствора солей металлов все катионы, содержащиеся в растворе, будут обмениваться на ионы водорода ионита и удерживаться в ионообменной колонке. Затем связанные катионитом ионы можно элюировать раствором сильной минеральной кислоты, снова переводя колонку в H^+ -форму. На этом принципе основано ионообменное концентрирование катионных примесей из водных растворов. Концентрация раствора кислоты для элюирования зависит от природы (ионного радиуса) выделяемых ионов. Чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем прочнее сорбция и большая концентрация кислоты требуется для элюирования. Аналогично может проводиться концентрирование анионных примесей и очистка от них водных растворов при пропускании последних через колонку с сильноосновным анионитом, находящимся в OH^- -форме. Пропуская воду через смесь катионита и анионита в H^+ - и OH^- -формах соответственно, обеспечивают глубокую очистку воды от ионных примесей, т.е. получают так называемую деионизованную воду с минимальным содержанием ионных примесей.

Сорбция ионов металлов из водных растворов может происходить и за счет комплексообразования. **Комплексообразующие сорбенты** (комплекситы) представляют

собой полимерные органические соединения с хелатообразующими функциональными группами, содержащими электронодонорные атомы N, S и O в различных сочетаниях, с которыми взаимодействуют ионы *d*-элементов, присутствующие в водном растворе. Вследствие этого становится возможным селективное сорбционное извлечение и концентрирование из водных растворов ионов переходных металлов на фоне высоких концентраций щелочных и щелочноземельных металлов. Это особенно важно при анализе природных и особенно морских вод. Комплекситы могут быть синтезированы в виде гранул (гранулированные) и волокон (волокнистые). Волокнистая структура в отличие от сферических гранул позволяет минимизировать диаметр волокна с одновременным улучшением гидродинамической проницаемости слоя сорбента. Благодаря этому через колонку с волокнистым сорбентом можно пропускать подвижную жидкую фазу с гораздо большей объемной скоростью без проскока выделяемых веществ по сравнению с колонками того же диаметра, заполненными гранулированными сорбентами.

В силу многообразия различных факторов, влияющих на селективность комплекситов к определенным элементам, в выборе сорбентов для решения практических задач в настоящее время преобладает в основном эмпирический подход. Сорбированные на комплексатах ионные формы переходных металлов, как правило, можно десорбировать только достаточно концентрированными растворами минеральных кислот.

К сорбционным методам относят и *твердофазную экстракцию* (англ., solid phase extraction, SPE, ТФЭ) с использованием модифицированных силикагелей. Традиционный метод твердофазной экстракции основан на использовании гранулированных сорбционных материалов, которыми заполнены картриджи, колонки или шприцы. Когда пробу пропускают через картридж, аналиты сорбируются, затем их элюируют органическим растворителем (элюентом). Процедура может также включать стадии предварительной промывки сорбента (кондиционирование) и дополнительного элюирования примесных компонентов пробы (рисунок 6).

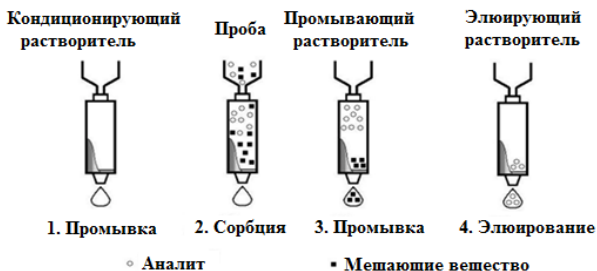


Рисунок 6 – Схема выполнения твердофазной экстракции.

Наиболее активно развивающимся методом нетрадиционной ТФЭ является на сегодняшний день твердофазная микроэкстракция (анг., solid phase microextraction, SPME, ТФМЭ). Этот метод был предложен, чтобы уйти от основных недостатков “классической” ТФЭ, к которым можно отнести сложности автоматизации и инструментального оформления метода; зависящий от используемых растворителей и кислотности среды “химизм” процесса сорбции; требуемые в ряде случаев несколько стадий сорбции, и, как следствие, длительность анализа. Твердофазная микроэкстракция включает в себя лишь две основные стадии: 1) адсорбцию аналита на поверхности сорбента; 2) десорбцию аналита при повышении температуры. Прежде всего, метод позволяет избавиться от необходимости использования органических растворителей и существенно сократить продолжительность анализа. В большинстве случаев устройство для ТФМЭ включает в себя твердую нить (стержень микрошприца) из сплавленного силикагеля, на который нанесена сорбирующая фаза (полидиметилсилоксановая пленка), что позволяет непосредственно вводить сорбирующую фазу в образец или помещать ее в газовую фазу над образцом (рисунок 7).

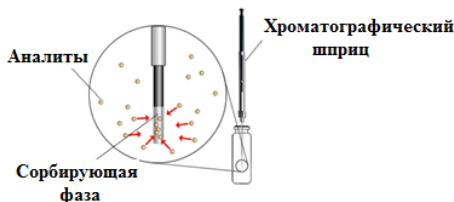


Рисунок 7 – Схема выполнения твердофазной микроэкстракции.

Дисперсионная твердофазная микроэкстракция основана на добавлении сорбента к анализируемому раствору, интенсивном перемешивании смеси, последующем отделении сорбента при помощи центрифугирования и элюирования. Метод нашел применение как для удаления мешающих компонентов различных проб (пищевые продукты, биологические жидкости и др.), так и для высокоэффективного предконцентрирования целевых аналитов.

Магнитная дисперсионная твердофазная микроэкстракция является модификацией метода дисперсионной твердофазной микроэкстракции, в котором применяются материалы, обладающие магнитными свойствами. Это позволяет избежать стадии центрифугирования и выделять сорбент из объема пробы с помощью внешнего магнитного поля (рисунок 8).

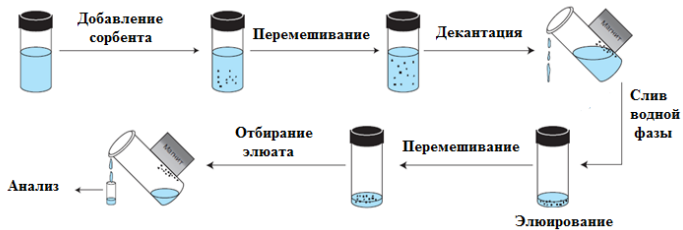


Рисунок 8 – Схема магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции.

В магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции тип магнитного сорбента играет решающую роль для эффективного извлечения аналитов. Магнетит (Fe_3O_4) – самый распространенный магнитный материал для реализации метода магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции. Магнитные наночастицы Fe_3O_4 обладают небольшими размерами и большой удельной площадью поверхности, что обеспечивает высокую степень извлечения и относительно малое время сорбции. Тем не менее, магнитные наночастицы на основе Fe_3O_4 обладают низкой стабильностью и склонностью к агрегированию, в результате чего могут ухудшаться их магнитные свойства и адсорбирующая способность. Чтобы преодолеть эти ограничения, обычно применяется модифицирование поверхности частиц. Их покрывают углерод содержащими веществами (нанотрубки, графен), прививают группы C18, покрывают ионными жидкостями и поверхностно активными веществами.

1.3. Хроматографический способ осуществления межфазного распределения веществ

С помощью экстракционных и сорбционных методов достаточно полно могут быть разделены только те вещества, которые различаются по своим коэффициентам распределения в выбранной системе фаз на несколько порядков. Однако найти достаточно селективную систему фаз, особенно для разделения близких по своим свойствам веществ, удается далеко не всегда. Поэтому с целью более эффективного разделения и выделения веществ прибегают к многократному повторению актов межфазного распределения. В качестве примера этой разновидности методов разделения можно привести многократную экстракцию выделяемых веществ свежими порциями экстрагента. Но в этом случае увеличение числа актов межфазного распределения веществ и соответственно степени

разделения веществ связано с почти прямо пропорциональным ростом суммарной продолжительности стадии разделения.

Увеличение числа актов межфазного распределения веществ до нескольких сотен, тысяч и даже миллионов за несколько минут и резкое повышение эффективности разделения становятся возможными при хроматографическом способе осуществления межфазного распределения. В этом случае межфазное распределение происходит при перемещении одной фазы относительно другой в условиях, когда одна из фаз постоянно находится в диспергированном состоянии или в виде тонкой пленки. Число актов межфазного распределения в хроматографии характеризуется числом эквивалентных теоретических тарелок. Протяженность массообменного слоя, в пределах которого устанавливается межфазное равновесие при осуществлении хроматографического процесса, соответствует высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и служит показателем эффективности хроматографического процесса. Чем меньше значение ВЭТТ, тем большее число эквивалентных теоретических тарелок отвечает одной и той же длине массообменного слоя и тем выше эффективность хроматографического процесса.

Хроматографии присуще большое число разнообразных вариантов, отличающихся друг от друга рядом характерных признаков. Основными классификационными признаками хроматографических методов разделения являются: *геометрическая форма массообменного пространства*, в котором осуществляется хроматографический процесс, *способ элюирования разделяемых веществ* из стационарной (неподвижной) фазы, *агрегатное состояние фаз*, участвующих в хроматографическом процессе, и *механизм удерживания* разделяемых веществ в стационарной фазе.

В зависимости от геометрической формы пространства различают так называемую плоскостную хроматографию, в которой массообменный слой имеет плоскую форму (тонкослойная и бумажная хроматография), и более распространенную колоночную хроматографию, в которой хроматографический процесс осуществляется в хроматографической колонке – трубке, заполненной мелкодисперсной удерживающей фазой.

По способу элюирования разделяемых веществ различают элюентную, фронтальную и вытеснительную хроматографию. Наиболее распространенным способом является элюентный вариант, при котором в колонку сначала вводится проба, содержащая смесь разделяемых веществ, например А и В (рисунок 9). После ввода (нанесения) смеси разделяемых веществ через колонку пропускается поток подвижной фазы – элюента. При этом зона компонента, который имеет больший коэффициент распределения, перемещается (элюируется) с потоком подвижной фазы (элюента) по хроматографической колонке

медленнее, чем зона компонента с меньшим коэффициентом распределения. На рисунке 9 приведена схема элюентного варианта хроматографического разделения компонентов А и В, когда $K_D(A) > K_D(B)$ и соответственно компонент А элюируется медленнее, чем компонент В.

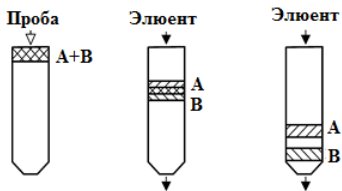


Рисунок 9 – Схема элюентного варианта хроматографического разделения.

Зависимость концентрации компонентов в элюате (С) на выходе из хроматографической колонки от объема элюента, пропущенного через колонку (V), называется хроматограммой. Типичная хроматограмма, соответствующая схеме элюентного варианта хроматографического разделения (веществ А и В), приведена на рисунке 10.

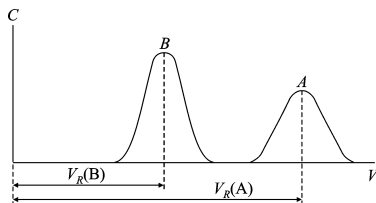


Рисунок 10 – Вид хроматограммы при элюентном хроматографическом разделении.

Объем элюента, соответствующий на хроматограмме максимальной концентрации компонента, называется объемом удерживания данного компонента (V_R). Как следует из теории хроматографии, V_R и K_D связаны между собой следующим соотношением:

$$V_R = V_m + V_s K_D,$$

где V_m и V_s – объемы подвижной и стационарной фаз в хроматографической колонке. Как следует из этого уравнения, объем удерживания компонента V_R зависит в первую очередь от его коэффициента межфазного распределения K_D . Чем сильнее отличаются коэффициенты распределения двух компонентов разделяемой смеси веществ, тем в большей степени различаются их объемы удерживания компонентов и тем лучше хроматографическое разделение.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают жидкостную (подвижная фаза – жидкость) и газовую хроматографию (подвижная фаза – газ). Газовая хроматография подразделяется на газожидкостную, если неподвижной фазой является жидкость, и газоадсорбционную, если неподвижная фаза – твердое тело. Жидкостная хроматография, в свою очередь, подразделяется на жидкостно-жидкостную (стационарная фаза – жидкость) и жидкостно-твердофазную (стационарная фаза – твердое тело – сорбент). При этом в системе жидкая-твердая фаза возможны самые различные механизмы взаимодействия разделяемых веществ со стационарной твердой фазой, которые являются дополнительными классификационными признаками хроматографических методов: адсорбционная, аффинная, ионообменная, лигандообменная и эксклюзионная хроматография. В последние годы появился еще один вариант жидкостной хроматографии – жидкостно-газовая, в которой в качестве стационарной выступает газовая фаза, находящаяся в микропорах не смачиваемого жидкостью твердого носителя.

Безусловно, возможности современной хроматографии не ограничиваются ее применением в качестве метода разделения и концентрирования. Другие аспекты ее применения в химическом анализе более подробно рассмотрены в методических указаниях «Гибридные методы анализа».

1.4. Мембранные методы разделения и концентрирования

Среди множества мембранных методов преимущественно в химическом анализе применение находят *диффузионные методы*. Общая схема процесса диффузионного переноса веществ через мембрану представлена на рисунке 11. **Движущей силой массопереноса является градиент химического потенциала, который является функцией разности концентраций переносимого вещества (аналита) в отдающей и принимающей фазах и соответственно в фазе мембраны.** Массоперенос вещества из пробы в принимающий раствор будет проходить до тех пор, пока его концентрации в двух жидких фазах не станут одинаковыми. Сместить равновесие в сторону принимающей фазы можно путем изменения формы существования аналита и применения дополнительной движущей силы (нагревание, перемешивание). Например, эффективность массопереноса органической кислоты можно повысить за счет ионизации вещества в щелочном принимающем растворе.

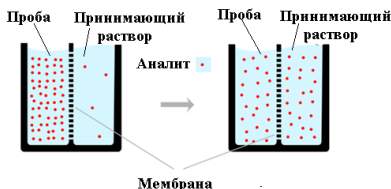


Рисунок 11 – Схема диффузионного переноса веществ через мембрану.

В системе жидкость–твёрдая фаза–жидкость реализуется процесс *диализа* – селективного переноса ионов и (или) молекул через, так называемые *полупроницаемые мембраны*. Полупроницаемая мембрана разделяет две жидкие фазы (отдающую и принимающую фазы) и обеспечивает массоперенос вещества через неё благодаря диффузии. Как правило, мембрана размещается между отдающей и принимающей жидкими фазами. Типичными материалами для мембран этого типа являются целлофан, целлюлоза, полиамид.

Величины потока i -го вещества через мембрану выражается следующим образом:

$$I_i = D_i \cdot \frac{S}{l} [(c_i^+)_{M} - (c_i^-)_{M}],$$

где D_i – коэффициент диффузии i -ого вещества в фазе мембраны, S и l – площадь и толщина мембраны, $(c_i^+)_{M}$ и $(c_i^-)_{M}$ – концентрации i -ого вещества в фазе мембраны со стороны отдающей (проба) и принимающей фаз соответственно.

Из представленного выражения следует, что для эффективного диализа следует использовать тонкие мембраны с большой площадью поверхности и обеспечивать градиент химического потенциала. Как правило, используют мембраны с толщиной 20-50 μm .

На практике диализные системы находят применение для отделения аналитов с относительно небольшими молекулярными массами от высокомолекулярных соединений (~10 000 дальтон).

Разработаны и *проточные диализаторы* (рисунок 12), которые используются для непрерывного разделения в анализе биологических жидкостей и пищевых продуктов. В этом случае непрерывно подаются потоки отдающего и принимающего растворов в ячейку с мембраной. Проточный диализ не предполагает установление межфазного равновесия, но обеспечивает большую экспрессность метода по сравнению со статическим вариантом.

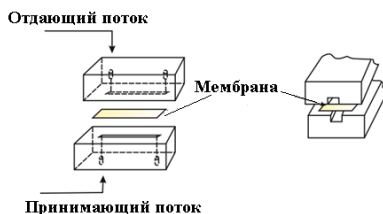


Рисунок 12 – Схема проточного диализатора.

Для выделения газообразных аналитов из растворов разработан *метод газовой диффузии*. Этот метод был впервые использован в проточном анализе для определения растворенных газов и газообразующих веществ. Разработаны системы проточного анализа, включающие проточные ячейки для выделения аналитов методом газовой диффузии в сочетании с последующим детектированием любым из применяемых для этого методом (спектрофотометрия, ионометрия и др.). Анализ в таких системах основан на том, что растворенный газ (O_2 , O_3 , Cl_2) или газ, образующийся в результате химической реакции в потоке (SO_2 , CO_2 , HCN , NH_3 , H_2S , H_2Se , AsH_3 , SbH_3), диффундирует из отдающей фазы в принимающую через гидрофобную газопроницаемую мембрану (полипропилен, политетрафторэтилен) в специальной газодиффузионной ячейке (рисунок 13).

Метод газовой диффузии позволяет заметно повысить селективность анализа в проточных системах. Это достигается, во-первых, за счет устранения матричных эффектов (мешающего влияния компонентов пробы, не образующих газообразных соединений), а во-вторых, в результате подбора поглощающих растворов, состав которых обеспечивает избирательное поглощение только аналитов.

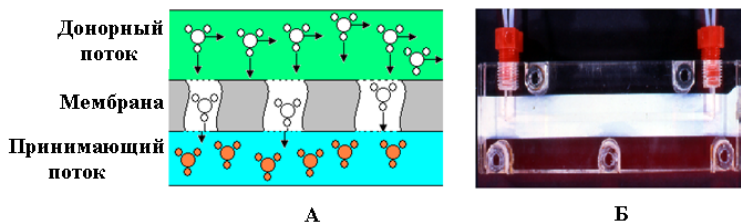


Рисунок 13 – А: схема газовой диффузии через микропористую мембрану.

Б: газодиффузионная ячейка с политетрафторэтиленовой мембраной.

Для селективного выделения легколетучих жидких органических веществ применяют метод первапорации (испарение через мембрану). Процесс испарения через непористую мембрану включает селективную сорбцию одного из компонентов смеси на поверхности мембраны, диффузию этого компонента через мембрану и его десорбцию в

газовую фазу с другой стороны мембраны (рисунок 14). Выделяемый компонент называется пермеатом, а оставшаяся смесь/компонент над мембраной – ретентатом. Движущей силой массопереноса является разность химических потенциалов выделяемого компонента по обе стороны мембраны. Для ускорения процесса массопереноса через мембрану со стороны пара осуществляют вакуумирование принимающей камеры ячейки для первапорации.

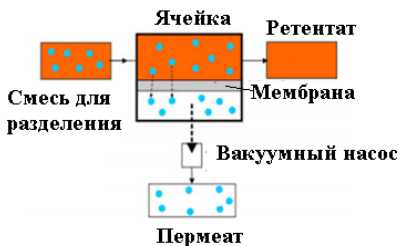


Рисунок 14 – Схема первапорации.

Метод первапорации нашел применение для разделения водно-органических смесей и смесей органических жидкостей. Например, мембрана из полифенилизофталамида позволяет выделить спирты из биотоплива для их последующего селективного определения в фазе пермеата.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

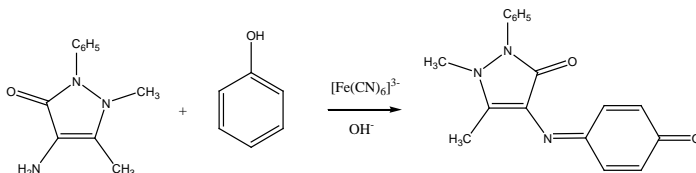
Определение коэффициента распределения и степени извлечения фенола в экстракционной системе

Цель работы: ознакомление со способами определения коэффициента распределения и степени извлечения в жидкостно-жидкостной экстракции на примере экстракционного выделения фенола из водной фазы в органический растворитель.

Фенол и его производные относятся к вредным веществам, содержание которых строго нормируется в объектах окружающей среды. При определении микроконцентраций фенолов в водных средах схема анализа включает стадию их предварительного концентрирования методом жидкостной экстракции. Для эффективного выделения

фенолов применяют экстрагенты, обеспечивающие высокие значения коэффициентов распределения.

Метод определения коэффициентов распределения основан на спектрофотометрическом определении концентрации фенола в водной фазе после ее контакта с органической фазой при соотношении фаз 1:1. Для спектрофотометрического определения фенола используется хромогенный реагент – 4-аминоантипирин, реакция с которым проходит в щелочной среде в присутствии окислителя (гексацианоферрата калия):



Хромогенная реакция отличается высокой скоростью протекания и высоким значением молярного коэффициента поглощения продукта.

Коэффициент распределения (D) рассчитывают по исходной аналитической концентрации фенола в водной фазе (C₀) и его аналитической концентрации в водной фазе после установления равновесия в экстракционной системе (C₁) по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C_1}{C_1}$$

Коэффициент распределения (D) рассчитывают по исходной аналитической концентрации фенола в водной фазе (C₀) и его аналитической концентрации в водной фазе после установления равновесия в экстракционной системе (C₁) по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C_1}{C_1}$$

Степень извлечения (R, %) рассчитывают по исходной аналитической концентрации фенола в водной фазе (C₀) и его аналитической концентрации в водной фазе после установления равновесия в экстракционной системе (C₁) по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100.$$

При выполнении работы необходимо:

- построить градуировочную зависимость для определения концентрации фенола;
- выполнить жидкостно-жидкостную экстракцию;
- определить концентрации фенола в водной фазе;
- рассчитать коэффициенты распределения.

Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:

- натрий тетраборнокислый двенадцативодный
- 4-аминоантипирин
- гексацианоферрат калия
- гексан
- изооктан
- о-ксилол
- четыреххлористый углерод
- гексанол-1
- стандартный раствор фенола с концентрацией 250 мг/л
- раствор 1 моль/л HCl
- раствор 1 моль/л NaOH
- набор автоматических дозаторов и мерных пипеток
- колба мерная вместимостью 50 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 25 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 100 мл 2 кл
- колба мерная вместимостью 1000 мл 2 кл
- пенициллиновые флаконы с пробками
- спектрофотометр Shimadzu 1280
- рН метр «Аквилон» с комбинированным стеклянным электродом

Ход работы:

- Навеску натрия тетраборнокислого двенадцативодного массой 20 г помещают в стакан, растворяют в 1 л дистиллированной воды. Кислотность раствора контролируют с помощью рН-метра и корректируют рН до 10 добавлением 1 моль/л HCl и 1 моль/л NaOH.
- Навеску 4-аминоантипирина массой 0,005 г помещают в стакан, растворяют и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.
- Навеску гексацианоферрата (III) калия массой 0,02 г помещают в стакан, растворяют и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.

- Аликвоту стандартного раствора фенола (250 мг/л) объемом 1 мл помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовится перед началом работы.
- В шесть мерных колб вместимостью 25 мл помещают 0; 0,5; 1,0, 1,5 и 2 мл 5 мг/л раствора фенола и 2; 1,5; 1,0; 0,5 и 0 мл дистиллированной воды соответственно, добавляют по 1 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл 0,05 г/л раствора 4-аминоантипирина и 0,5 мл 0,2 г/л раствора гексацианоферрата калия. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Растворы интенсивно встряхивают и фотометрируют при 510 нм на спектрофотометре в стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм относительно раствора сравнения. Строят градуировочный график (зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от концентрации в нем аналита).

Выполнение жидкостно-жидкостной экстракции:

- В три пенициллиновых флакона помещают по 2,5 мл 5 мг/л раствора фенола и по 2,5 мл экстрагента (гексан, изооктан, о-ксилол, гексанол-1 или четыреххлористый углерод). Флаконы закрывают пробками и встряхивают экстракционные системы в течение 3 мин. После полного разделения фаз (отсутствие гидрофильной эмульсии) с помощью дозатора отбирают 2 мл водной фазы.

Определение концентрации фенола в водной фазе:

- В три мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 2 мл водной фазы, добавляют по 1 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл 0,05 г/л раствора 4-аминоантипирина и 0,5 мл 0,2 г/л раствора гексацианоферрата калия. Растворы интенсивно встряхивают и фотометрируют при 510 нм на спектрофотометре в стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм относительно раствора сравнения. На основании градуировочного графика рассчитывают концентрацию фенола в водной фазе.

Определение коэффициента распределения:

- Для каждой экстракционной системы рассчитывают коэффициент распределения. Проводят три параллельных измерения. После выполнения трёх определений вычисляют среднее значение.

Отчет должен содержать (помимо общих требований):

- блок-схему спектрального прибора с обозначением всех элементов и указанием их назначения;

- основные и побочные химические реакции, протекающие при образовании аналитической формы;
- крупномасштабный градуировочный график;
- характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- результаты определения коэффициентов распределения (для каждого экстрагента среднее значение) с указанием доверительного интервала, полученного после поиска и исключения выбросов.

Итоговые результаты должны содержать средние значения коэффициентов распределения (с указанием доверительного интервала).

Лабораторная работа № 2

Определение полной и динамической обменной емкости катионита КУ-2

Цель работы: ознакомление студентов с принципами сорбционных и хроматографических методов. Определение основных характеристик катионита КУ-2. Построение выходной кривой на примере сорбции ионов Cu^{2+} .

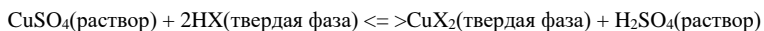
Способность ионитов к ионному обмену характеризуется обменной емкостью, т.е. количеством функциональных групп, принимающих участие в обмене, которое выражается в эквивалентных единицах и относится к единице количества ионитов. Обменная емкость может быть определена как в статических, так и в динамических условиях.

ДОЕ (динамическая обменная емкость) – обменная емкость ионита, определяемая по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе (по «проскоку») (ммоль-экв/г).

ПДОЕ (полная динамическая обменная емкость) – определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора, т.е. в момент выравнивания концентрации поглощаемого иона в растворе и фильтрате при пропускании раствора через колонку с ионитом (ммоль-экв/г).

Сущность динамического метода определения обменной емкости заключается в том, что через слой ионита, находящегося в колонке, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и сорбентом. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный слой, т.е. в верхней ее части наступает полное насыщение ионита, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, наступает «проскок» насыщающего иона в фильтрат.

В данной работе в качестве насыщающего иона применяют ион меди (сульфат меди). При этом в колонке протекает следующая реакция ионного обмена:



При выполнении работы необходимо:

- подготовить к работе колонку с катионитом;
- провести сорбционное извлечение ионов меди и собрать фракции элюата;
- построить градуировочную зависимость для определения содержания ионов меди в растворе;
- определить концентрации ионов меди во фракциях элюата и на основании полученных данных построить выходную кривую;
- рассчитать параметры катионита.

Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:

- фотоколориметр
- стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 3 см
- мерные колбы вместимостью 50 мл
- мерные колбы вместимостью 100 мл
- хроматографическая колонка
- градуированные стеклянные пробирки
- стеклянные стаканы вместимостью 50 мл

- автоматический дозатор 1000 мкл
- автоматический дозатор 5000 мкл
- катионит КУ-2
- соляная кислота (2 моль/л)
- соляная кислота (4 моль/л)
- дистиллированная вода
- раствора сульфата меди (0,030 моль/л)
- раствор ксиленолового оранжевого (1×10^{-3} моль/л)
- раствор сульфата меди (1×10^{-4} моль/л)
- уротропиновый буферный раствор (рН = 5,8)
- универсальная индикаторная бумага

Ход работы:

- Навеска набухшего катионита помещена в хроматографическую колонку. Масса сорбента указана на колонке. Для гарантированного перевода катионита в H^+ -форму через колонку необходимо пропустить 10 мл раствора соляной кислоты (2 моль/л). С помощью винтового зажима устанавливают скорость вытекания раствора из колонки примерно 1 капля в секунду. Скорость капания будет меняться в зависимости от уровня жидкости в колонке. Раствор соляной кислоты с помощью стаканчика подливают в колонку так, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего слоя катионита. Постарайтесь избежать попадания воздуха в слой сорбента!
- Затем через колонку пропускают с той же скоростью дистиллированную воду до нейтральной реакции с контролем рН по индикаторной бумаге. Колонка подготовлена к работе.
- Для определения емкости сорбента через колонку пропускают раствор сульфата меди с концентрацией 0,030 моль/л. Скорость пропускания должна быть установлена не более 1 капли в секунду. Раствор (элюат) собирают в градуированные пробирки порциями по 5 мл. По мере насыщения катионита ионами меди слой сорбента будет окрашиваться в сине-зеленый цвет. Для полного перевода колонки в Cu^{+2} -форму понадобится пропустить 60-80 мл раствора сульфата меди (в зависимости от массы сорбента в колонке).
- Десорбцию ионов меди и переводение колонки в H^+ -форму проводят с помощью раствора соляной кислоты (4 моль/л), установив минимальную скорость пропускания: 1 капля за 4 – 5 секунд. Обычно для полной очистки колонки

достаточно 10–15 мл раствора соляной кислоты. Затем промывают колонку дистиллированной водой (10 мл).

Построение градуировочной зависимости на фотоколориметре:

- Ионы меди образуют с красителем ксиленоловым оранжевым (реагент) комплексное соединение хелатного типа при pH 5-6. Максимум светопоглощения комплекса наблюдается в области длин волн 560 – 580 нм. В слабощелочной среде при pH больше 7 начинается диссоциация самого реагента. Диссоциированная форма реагента поглощает в той же области спектра, что и комплексное соединение, поэтому фотометрическое определение ионов меди проводят в среде буферного раствора с фиксированным значением pH 5,6 – 5,8.
- В шесть мерных колб вместимостью 50 мл градуированной пипеткой или дозатором вводят: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора ионов меди ($1,0 \times 10^{-4}$ моль/л). В колбы добавляют пипеткой по 2 мл раствора реагента (1×10^{-3} моль/л), 15-20 мл дистиллированной воды и по 3 мл уротропинового буферного раствора с pH 5,8. Объемы в колбах доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 минут проводят измерение их оптических плотностей относительно первого раствора серии (раствор сравнения, не содержащий ионов меди). Толщина поглощающего слоя – 3 см, длина волны – 570 нм. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию ионов меди ($0 - 10^{-5}$ моль/л), а по оси ординат – оптическую плотность раствора.

Анализ элюата:

- Из каждой фракции элюата пипеткой отбирают аликвоту 1 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят серию растворов для фотометрирования. Из колб объемом 100 мл отбирают по 2 мл раствора и помещают в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют по 2 мл раствора реагента, 3 мл уротропинового буферного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой. Через 10 минут проводят измерение оптической плотности в кюветах длиной 3 см относительно раствора сравнения, который использовали при снятии градуировочной зависимости.
- С помощью градуировочного графика находят концентрации ионов меди в фотометрируемых растворах. Если измеренные значения оптической плотности

находятся за пределами градуировочного графика, следует повторить определение, изменив объем аликвоты.

- По полученным данным рассчитывают концентрации ионов меди в каждой фракции элюата с учетом произведенных разбавлений.
- По экспериментальным данным строят выходную кривую (см. рисунок 5), откладывая по оси абсцисс объем пропущенного через колонку раствора (мл), а по оси ординат – концентрацию ионов меди в каждой порции элюата (моль-экв/л, фактор эквивалентности 1/2). Находят объем до проскока V_b и объем удерживания V_R , и затем вычисляют динамическую и полную обменную емкость ионита КУ-2 (моль-экв/г).

Отчет должен содержать (помимо общих требований):

- блок-схему установки для проведения динамической сорбции;
- основные химические реакции, протекающие при сорбции и десорбции ионов меди;
- крупномасштабный градуировочный график и характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- график зависимости концентрации ионов меди в элюате от объема пропущенного раствора меди при фиксированной скорости элюирования;
- результаты вычисления характеристик сорбента.

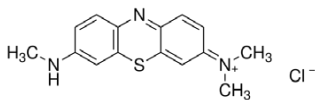
Лабораторная работа № 3

Микроэкстракционное выделение поверхностно-активных веществ и их последующее фотометрическое определение

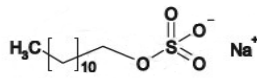
Цель работы: знакомство с принципами дисперсионной жидкостной микроэкстракции и методом экстракционно-фотометрического анализа.

Для фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в воде, как правило, применяется жидкостное экстракционное концентрирование в неполярные экстрагенты их ион-парных ассоциатов с органическими красителями. В данной работе для определения АПАВ используется дисперсионная жидкостная микроэкстракция, где хлороформ применяется в качестве экстрагента, в то время как ацетон выступает диспергатором. Для образования ион-парных ассоциатов с АПАВ чаще всего применяются основные красители, например азур-1. Реакция образования ионных ассоциатов АПАВ с азур-1 протекает в среде цитратного буферного раствора ($pH=5$).

Для построения градуировочной зависимости используют водные растворы додецилсульфата натрия.



Азур-1



Додецилсульфат натрия

При выполнении работы необходимо:

- выполнить дисперсионную жидкостную микроэкстракцию;
- построить градуировочную зависимость для определения концентрации додецилсульфата натрия;
- определить содержание аналита в контрольном образце;

Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:

- стандартный раствор додецилсульфата натрия, 25 мг/л
- цитратный буферный раствора (pH=5)
- раствор азур-1, 0,1 г/л
- органическая смесь хлороформ–ацетон (2:1)
- набор автоматических дозаторов и мерных пипеток
- колба мерная вместимостью 25 мл 2 кл
- шприц вместимостью 5 мл
- колба мерная вместимостью 100 мл 2 кл
- пенициллиновые флаконы
- фотоколориметр

Ход работы:

- В пять мерных колб вместимостью 25 мл с помощью пипетки вместимостью 10 мл помещают 1,0/2,0/4,0/6,0/8,0 мл 25 мг/л раствора додецилсульфата натрия, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Рассчитывают содержание додецилсульфата натрия в приготовленных растворах.
- В пенициллиновый флакон помещают 5 мл приготовленного стандартного раствора додецилсульфата натрия, 1 мл цитратного буферного раствора (pH=5) и 2 мл 0,1 г/л раствора азур-1. Для приготовления холостой пробы проводят вышеописанные

процедуры с применением вместо раствора додецилсульфата натрия дистиллированной воды.

- После этого, с помощью шприца вместимостью 5 мл в каждый флакон быстро вводят 1,6 мл смеси хлороформ–ацетон (2:1), при этом кончик иглы не должен касаться водной фазы, чтобы не загрязнить пробу. Флаконы закрывают пробкой, аккуратно перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 5 мин для разделения фаз без пробок.
- Подготавливают спектральный прибор к работе, выставив рабочую $\lambda=625$ нм. При необходимости с помощью шприца промывают кюветы смесью органических растворителей из ёмкости «для промывки». Водой кюветы НЕ промывают.
- После разделения фаз органическую нижнюю фазу аккуратно отбирают шприцом так, чтобы она была прозрачной, переносят в кювету с длиной оптического пути 1 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 625 нм относительно холостой пробы на фотоэлектроколориметре. Последовательно измеряют оптические плотности экстрактов стандартных градуировочных растворов, начиная с самого разбавленного.
- Кювету после экстракта пробы и шприц промывают смесью хлороформ-ацетон из ёмкости для «промывки».
- Строят градуировочную зависимость оптической плотности экстракта от концентрации аналита в стандартном растворе (мг/л).

Анализ пробы:

- В мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 5 мл соответствующего контрольного образца (номер сообщает преподаватель), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
- В пенициллиновый флакон помещают 5 мл пробы, добавляют 1 мл цитратного буферного раствора (рН=5) и 2 мл 0,1 г/л раствора азури-1. Далее с помощью шприца во флакон быстро вводят 1,6 мл смеси хлороформ–ацетон (2:1). Флакон закрывают пробкой, аккуратно перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 5 мин для разделения фаз без пробки.
- После разделения фаз органическую нижнюю фазу аккуратно отбирают шприцом так, чтобы она была прозрачной, переносят в кювету с длиной оптического пути 1 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 625 нм относительно холостой пробы.

- По градуировочной зависимости определяют массовую концентрацию АПАВ (мг/л) в пробе. Проводят три параллельных измерения. После выполнения трёх определений массовой концентрации АПАВ (выполняют анализ трех аликвот пробы) вычисляют среднее значение.

Отчет должен содержать (помимо общих требований):

- шифр пробы;
- блок-схему спектрального прибора с обозначением всех элементов и указанием их назначения;
- основные и побочные химические реакции, протекающие при образовании аналитической формы;
- крупномасштабный градуировочный график;
- характеристики градуировочного графика: уравнение, рабочий диапазон концентраций;
- результаты количественного анализа (для каждой анализируемой пробы и среднее значение) с указанием доверительного интервала, полученного после поиска и исключения выбросов.

Итоговые результаты должны содержать среднее значение концентрации аналита (с указанием доверительного интервала) в исходной пробе (мг/л).

Лабораторная работа № 4

Идентификация дикарбоновых кислот методом тонкослойной хроматографии

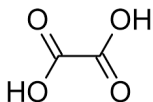
Цель работы: ознакомление с методом тонкослойной хроматографии, проведение идентификации веществ.

В аналитической практике выполняют идентификацию веществ с целью установления состава объекта анализа и проверки подлинности производимой продукции. Идентификация включает оценку соответствия исследуемых параметров целевому объекту идентификации. Для проведения таких исследований активно применяется тонкослойная хроматография (ТСХ). В этом случае проводят сравнение хроматографического распределения исследуемой пробы и стандартного раствора определяемого вещества.

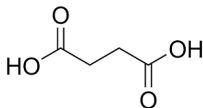
В данной работе проводят идентификацию дикарбоновых кислот: шавелевой, янтарной, адипиновой в смеси неизвестного состава. При нанесении пробы на пластинку для ТСХ (алюминиевая фольга с силикагелем) аналиты по-разному перемещаются по тонкому слою сорбента. Скорость перемещения зависит от молекулярной массы кислоты.

Чем больше молекулярная масса кислоты, тем с большей скоростью перемещается ее молекулы.

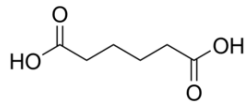
Щавелевая кислота



Янтарная кислота



Адипиновая кислота



При выполнении работы необходимо:

- подготовить хроматографическую пластины для выполнения анализа;
- провести хроматографическое разделение исследуемых кислот и смеси неизвестного состава;
- провести идентификацию кислот.

Используемые реактивы, посуда, вспомогательные приспособления, оборудование, справочные данные:

- стандартные растворы дикарбоновых кислот в этаноле, 0,5 %
- индикатор бромкрезоловый пурпурный, 0,04 % раствор в 50 % этаноле, с добавлением 0,1 моль/л раствора NaOH до pH 10
- подвижная фаза: этанол, аммиак, дистиллированная вода, смешанные в объемном соотношении 100:16:12
- пластинки для ТСХ Силуфол
- стеклянный стакан вместимостью 250 мл
- чашка Петри
- пульверизатор для опрыскивания пластинок для ТСХ
- трубки капиллярные стеклянные, диаметром 1,0-1,2 мм
- сушильный шкаф
- фильтровальная бумага
- ножницы
- карандаш

Ход работы:

- В стакан опускают полоску фильтрованной бумаги, ширина которой равна высоте стакана. Наливают 15 мл подвижной фазы и накрывают стакан чашкой Петри и

оставляют в таком состоянии на 1 час до полного насыщения парами подвижной фазы.

- На пластинке для ТСХ карандашом проводят линию старта на расстоянии 20 мм от нижнего края и линию финиша на расстоянии 10 мм от верхнего края. При помощи капилляра на нее наносят с интервалом 15 мм капли стандартных растворов кислот и каплю раствора пробы (смесь неизвестного состава). Диаметр наносимых капель не должен превышать 3-5 мм.
- Пластину с нанесенными каплями помещают в подготовленный стакан, таким образом, чтобы пятна были выше уровня подвижной фазы. Стакан сразу закрывают чашкой Петри. Пластинку держат в закрытом стакане до тех пор, пока фронт растворителя не поднимется до линии финиша. Затем ее вынимают из камеры, высушивают в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 60 мин до полного удаления подвижной фазы.
- После охлаждения пластинку опрыскивают из пульверизатора раствором бромкрезолового пурпурного, подсушивают в сушильном шкафу при температуре 80-90 °С в течение 5 мин. Карандашом отмечают желтые пятна, которые соответствуют дикарбоновым кислотам.
- Далее, для идентификации дикарбоновых кислот рассчитывают значение подвижности R_f стандартных растворов кислот и исследуемой пробы, используя формулу:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l – расстояние от линии старта до центра пятна;

L – расстояние от линии старта до линии финиша.

Результаты оформляют в форме таблицы и делают выводы о качественном составе анализируемой смеси, сравнивая значения R_f пятен пробы и стандартных растворов кислот.

Отчет должен содержать (помимо общих требований):

- шифр пробы;
- значения рассчитанных показателей подвижности R_f ;
- результаты идентификации смеси неизвестного состава.

Отчет по лабораторной работе

НАЗВАНИЕ РАБОТЫ

1. Цель работы
2. Принципы и химические реакции, лежащие в основе методики
3. Используемые средства измерений, материалы и оборудование
4. Схемы применяемых аналитических приборов
5. Ход работы
6. Результаты построения градуировочной зависимости

k	Концентрация аналита в стандартном растворе	Аналитический сигнал	Квадрат коэффициента корреляции (r^2)
1			
2			
3			
n			

7. Результаты определения аналита и формулы, используемые в расчетах

N	Аналитический сигнал	Найденная концентрация аналита в пробе	Среднеарифметический результат химического анализа	Размах результатов ($r, \%$)
1				
2				
3				

8. Метрологическая обработка результатов анализа
9. Результат определения аналита

$$(\bar{x} \pm \Delta),$$

где \bar{x} – среднеарифметический результат химического анализа; Δ – абсолютная погрешность определения аналита (СКО).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. *Под. ред. Москвина Л.Н.* СПб.: Лань, 2019. 332 с.

Москвин Л.Н., Родинков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. 352 с.

Москвин Л.Н. (2017). Классификация методов разделения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*, 163–214.

Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. *Под. ред. Золотова Ю.А.* М.: Высшая школа, 1999. 351 с.

Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. (2020). Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров. *Журнал Аналитической Химии*, 75(10), 867–884.

Крылов В.А., Крылов А. В., Мосягин П. В., Маткивская Ю. О. (2011). Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей. *Журнал Аналитической Химии*, 66(4), 341–360.

Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. (2019). Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы. *Журнал Аналитической Химии*, 74(3), 163–172.

Учебное издание

*ШИШОВ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ
ВАХ КРИСТИНА СТЕПАНОВНА.
ЗЕЙМАЛЬ АЙНА ЕВГЕНЬЕВНА
БУЛАТОВ АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ*

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Подписано в печать 04.04.2023. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,63. Тираж 100. Заказ 000.

Выпущено Издательско-полиграфической ассоциацией
высших учебных заведений
с готового оригинал-макета, предоставленного заказчиком
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 28, лит. А,
пом. 3-Н ком. 191. Тел.: (812) 987-75-26
mediapapir@gmail.com www.mediapapir.com www.mediapapir.ru