

Т. А. Белявская Т. А. Большова
Г. Д. Брыкина

ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

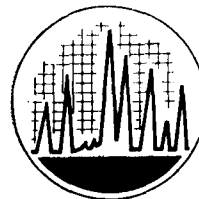
Практическое
руководство

*учебное пособие
для вузов*



Т. А. Белявская, Т. А. Большова,
Г. Д. Брыкина

ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Практическое
руководство

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА
'ВЫСШАЯ ШКОЛА' 1986

Рецензенты:

Кафедра аналитической химии Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина (зав. кафедрой чл.-кор. АН БССР, проф. Г. Л. Старобинец) и проф. М. М. Тананайко (Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко)

- Б44 **Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.**
Хроматография неорганических веществ (практическое руководство): Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1986. — 207 с., ил.

Изложены теоретические основы жидкостной и газовой хроматографии, описаны техника работы и применяемая аппаратура, а также лабораторные работы по жидкостной, твердожидкостной и газовой хроматографии, приведены примеры использования хроматографии для анализа неорганических веществ.

Б 1804000000—285
001(01)—86 88—86

ББК 24.4
543

ПРЕДИСЛОВИЕ

В решении важных проблем, связанных с интенсификацией общественного производства на основе научно-технического прогресса, выполнением Продовольственной программы, Комплексной программы химизации народного хозяйства СССР, охраной окружающей среды важную роль призваны сыграть естественные науки, в том числе и аналитическая химия, в частности хроматографические методы анализа.

Универсальность хроматографии, возможность разделения и определения сложных смесей органических и неорганических веществ, а также быстрой очистки, идентификации и концентрирования, простота технических приемов завоевали ей признание в аналитических научно-исследовательских и заводских лабораториях.

К настоящему времени опубликовано большое число работ по хроматографии и ее применению, появился ряд монографий, однако почти полностью отсутствует учебная литература, что затрудняет преподавание хроматографических методов анализа в вузах. Особенно это ощущается при проведении практических занятий по хроматографии неорганических веществ. Для ознакомления с теорией хроматографического разделения, с основами отдельных хроматографических методов студенты вынуждены обращаться по крайней мере к 3—4 монографиям.

В настоящем пособии на основе многолетнего опыта преподавания хроматографии на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ в сжатом виде излагается теория хроматографического разделения веществ и основы ионообменной, распределительной и газовой хроматографии. Описаны аппаратура, сорбенты, растворители, приемы проведения хроматографического эксперимента и приведены лабораторные работы по ионному обмену, ионообменной, распределительной, осадочной и газовой хроматографии, которые выполняются в практикуме по хроматографическому анализу на кафедре аналитической химии МГУ.

Освоение теоретического и практического материала, изложенного в пособии, поможет молодому специали-

сту аналитику, работающему в научно-исследовательской химической, биологической, медицинской и других лабораториях, правильно выбрать тот или иной вариант хроматографического метода и критически оценить полученные результаты.

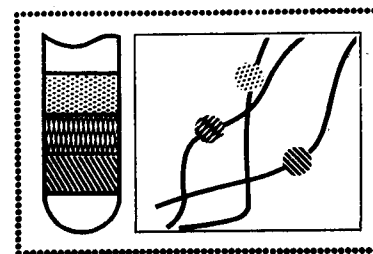
Разделы 1.1, 1.2 и 3.1.1 написаны доц. Т. А. Белявской, разделы 1.3.2, 1.4, 3.1.3, 3.2, 3.3 и 3.4 написаны доц. Т. А. Большой, разделы 3.1.2 и 3.1.4, а также главы 2 и 4 написаны канд. хим. наук Г. Д. Брыкиной, раздел 1.3.1 написан совместно Т. А. Белявской и Г. Д. Брыкиной, часть III — всеми авторами совместно.

Авторы благодарны рецензентам книги проф. М. М. Тананайко и чл.-кор. АН БССР Г. Л. Старобинцу за ценные советы и замечания, а также Е. Н. Шаповаловой и Н. Ю. Ивановой за постановку некоторых практических работ. Авторы будут признательны за все критические замечания в адрес настоящего руководства.

Авторы

1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ



Глава 1

ОСНОВЫ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

1.1.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Хроматографический анализ — один из наиболее эффективных и универсальных методов разделения смесей веществ. Он широко используется в различных областях науки и техники. Метод применим для анализа любых жидких или газообразных смесей веществ, даже очень близких по составу и свойствам. Достаточно сказать, что с его помощью разделены на составные части сложнейшие природные вещества животного и растительного происхождения, редкоземельные элементы, а также выделены в чистом виде и идентифицированы новые трансурановые элементы.

Создателем метода является русский ученый Михаил Семенович Цвет (1872—1919). В 1903 г. в сообщении «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» он сформулировал основы хроматографического метода. Позднее, в 1906—1910 гг., М. С. Цвет детально описал этот метод, дал

его теоретическое обоснование, описал аппаратуру и технику исследования, показал применимость его на ряде примеров.

Сущность метода очень проста. Стеклянную трубку (колонку) с небольшим отверстием внизу, предварительно закрытым тампоном из ваты, наполняют твердым пористым веществом, нерастворимым в применяемых растворителях и способным к адсорбции. Через колонку пропускают (при отсасывании или без него) раствор смеси веществ. Вследствие различной адсорбируемости вещества смеси распределяются по высоте колонки, образуя кольца — зоны различных веществ. При пропускании исследуемого раствора через колонку с адсорбентом полного разделения веществ не происходит. Распределение в колонке веществ смеси, состоящей из n компонентов, схематически показано на рис. 1, а. Как видно, самая верхняя зона колонки содержит все n компонентов, вторая сверху зона содержит на один (наиболее адсорбируемый) компонент меньше, т. е. $(n-1)$ компонентов, третья сверху зона на два наиболее адсорбируемых компонента меньше и т. д. В нижней части колонки концентрируются наименее адсорбируемые компоненты, причем самая нижняя зона содержит

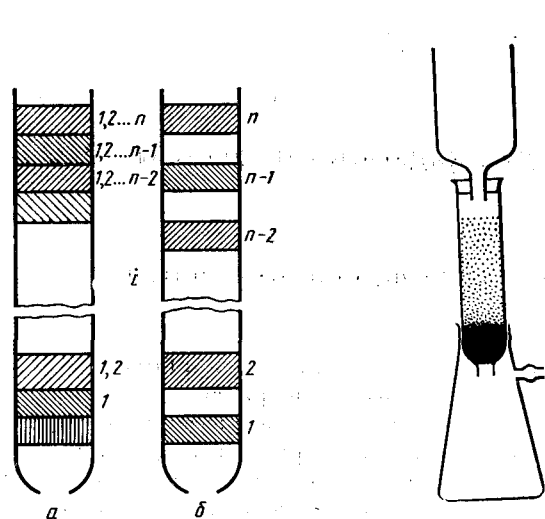


Рис. 1. Схема распределения в колонке веществ смеси, состоящей из n компонентов

Рис. 2. Прибор М. С. Цвета для хроматографического разделения

в чистом виде наименее адсорбируемый компонент разделяемой смеси. Если затем через колонку пропускать чистый растворитель, то под действием тока растворителя адсорбированные вещества начнут перемещаться сверху вниз по колонке с различными скоростями (тем большими, чем ниже их адсорбируемость). На

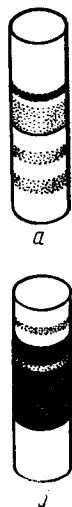


Рис. 3. Схематизированная хроматограмма хлорофилла:
а — нормального; б — измененного кислотой

определенном этапе промывания колонки чистым растворителем при правильно выбранных адсорбенте и растворителе происходит полное разделение веществ, причем в колонке образуются зоны индивидуальных веществ. В верхней части колонки концентрируются наиболее, а в нижней наименее адсорбируемые вещества (рис. 1, б). Порядок поглощения данных веществ из данного растворителя данным адсорбентом является постоянным.

Поскольку в опытах М. С. Цвет использовал окрашенные соединения и неокрашенные адсорбенты, то в колонке получались окрашенные зоны. Он писал: «Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному и количественному определению. Полученный таким образом препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа — хроматографическим методом» *.

Прибор М. С. Цвета и схематизированная хроматограмма хлорофилла приведены на рис. 2 и 3.

На протяжении многих лет М. С. Цвет занимался дальнейшей разработкой и совершенствованием метода. Современники не оценили этот замечательный метод, который после смерти автора довольно долго находился в забвении. О нем вспомнили лишь в 30-х годах. Расцвет и бурное развитие хроматографии начинается с 1931 г., после работ Р. Куна, Е. Ледерера и А. Винтерштейна, применивших с огромным успехом хроматографию при анализе каротина растительного происхождения. Именно с этого времени появляются многочисленные работы, посвященные теории метода, технике и аппаратурному оформлению хроматографических опытов, поискам и изучению новых сорбентов и растворителей, применению метода в различных областях. Из биологии и биохимии хроматография быстро проникает в химию (органическую, неорганическую, аналитическую), химическую технологию и смежные науки и техники.

Хроматографический метод обладает рядом важных достоинств. Основные из них следующие: универсальность, высокая эффективность, простота операций и основной аппаратуры, отсутствие химических изменений в разделяемых веществах (это качество метода особенно важно в биохимии, органической химии и т. д.), высокая чувствительность.

Главным направлением применения хроматографического метода было и остается разделение сложных смесей органических и неорганических веществ. Кроме того, метод нашел широкое применение для концентрирования веществ, испытания их на чистоту, очистки, идентификации веществ, изучения их состава и строения.

* Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. М., Изд-во АН СССР, 1946.

В настоящее время хроматографический метод получил широкое развитие. В научной литературе в СССР и за рубежом ежегодно публикуются сотни работ, посвященных вопросам хроматографии.

Большой вклад в теорию и практику хроматографии внесли советские ученые — Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, О. М. Тодес, Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Н. А. Фукс, В. В. Рачинский, А. А. Жуховицкий, И. М. Туркельтауб, М. М. Сенявин, К. М. Салдадзе, Г. Л. Старобинец, В. Г. Березкин, К. М. Ольшанова, В. И. Горшков, Б. В. Айвазов и др.

1.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Создателю хроматографического метода был известен один механизм взаимодействия разделяемых веществ с материалом колонки — молекулярная адсорбция. М. С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения:

вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С, ..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

Таким образом, основным условием для осуществления хроматографического процесса — процесса разделения веществ на колонке — М. С. Цвет считал различие в адсорбируемости.

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Понятие хроматографии стало намного шире.

Хроматография является дифференциально-миграционным методом анализа, так как в нем используется поток газа или растворителя, вызывающий дифференцированное перемещение компонентов разделяемой смеси из первоначальной зоны в пористую среду.

Термин «хроматография» охватывает все многочисленные виды разделения, основанные на распределении веществ между подвижной фазой, которой может быть газ или жидкость, и неподвижной фазой, которой может быть твердое вещество или жидкость. Поэтому существует настоятельная необходимость в классификации хроматографических методов. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие.

По агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Газовая включает газо-жидкостную и газотвердую хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкость-жидкостную, жидкость-твердую и жидкость-гелевую. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной.

По механизмам разделения, т. е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1) адсорбционная хроматография — разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;

2) распределительная хроматография — разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

3) ионообменная хроматография — разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

4) проникающая хроматография — разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит;

5) другие механизмы разделения: осадочная хроматография — разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом; адсорбционно-комплексобразовательная хроматография — разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента и др.

Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким механизмам.

По применяемой технике:

1) колоночная хроматография — разделение веществ проводится в специальных колонках;

2) плоскостная хроматография: а — бумажная — разделение веществ проводится на специальной бумаге; б — тонкослойная — разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

1.1.3. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Любому виду хроматографии присуща следующая методика проведения хроматографического опыта: подготовка аппаратуры и реактивов, получение хроматограммы, анализ хроматограммы. Ниже рассмотрены основные способы (приемы) получения хроматограмм. Описание аппаратуры, реактивов, анализ хроматограмм приведены во II части настоящей книги.

Существует три основных способа получения хроматограмм, служащих для полного или частичного разделения веществ: *фронтальная, элюентная и вытеснительная* хроматография.

Фронтальная хроматография. В хроматографическую колонку непрерывно вводят раствор, содержащий несколько разделяемых веществ (это может быть и смесь газов — при газовой хромато-

графии). При этом вещества распределяются в колонке согласно их сорбируемости и получается так называемая *внутренняя (колоночная) хроматограмма*. Если раствор пропускают через колонку непрерывно, то разделяемые вещества появляются и в вытекающем из колонки растворе. Раствор, вытекающий из хроматографической колонки, называется *эффлюентом*. Если последовательно собирать равные порции эффлюента и анализировать их, то окажется, что вначале из колонки вытекает чистый растворитель. Затем наступает насыщение сорбента наименее сорбируемым веществом и это вещество появляется в эффлюенте. Когда сорбент насыщается вторым наименее сорбируемым веществом, то эффлюент содержит оба эти вещества и т. д. На определенном этапе пропускания раствора через колонку, когда сорбент полностью насыщен всеми компонентами разделяемой смеси, состав эффлюента соответствует составу раствора, вводимого в колонку. Распределение веществ в последовательно отбираемых порциях эффлюента изображают графически, получая так называемую *выходную кривую*, которая представляет собой *внешнюю хроматограмму*. Например, если раствор содержит три вещества В, С и D, ряд сорбируемости которых $B < C < D$, то распределение веществ в колонке и на внешней хроматограмме можно представить схемами (рис. 4, а и б).

Таким образом, при фронтальной хроматографии можно отделить и получить в чистом виде лишь одно наименее сорбируемое вещество, но внешняя хроматограмма дает представление о качественном и количественном составе анализируемого раствора.

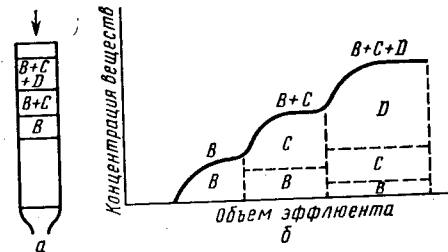


Рис. 4. Фронтальная хроматография:
хроматограммы: а — внутренняя (колоночная);
б — внешняя (выходная кривая)

дуемого раствора должен быть невелик, чтобы разделяемые вещества сосредоточились в верхней части колонки. После этого через колонку непрерывно пропускают элюент (производят *элюирование*). Элюирующая способность элюента различна в отношении компонентов смеси, и под действием тока элюента перемещение разделяемых веществ происходит с различными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. Наименее сорбируемые вещества движутся быстрее и распределяются в нижней части колонки, наиболее сорбируемые — медленнее. На определенном этапе пропускания элюента через колонку (элюирования) происходит

полное разделение веществ на отдельные зоны, разделенные участками чистого сорбента. Например, пусть раствор содержит три вещества В, С, D, ряд сорбируемости которых $B < C < D$, а элюентом является вещество А, причем его сорбируемость меньше, чем В, т. е. $A < B < C < D$; распределение веществ на колонке после пропускания элюента можно представить схемой (рис. 5). Каждая порция эффлюента содержит помимо разделяемых веществ и элюент. Метод элюентной хроматографии эффективен и наиболее часто применяется для разделений.

Вытеснительная хроматография. В колонку вводят небольшое количество раствора, содержащего разделяемые вещества, и непрерывно пропускают *вытеснитель* — вещество, обладающее боль-

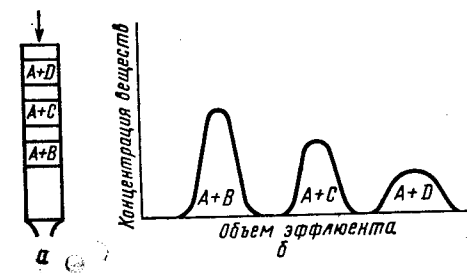


Рис. 5. Элюентная хроматография:
хроматограммы: а — внутренняя; б — внешняя

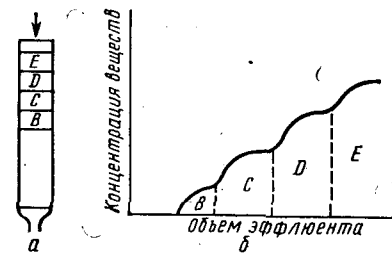


Рис. 6. Вытеснительная хроматография:
хроматограммы: а — внутренняя; б — внешняя

шей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Если разделяемые вещества В, С и D, а вытеснитель Е, то ряд сорбируемости $B < C < D < E$. По мере продвижения по колонке вещества Е оно вытесняет вещество D, которое, в свою очередь, вытесняет вещество С и т. д. В результате этого анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения зон веществ равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и в колонке, и в эффлюенте располагаются последовательно друг за другом; каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно из-за перекрывания зон веществ, так как в отличие от элюентной хроматографии зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента (рис. 6).

1.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

В жидкостной хроматографии подвижной фазой всегда является жидкость, а неподвижная фаза может быть жидкой, твердой или представлять собой гель. В этом методе для разделения используют колонки и технику бумажной и тонкослойной хроматографии. Обычно подвижная фаза проходит через колонку с непод-

вижной фазой только под действием силы тяжести и процесс разделения веществ, особенно сложных смесей, занимает продолжительное время. Поэтому сконструированы приборы — жидкостные хроматографы, в которых процесс разделения проходит быстро и эффективно. Возникла так называемая *высокоскоростная жидкостная хроматография* (ВЖХ) или, как ее еще называют, *хроматография высокого давления*. В ВЖХ используют колонки малого диаметра и подвижная фаза поступает в колонку под давлением. Высокоскоростная жидкостная хроматография получила очень широкое применение наряду с другим скоростным методом — газовой хроматографией.

1.2.1. РАЗРЕШЕНИЕ

Очевидно, что целью хроматографии является разделение компонентов смеси на зоны (полосы) индивидуальных веществ. Для успешного применения хроматографии, для выбора условий разделения необходимо знать основы теории.

Введем некоторые общие понятия и коротко остановимся на теории разделения веществ на колонке. Рассмотрим внешнюю хроматограмму двух веществ (рис. 7). По оси абсцисс отложено время хроматографирования или объем эфлюента, по оси ординат — величины, связанные с массами веществ, например оптическая плотность растворов. Кривые I и II называют *хроматографическими пиками* (полосами) двух веществ; t_{R_1} и t_{R_2} — время удерживания 1-го и 2-го компонентов соответственно; t_0 — время выхода из колонки несорбируемого вещества — время удерживания компонента, не удерживаемого колонкой.

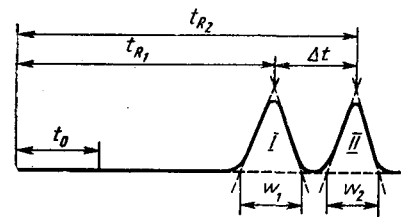


Рис. 7. Хроматограмма двух веществ

Время удерживания — это время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента выхода максимума пика вещества.

Это очень важная в хроматографии величина, так как если условия разделения (скорость потока подвижной фазы, давление, температура, состав подвижной и неподвижной фаз) постоянны, то время удерживания строго воспроизводимо и является характеристикой веществ, а поэтому может быть использовано для их идентификации. Такой же важной величиной является *удерживаемый объем* V_R , который равен $V_R = F t_R$, где F — объемная скорость потока.

Разделение двух соседних пиков характеризуется *разрешением* R_s (*разрешение пиков*), которое описывается уравнением

$$R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_2 + w_1)/2} = 2 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_2 + w_1},$$

где w_2 и w_1 — ширина пиков, измеренная у их основания. Для двух близко расположенных пиков $w_2 = w_1$ и

$$R_s = \frac{\Delta t}{w_2} = \frac{\Delta t}{w_1}. \quad (1)$$

Разрешение пиков зависит от их остроты (ширина полос) и от расстояния между максимумами (разделение полос). Уравнение (1) получено для условия, что пики симметричны. Форма пика связана с изотермой адсорбции (рис. 8). Чтобы получить симметричные пики, следует работать при невысокой концентрации веществ в линейной области изотермы адсорбции. Кроме того, нуж-



Рис. 8. Влияние вида изотермы на форму пика

но ограничивать отставание отдельных молекул веществ, которое может быть связано с неполнотой установившимся равновесием, диффузией и наличием на сорбенте особо активных участков.

Чем больше разрешение, тем лучше разделение полос. Таким образом, разрешение является мерой полноты хроматографического разделения двух веществ. Острота пиков (ширина полос) зависит от эффективности колонки, а расстояние между максимумами (разделение полос) определяется ее селективностью.

1.2.2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ

Под эффективностью колонки понимают получение узких пиков, т. е. ограничение размывания (расширения) полос. Количественно эффективность колонки может быть выражена числом теоретических тарелок N :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2, \quad (2)$$

где σ — стандартное отклонение пика ($\sigma = w/4$).

Общей теорией для описания многостадийных процессов является теория теоретических тарелок. Она первоначально была предложена для описания процесса дистилляции, а затем распространена и на хроматографические системы. Рассчитывая число теоретических тарелок по формуле (2), сравнивают ширину пика со временем пребывания (t_R) компонента в колонке. В эффективной колонке размывание полос небольшое, и пики получаются узкими. Число тарелок пропорционально длине колонки. Обычно эффективность колонки характеризуется величиной N , которая называется *высотой, эквивалентной теоретической тарелке* (ВЭТТ):

$$N = L/N, \quad (3)$$

где L — длина колонки (мм). Для эффективных колонок величина N составляет обычно 0,3—1,0 мм. Размывание полос (увеличение N) вызывается в основном тремя независимыми причинами: 1) неравномерностью движения потока подвижной фазы (вихревая диффузия); 2) молекулярной диффузией и 3) отклонением от сорбционного равновесия в системе. Рассмотрим, каков вклад каждой из этих причин в величину ВЭТТ.

Неравномерность потока подвижной фазы (вихревая диффузия). Скорость потока жидкости через колонку зависит от структуры наполнителя (сорбента) и изменяется по длине колонки. Полости между частицами наполнителя, через которые протекает подвижная фаза, подобны капиллярам, в которых у стенок и в центре скорость потока различна. Поскольку размеры частиц наполнителя не одинаковы, длина этих капилляров различна и скорость перемещения подвижной фазы по ним не одинакова. Некоторые молекулы хроматографируемого вещества перемещаются быстрее, другие медленнее, и, таким образом, вихревая диффузия является следствием изменения линейной скорости потока по сравнению со средним ее значением. Размывание полос за счет неравномерности потока подвижной фазы описывается уравнением

$$H_p = 2\lambda d_p, \quad (4)$$

где H_p — вклад в величину N , обусловленный неоднородностью потока подвижной фазы; d_p — диаметр частиц сорбента; λ — коэффициент, характеризующий неоднородность частиц наполнителя. Обычно $\lambda \sim 0,5$, а при равномерном заполнении колонки сорбентом значение λ уменьшается. Наоборот, плохая упаковка сорбента и каналообразование приводят к увеличению значения λ , а следовательно, и к расширению полосы за счет вихревой диффузии.

Из приведенного уравнения видно, что для уменьшения размывания полосы (уменьшение H_p) следует заполнять колонку равномерно мелкими и, по возможности, однородными по дисперсности частицами сорбента.

Молекулярная диффузия. Размывание полосы может происходить также за счет молекулярной (продольной) диффузии и в

подвижной (молекулы перемещаются во всех направлениях от центра полосы), и в неподвижной фазах. Обычно диффузией в неподвижной фазе можно пренебречь, так как она очень мала. Размывание полосы в подвижной фазе описывается уравнением

$$H_d = 2\tau D_m / \bar{v}, \quad (5)$$

где H_d — вклад в величину N , обусловленный молекулярной диффузией; τ — коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки; значения τ обычно меньше 1; D_m — коэффициент диффузии хроматографируемого компонента в подвижной фазе; \bar{v} — линейная скорость потока.

Очевидно, что диффузия тем больше, чем больше времени хроматографируемое вещество находится в колонке; увеличение \bar{v} сокращает это время. Эффективность колонки возрастает (N уменьшается) при заполнении колонки мелкими, близкими по размерам частицами наполнителя (уменьшение τ), при использовании подвижных фаз с низкими значениями D_m и при высокой линейной скорости потока. Нужно отметить, что в ВЖХ размывание полос, связанное с молекулярной диффузией, мало.

Отклонение от сорбционного равновесия в системе. Процессы сорбции и десорбции молекул хроматографируемого вещества протекают во времени. Его молекулы находятся в подвижной и неподвижной фазах в состоянии динамического неравновесия. Когда молекула сорбируется (т. е. переходит из подвижной фазы в неподвижную), она отстает от центра полосы, движущейся по колонке; когда молекула десорбируется (т. е. переходит из неподвижной фазы в подвижную), она передвигается по колонке быстрее, чем центр полосы, так как скорость перемещения подвижной фазы больше, чем центра полосы. Между тем, чтобы уменьшить размывание полосы, требуются условия, приближающиеся к равновесным.

Скорость процесса сорбции — десорбции (массообмен) определяется явлениями в неподвижной и подвижной фазах. Для неподвижной фазы вклад в значение высоты тарелки (H_s) описывается уравнением

$$H_s = qrd^2\bar{v}/D_s, \quad (6)$$

где q — коэффициент, учитывающий внутреннюю геометрию слоя сорбента (пленка, сфера и т. п.); r — константа, зависящая от относительной скорости перемещения хроматографируемого вещества и подвижной фазы; D_s — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в неподвижной фазе; \bar{v} — линейная скорость потока; d — толщина слоя неподвижной фазы.

Таким образом, размывание полосы уменьшается при ускорении процесса сорбции-десорбции в неподвижной фазе. В распределительной хроматографии это достигается использованием тонких пленок неподвижной фазы, а в адсорбционной и ионообменной — применением сорбентов с частицами малого размера. Высокая диффузионная подвижность ускоряет процесс десорбции и также

уменьшает H_s , и естественно, что при малых скоростях потока степень неравновесности уменьшается. Для подвижной фазы вклад в значение высоты тарелки H_m описывается уравнением

$$H_m = \omega d_p^2 \bar{v} / D_m, \quad (7)$$

где ω — коэффициент, учитывающий геометрию слоя сорбента; d_p — диаметр частиц; D_m — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе; \bar{v} — линейная скорость потока.

Размывание полосы уменьшается также и при ускорении процесса сорбции-десорбции в подвижной фазе, что достигается уменьшением значения ω (в результате равномерного и плотного заполнения колонки, так как уменьшаются пустоты, через которые движутся молекулы вещества до достижения неподвижной фазы). К уменьшению пустот в колонке приводит также уменьшение значения d_p . Благоприятно и высокое значение коэффициента диффузии D_m , так как при этом увеличивается скорость массопередачи.

Общая высота тарелки (ВЭТТ) H складывается из всех рассмотренных выше величин:

$$H = H_p + H_d + H_m + H_s, \quad (8)$$

$$H = 2\lambda d_p + 2\tau D_m \bar{v} + q r d^2 \bar{v} / D_s + \omega d_p^2 \bar{v} / D_m. \quad (9)$$

Это уравнение дает возможность определять условия получения минимально размытых зон, т. е. достижения максимального разрешения. Уравнение часто упрощают и записывают в виде

$$H = A + B/v + Cv$$

(уравнение Ван Деемтера).

Исходя из сказанного, можно прийти к выводу, что для достижения минимального размывания полос требуется ряд противоречащих друг другу условий:

1) необходимость снижать значения D_m для уменьшения молекулярной диффузии и увеличивать значения D_m для достижения равновесия в подвижной фазе;

2) использование мелких однородных по дисперсности частиц наполнителя колонок оказывает положительное влияние на величину H , но ограничивает скорость движения подвижной фазы;

3) линейную скорость потока следует повышать для уменьшения молекулярной диффузии, но ее следует уменьшать для достижения в системе условий, близких к равновесным.

Учитывая все это, в практике подбирают оптимальные условия для получения по возможности низких значений H . В конкретной хроматографической системе значения H можно изменить только изменяя скорости движения подвижной фазы.

На рис. 9 показана зависимость между величиной H и скоростью потока. Минимум на кривой изменения H объясняется тем, что диффузия вносит преобладающий вклад в эту величину при низких скоростях потока, а при высоких скоростях преобладает влияние массопередачи.

1.2.3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ

Разрешение R_s зависит не только от остроты пиков, но и от расстояния между их максимумами (разделение полос), которое определяется селективностью колонки (см. рис. 7), т. е. селективностью сорбента и различиями в термодинамических свойствах хроматографируемых веществ по отношению к хроматографической системе. Селективность есть мера взаимного распределения вещества в ходе хроматографического процесса и мера относительного удерживания или относительной подвижности разделяемых веществ. Удерживание вещества характеризуется временем удерживания и пропорционально коэффициентам распределения. Селективность колонки описывается уравнением

$$\alpha = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} = \frac{D_2}{D_1}, \quad (10)$$

где D_2 и D_1 — коэффициенты распределения второго и первого компонентов смеси соответственно. Коэффициент распределения D равен

$$D = C_s / C_m, \quad (11)$$

где C_s и C_m — относительные концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно. Этот коэффициент в зависимости от вида хроматографии называют различно. Например, в ионообменной и распределительной хроматографии это коэффициент распределения, в адсорбционной — коэффициент адсорбции, в проникающей — коэффициент проницаемости.

Для разделения двух веществ необходимо так подобрать подвижную и неподвижную фазы, чтобы $D_1 \neq D_2$.

Коэффициент распределения входит в уравнение, которое описывает удерживание в хроматографическом процессе

$$V_R = V_m + DV_s, \quad (12)$$

где V_R — удерживаемый объем; V_m — объем подвижной фазы; V_s — объем неподвижной фазы.

Таким образом, удерживаемый объем V_R равен сумме удерживаемых объемов компонента, не удерживаемого колонкой V_m , и объема подвижной фазы, необходимого для элюирования анализируемого компонента DV_s . Если значение D велико, то наблю-

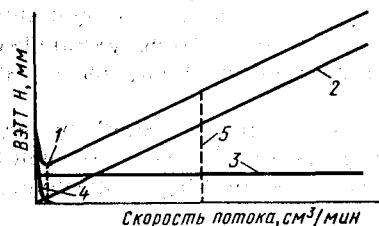


Рис. 9. Зависимость ВЭТТ от скорости потока:

1 — оптимальная скорость потока; 2 — массопередача ($H_s + H_m$); 3 — вихревая диффузия (H_p); 4 — молекулярная диффузия (H_d); 5 — практически используемая скорость потока

дается большое сродство компонента к неподвижной фазе и сильное удерживание его колонкой. Из уравнения (12) следует, что селективность колонки можно повысить за счет изменения D (D зависит от температуры, природы подвижной и неподвижной фаз), а также изменения объема неподвижной фазы. В уравнении (12) D — величина постоянная, поэтому при изменении отношения V_m/V_s изменяется разделение хроматографических полос. Это отношение называется коэффициентом емкости колонки (k) и выражается уравнением

$$k = \frac{DV_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m}. \quad (13)$$

При малых значениях k компоненты слабо удерживаются колонкой и наблюдается плохое разделение. При больших значениях k разделение улучшается, но увеличивается время разделения. Оптимальные значения k лежат в интервале 1,5—4. Значение коэффициента емкости колонки можно изменять, меняя V_s , V_m , а также D .

Преобразованием уравнений (1), (2), (10) и (13) получают уравнение, которое связывает разрешение с эффективностью, селективностью и коэффициентом емкости колонки:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{a-1}{a} \right) \left(\frac{k}{k+1} \right), \quad (14)$$

член $\frac{1}{4} \sqrt{N}$ — выражает зависимость R_s от эффективности колонки, член $\frac{a-1}{a}$ — от ее селективности, а член $\frac{k}{k+1}$ — от коэффициента емкости колонки.

Преобразованием уравнения (14) получают выражение, позволяющее рассчитать число теоретических тарелок N , которое необходимо для достижения требуемого разрешения R_s на данной колонке при заданных a и k :

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{k+1}{k} \right)^2 \left(\frac{a}{a-1} \right)^2. \quad (15)$$

Как следует из сказанного, разделение является функцией величин D , V_s , H и L . Поэтому можно заключить, что для успешного разделения веществ нужно:

1) выбрать подвижную и неподвижную фазы, так чтобы коэффициенты распределения (D) для разделяемых веществ были различны;

2) увеличивать количество неподвижной фазы (V_s) на единицу длины системы или увеличивать длину системы; при этом следует учитывать, что увеличение количества неподвижной фазы ухудшает разделение вследствие влияния диффузии на величину H ;

3) стремиться к минимальным значениям H , для чего работать с сорбентом, имеющим малые размеры частиц, однородным по

дисперсности, а также выбирать подвижную фазу с оптимальными коэффициентами диффузии и оптимальную скорость потока подвижной фазы.

1.3. ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1.3.1. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Принцип ионного обмена и терминология. При контакте с растворами электролитов некоторые твердые вещества способны обмениваться ионами с раствором. Для осуществления ионного обмена необходимо, чтобы среда обеспечивала диссоциацию растворенных веществ. Способность к обмену ионов обнаружена у очень многих природных неорганических и органических веществ. Их изучение послужило основой для синтеза веществ, обладающих ионообменными свойствами.

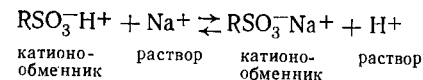
Вещества, способные к обмену содержащихся в них ионов на ионы раствора, в который они погружены, называют ионообменниками (иногда — ионитами).

Это твердые, нерастворимые и ограниченно набухающие в воде полимерные вещества. Они состоят из каркаса (матрицы), имеющего положительный или отрицательный заряд, и *ионогенных* (активных) групп; подвижные ионы этих групп способны обмениваться на ионы раствора с зарядом того же знака. Если между ионообменником и раствором происходит обмен катионов, то ионообменник называют *катионообменником*; если между ионообменником и раствором происходит обмен анионов, ионообменник называют *анионообменником*. Катионообменники представляют собой вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы кислотного характера (например, сульфокислотные или карбоксильные). Химические формулы катионообменников могут быть схематически изображены, например, следующим образом: $\text{RSO}_3^- \text{H}^+$, $\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$ (или просто RH , RNa). В первом случае говорят, что катионообменник находится в H -форме, во втором — в Na -форме. R — полимерная часть катионообменника, $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ — ионогенная группа, где SO_3^- — *фиксированный ион*, H^+ — *противоион*.

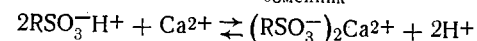
Ионогенные группы прочно связаны с матрицей ионообменника. Протвиоионы (в наших примерах Na^+ и H^+) подвижны внутри матрицы и могут обмениваться на ионы того же знака, находящиеся в растворе.

Катионообменники являются поливалентными анионами с положительно заряженными протвиоионами.

Катионообменные реакции записываются, как обычные химические гетерогенные реакции:



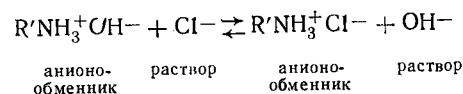
или



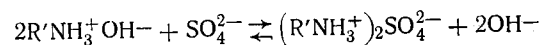
Анионообменники представляют собой вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы основного характера (например, аминогруппы). Химические формулы анионообменников могут быть схематически изображены, например, так: $R'NH_3^+ OH^-$ или $R'NH_3^+ Cl^-$. В первом случае анионообменник находится в OH^- -форме, во втором — в Cl^- -форме. R' — полимерная матрица анионообменника, $-NH_3^+ OH^-$ — ионогенная группа, где NH_3^+ — фиксированный ион, OH^- — противоион.

Анионообменники являются поливалентными катионами с отрицательно заряженными противоионами.

Анионообменные реакции можно записывать следующим образом:



или



Таким образом, матрица катионообменника является *полианионом*, а матрица анионообменника — *поликатионом*.

Кроме катионообменников и анионообменников известны амфотерные ионообменники (амфолиты), которые содержат и кислотные, и основные группы.

Процесс ионного обмена обратим, т. е. поглощенные ионообменником ионы легко можно перевести обратно в раствор, что имеет исключительно большое практическое значение. Ионный обмен сходен с адсорбцией в том отношении, что и здесь имеет место поглощение растворенного вещества твердым телом. Характерным различием адсорбции и ионного обмена является то, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионообменник отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака.

Каждый ионообменник характеризуется *обменной емкостью*, т. е. количеством ионов, способных к обмену. Обменная емкость является постоянной для данного ионообменника и определяется плотностью заряда каркаса.

Предложена довольно наглядная модель, объясняющая ряд свойств ионообменников (рис. 10, а, б). Ионообменник представляют в виде губки, в порах которой циркулируют противоионы. При погружении губки в раствор в нее переходит часть противоионов раствора. При этом должна сохраняться электронейтральность губки — ее заряд компенсируется зарядами противоионов, перешедших в губку. Если ионообменник помещен в раствор электролита, то между противоионами ионообменника А и ионами раствора В с зарядом того же знака протекает обмен: ионы А

переходят в раствор, ионы В — в ионообменник. Через некоторое время устанавливается ионообменное равновесие.

Ионогенные группы обладают гидрофильным характером. Поэтому при погружении в водный раствор электролита в ионообменник проникает растворитель, что вызывает *набухание* ионообменника. При этом в ионообменник проникают и ионы, имеющие заряд, противоположный заряду противоионов. Они называются *коионами*.

Приведенная выше модель достаточно правильно отражает ряд свойств ионообменников, а именно: 1) показывает, что ионный обмен протекает стехиометрично; 2) что емкость ионообменников не зависит от природы противоионов; 3) дает понятие о скорости ионного обмена как диффузионного процесса, скорость которого зависит от подвижности противоионов. Но данная модель не может объяснить целый ряд особенностей процесса ионного обмена (например, селективность действия ионообменников).

По химической природе каркаса иониты могут быть неорганическими и органическими.

Ионообменные смолы. Наибольшее значение для аналитической практики имеют органические синтетические полимерные вещества — *ионообменные смолы*. Известно, что с увеличением молекулярной массы растворимость высокомолекулярных соединений линейного строения уменьшается, но все-таки соединения с

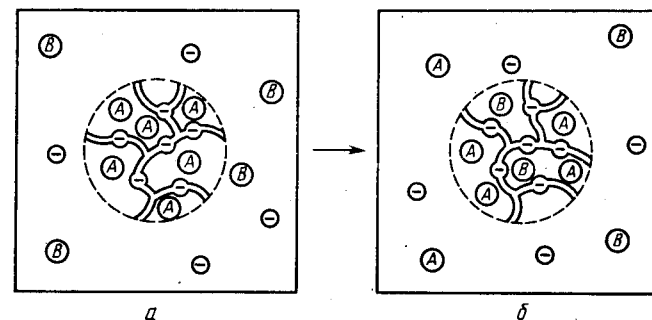


Рис. 10. Схематическое изображение обмена ионами между ионообменником и раствором:

а — начальное состояние; б — равновесие

очень высокой молекулярной массой (например, полистирол с $M=1\,200\,000$) обладают заметной растворимостью. Получение полностью нерастворимых полимеров достигается резким увеличением молекулярной массы за счет образования поперечных связей между линейными цепями. Путем сшивания линейных полимеров поперечными цепями получают гигантские молекулярные сетки.

Одна гигантская молекула практически образует зерно ионообменника.

Введение в такие сетки ионогенных групп, обладающих гидрофильными свойствами, вызывает гидратацию макромолекулы, усиливает ее тенденцию к растворимости, придает ей определенную эластичность и вызывает набухание. Чем больше в молекуле ионообменника поперечных связей, тем он менее склонен к набуханию.

Таким образом, свойства ионообменных смол в основном определяются числом и типом ионогенных групп и плотностью пространственной сетки матрицы (числом поперечных связей). От последней зависят степень набухания и подвижность ионов, а следовательно, скорость обмена и другие процессы в ионообменнике. От типа и свойств ионогенных групп зависит ряд ионообменных свойств смолы.

Если ионообменная смола содержит кислые ионогенные группы, то она является *катионообменной* смолой. Наиболее часто такими группами являются $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ и т. д. *Анионообменные* смолы имеют в своей структуре ионогенные группы основного характера, например $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{N}$.

Катионообменные смолы являются высокополимерными нерастворимыми кислотами, а анионообменные смолы — высокополимерными нерастворимыми основаниями. При внесении сухого ионообменника в воду ионная связь в нем ослабляется и происходит его диссоциация, например RSO_3^-H^+ , а при контакте набухшего ионообменника с раствором электролита осуществляется процесс ионного обмена между противоионами ионообменника и ионами электролита с зарядом того же знака.

Степень диссоциации ионообменника зависит главным образом от его химической природы и свойств раствора. Например, катионообменники, содержащие группу $-\text{SO}_3\text{H}$ (сильная кислота), хорошо диссоциируют и способны к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной среде. Они называются *сильнокислотными* катионообменниками. Наоборот, катионообменники с ионогенной группой $-\text{COOH}$ (слабая кислота) в кислой среде диссоциируют плохо. Они способны к диссоциации, а следовательно, к реакциям обмена только в нейтральной и щелочной средах, т. е. являются *слабокислотными* катионообменниками. Аналогично при анионном обмене анионообменники, содержащие в своей структуре слабоосновные группы (первичные, вторичные, третичные аминогруппы), диссоциируют и способны к обмену лишь при $\text{pH} < 7$ (*слабоосновные* анионообменники); анионообменники, содержащие в своей структуре сильноосновные группы, диссоциируют в кислой, нейтральной и даже щелочной средах (*сильноосновные* анионообменники).

Ионообменные смолы принято классифицировать по характеру присутствующих в них ионогенных групп. Так, катионообменные

смолы подразделяют на два класса нерастворимых высокополимерных кислот: 1) с однотипными кислыми группами и 2) с разнотипными кислыми группами.

Аналогично классифицируют и анионообменники как нерастворимые высокополимерные основания двух групп: 1) с однотипными основными группами; 2) с разнотипными основными группами. Ионообменные смолы первой группы называют *монофункциональными*, второй — *полифункциональными*. Характер присутствующих в ионообменной смоле групп легко определяется потенциометрическим титрованием (катионообменники титруют щелочью, анионообменники кислотой). Как видно из рис. 11, кривые титрования катионообменных смол аналогичны кривым титрования растворимых сильных и слабых кислот и их смесей.

Общие представления о синтезе ионообменных смол. Ионообменные смолы в настоящее время синтезируют достаточно успешно. При синтезе ионообменной смолы должна быть получена пространственная сетчатая матрица из углеводородных цепочек с закрепленными в ней ионогенными группами. Продукт должен удовлетворять определенным требованиям: быть нерастворимым (т. е. иметь возможно большее число поперечных связей в структуре), обладать гидрофильностью (т. е. содержать достаточное число пространственно доступных ионогенных групп в молекуле).

Ионообменные смолы получают реакциями поликонденсации или реакциями полимеризации. При их синтезе методом поликонденсации чаще всего получают полифункциональные смолы, а методом полимеризации — монофункциональные. И в том, и в другом методе реакцию необходимо проводить так, чтобы получались достаточно разветвленные цепи, связанные друг с другом «мостиками».

Пористость (сетчатость) ионообменной смолы характеризуется процентным содержанием дивинилбензола (ДВБ) в полимерной смеси стиролов, используемых для синтеза смолы. Процент ДВБ обычно составляет от 1 до 16. Наиболее часто употребляемые ионообменники содержат 4—9 % ДВБ.

Селективность ионообменных смол. В аналитической химии и в промышленности важной является проблема селективности действия ионообменных смол. Сильнокислотные и сильноосновные ионообменные смолы вступают в реакции обмена с любыми ионами раствора при условии одноименности заряда. Поэтому они получили название *универсальных* ионообменников. Однако имеются

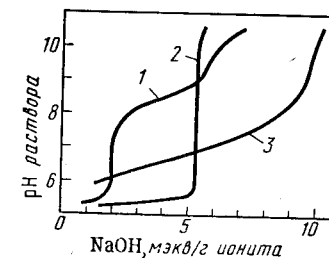


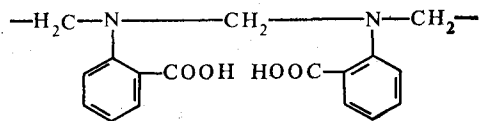
Рис. 11. Кривые титрования различных катионообменников:

1 — бифункционального, содержащего сильнокислотную и слабокислотную функциональные группы; 2 — сильнокислотного; 3 — слабокислотного

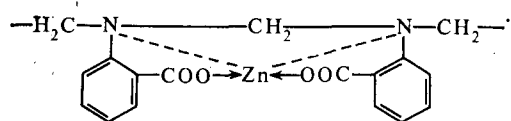
многочисленные возможности синтеза ионообменников селективного действия.

Способы достижения селективности действия ионообменника различны. Один из таких способов — изменение пористости, т. е. изменение числа поперечных связей в матрице. Длина и частота расположения поперечных связей в матрице ионообменника могут быть различны: путем их варьирования можно создавать «ионитовые сита», проницаемые для одних ионов и способные к их обмену и непроницаемые для других. В частности ионитовые сита с большим числом поперечных связей нашли применение для отделения некоторых органических ионов, имеющих большой радиус, от неорганических с малым радиусом.

Другой путь достижения селективности действия — это получение таких ионообменников, которые способны к селективным химическим реакциям, например к реакциям комплексообразования. Так, комплексообразующими свойствами обладают ионообменники, содержащие фосфорнокислые, карбоксильные и т. п. ионогенные группы. Таким образом, селективность действия ионообменников обуславливается различными ионогенными группами или различным их взаиморасположением в матрице смолы. По мере уменьшения степени ионизации ионогенных групп возрастают различия в прочности связи отдельных ионов раствора с ионообменником. Для слабокислотных катионообменников характерно усиление связи с повышением валентности иона, что очень благоприятно для разделения разновалентных ионов. Это свойство можно еще усилить, изменяя взаимное расположение ионогенных групп, придавая им комплексообразующие свойства. Примером селективных ионообменников может служить катионообменник, имеющий следующую структуру элементарной ячейки:

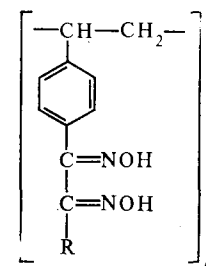


Для него характерна избирательная сорбция ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Очевидно, что с перечисленными ионами катионообменник связан не только ионными, но и координационными связями:

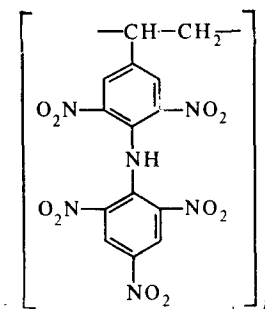


Высокой селективностью по отношению к элементам обладают ионообменники, содержащие комплексообразующие группировки. Например, получен ионообменник, содержащий глиоксимные груп-

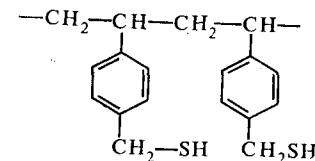
пировки и обладающий селективным действием по отношению к ионам Ni^{2+} :



Получена также полистирольная смола, соответствующая дикриламину (реактиву на K^+); она селективна для ионов K^+ :



Ионообменник со структурой цепи



специфично сорбирует группу катионов, дающих труднорастворимые сульфиды.

Ионообменники, содержащие органические комплексанты, называются *хелатообразующими* ионообменниками. В настоящее время хелатообразующие ионообменники с повышенной селективностью успешно получают внедрением лигандов в полистирольный каркас в процессе синтеза. Но они широко не применяются вследствие сложности их синтеза и высокой стоимости. Кроме того, большим их недостатком является необратимость сорбционных процессов (сорбированные элементы практически невозможно десорбировать). Поэтому в последнее время привлекают внимание так называемые *модифицированные* ионообменники, в которых лиганд присоединяется к матрице обычного, стандартного ионо-

обменника путем ионного обмена или сорбции, а следовательно, легко может быть как введен в обменник, так и удален из него. Простейшим примером таких ионообменников могут служить анионообменники в хлорид-форме (селективно сорбируют ионы металлов, образующих в фазе смолы комплексные хлориды) или в цитрат-форме (селективно сорбируют ионы щелочноземельных элементов, дающих комплексные соединения с цитрат-ионом).

Значительно большей селективностью обладают ионообменники при переводе их в форму хелатообразующих органических реагентов, например ЭДТА, ализарина, хромотроповой кислоты и т. п. В качестве органического комплексанта, называемого модификатором, может быть использовано любое органическое соединение, содержащее в своей структуре два рода групп атомов. Одна из этих групп должна вступать в реакцию ионного обмена, вследствие чего модификатор закрепляется на ионообменнике; вторая группа должна селективно реагировать с образованием комплексного соединения с извлекаемыми из раствора элементами. Модифицированные ионообменники применяют для разделения, но главным образом для концентрирования и непосредственного определения в концентрате малых количеств неорганических веществ.

Физико-химические свойства ионообменных смол. *Обменная емкость.* Одной из важнейших физико-химических характеристик ионообменных смол, как и других ионообменников, является емкость. Она определяется содержанием в ионообменнике ионогенных групп и теоретически является постоянной величиной, не зависящей от природы противоионов. Однако практически емкость зависит и от ряда других факторов, что и вызывает осложнения в однозначности определения понятия емкости. Поэтому значения емкости всегда неопределенны, если не указаны условия, для которых они найдены.

Различают *полную обменную емкость* и *рабочую обменную емкость*. Полная емкость учитывает общее количество поглощаемых противоионов и является постоянной величиной. Рабочая емкость относится только к части противоионов, которая используется в хроматографических ионообменных колонках в тех или иных производственных условиях. Она является величиной переменной, зависящей от ряда условий (параметра колонки, зернения ионообменника, скорости пропускания раствора и т. д.).

Кроме того, различают еще 1) обменную емкость по отдельным ионогенным группам, которая соответствует предельному насыщению ионогенных групп только одного типа и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения этих групп; 2) равновесную обменную емкость, которая зависит от многих факторов, определяющих равновесие, и потому является переменной величиной.

Любое определение емкости относят к данному количеству ионообменника, к единице массы или к единице объема. В научной литературе обычно выражают емкость ионообменников в мил-

лиэквивалентах (мэк) на грамм отмытого от сорбированных веществ и сухого ионообменника в водородной (для катионообменников) или хлоридной (для анионообменников) форме. Емкость выражают также в мэк на 1 мл слоя полностью набухшего ионообменника в H- или Cl-форме.

Для определения емкости предложено много методов. Они подразделяются на *статические* и *динамические*. В статических методах ионообменник контактирует с постоянным объемом электролита. В динамическом методе определенное количество ионообменника помещают в колонку и через нее непрерывно пропускают раствор электролита. Статическими методами определяют обычно полную обменную емкость, обменную емкость по отдельным ионогенным группам и равновесную обменную емкость при различных условиях. Динамическим методом определяют полную обменную емкость и рабочую обменную емкость.

Большое практическое значение имеют постоянство емкости сильнокислых и сильноосновных ионообменников и ее практическая независимость от pH раствора, а также от природы противоионов. Напротив, емкость у ионообменников со слабокислотными и слабоосновными группами зависит от pH. Так как ионизация слабокислотных групп полностью подавлена в кислых растворах, то обмен катионообменников с такими группами практически возможен лишь в нейтральных средах и при $\text{pH} > 7$, т. е. их емкость возрастает с возрастанием pH, тогда как емкость слабоосновных анионообменников возрастает с уменьшением pH.

Набухание в воде. Ионообменные смолы в воде нерастворимы, но при погружении в воду поглощают ее, т. е. набухают. Их набухание протекает по-разному в зависимости от свойств смолы и водного раствора, в который она погружена. Чем больше в структуре смолы гидрофильных ионогенных групп (чем выше емкость смолы), тем более склонен ионообменник к набуханию. При малом числе поперечных связей в матрице ионообменника набухание может достичь больших величин. Наоборот, при высокой сетчатости ионообменника набухание снижается, так как ему препятствуют поперечные связи. Поглощенная ионообменником вода хотя и не способна растворять его, но несколько растягивает его матрицу. Таким образом, набухший ионообменник представляет собой систему: ионогенные группы и противоионы растворены в проникшей в него воде.

Набухание зависит от природы ионогенных групп — их ионизации, заряда противоиона и т. д. Например, слабокислотные катионообменники в H-форме набухают меньше, чем в формах щелочных металлов; для сильнокислотных (полностью ионизированных) катионообменников этого не наблюдается. Имеет значение и размер противоионов: противоион, имеющий в гидратированном состоянии большой радиус, будет вызывать и большее набухание. Так, если в качестве противоионов рассматривать щелочные металлы, то Li^+ при прочих равных условиях вызывает наибольшее набухание, а Cs^+ — наименьшее. Эта закономерность имеет место

только тогда, когда гидратная оболочка противоионов построена. Заряд противоионов также оказывает влияние на набухание: оно уменьшается с увеличением заряда. Наконец, набухание зависит и от концентрации внешнего раствора электролита: чем меньше концентрация, тем больше набухание.

Набухание ионообменников следует учитывать в аналитической практике, так как большое увеличение объема ионообменника приводит к неудобствам в практической работе (нарушается, например, упаковка зерен в колонке). Чаще всего для анализа используют ионообменники со сравнительно плотной структурой сетки, т. е. такие, которые набухают не сильно.

Как следует из сказанного, фазу ионообменника можно рассматривать как более или менее концентрированный раствор, находящийся под действием упругих сил макромолекулярной сетки, т. е. под давлением, которое называется *давлением набухания*. Давление набухания ограничивает дальнейшее проникновение растворителя в ионообменник и зависит от тех же факторов, что и набухание. На рис. 12 показано изменение давления набухания

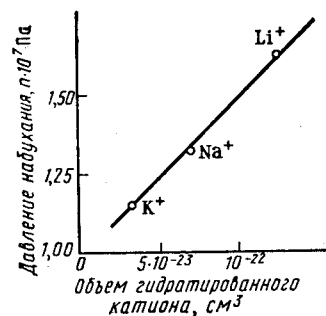


Рис. 12. Соотношение между давлением набухания катионообменника дауэкс-50 и объемом сорбированного гидратированного катиона

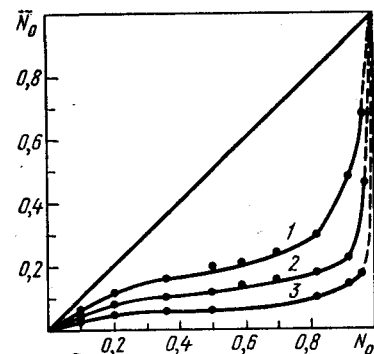


Рис. 13. Распределение органического компонента между катионообменником КУ-2 и внешним раствором:

1 — вода — метанол; 2 — вода — этанол; 3 — вода — ацетон

в зависимости от способности противоионов к гидратации. Ионообменники набухают не только в водных, но и в неводных растворителях, а также в смешанных бинарных водноорганических растворах. В последнем случае важным обстоятельством является избирательное набухание ионообменника — ионообменник поглощает обе составные части растворителя, но не в том количественном соотношении, в котором они находятся в первоначальном растворе.

Распределение компонентов смешанного растворителя между фазами ионообменника и внешнего раствора определяется прежде

всего свойствами бинарного раствора и свойствами ионообменника. На рис. 13 показано распределение органического компонента между фазами катионообменника КУ-2 \times 8 и внешнего раствора для смесей вода — метанол, вода — этанол, вода — ацетон. Как видно, асимметрия кривых распределения при прочих равных условиях зависит от природы бинарного раствора. Самая низкая тенденция к расслоению смеси на две фазы в системе вода — метанол, самая высокая в системе вода — ацетон, и это сказывается на распределении компонентов между катионообменником и внешней средой (в фазе ионообменника тенденция к расслоению увеличивается благодаря тому, что вода сорбируется противоионами, а органический растворитель — главным образом матрицей смолы). Влияние на распределение компонентов водноорганической смеси определяется и свойствами ионообменников — числом поперечных связей, природой ионогенных групп, противоионов. На рис. 14 показано распределение ацетона из бинарного раствора вода — ацетон между внешним раствором и анионообменником АВ-17 \times 8 в NO₃-, Cl- и SO₄-формах. Асимметрия кривых распределения увеличивается (фаза ионообменника больше обогащена полярным растворителем) в ряду NO₃⁻ < Cl⁻ < SO₄²⁻. В этом же ряду повышается энергия гидратации противоионов.

Существует много методов определения набухания ионообменников. Например, определяют массу воды в граммах, поглощенную 1 г сухого ионообменника. Набухший ионообменник взвешивают после отделения от него капель раствора. В этом случае набухание выражают в граммах H₂O на 1 г ионообменника.

Адсорбция растворенных веществ.

Ионообменники в контакте с растворами поглощают не только растворитель, но и растворенные вещества. Имеются в виду растворы, в которых обмен ионов не может происходить. Например, катионообменник в H-форме в растворе HCl или CH₃COOH поглощает некоторые количества кислоты за счет распределения растворенных веществ между внешним раствором и фазой ионообменника. Поглощение растворенных веществ является, как правило, обратимым процессом. Поэтому вещества, проникшие в ионообменник, можно легко удалить, промывая ионообменник чистым растворителем.

Существует значительное различие между адсорбцией неэлектролитов (а также слабых электролитов) и сильных электролитов. Поглощение слабых электролитов и неэлектролитов состоит в распределении их между внешним раствором и жидкостью в

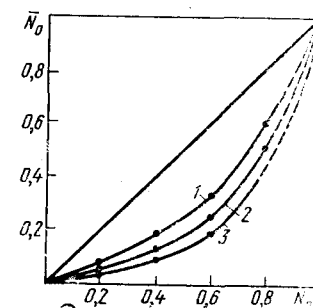


Рис. 14. Распределение ацетона между внешним раствором и АВ-17 в разных формах в зависимости от противоиона:

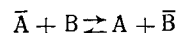
1 — в NO₃-форме; 2 — в Cl-форме; 3 — в SO₄-форме

порах ионообменника и описывается изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха. При распределении имеет значение сетчатость (поперечная связанность) матрицы ионообменника: большие молекулы не могут проникнуть через узкие поры и поэтому не поглощаются сильносшитыми ионообменниками или сорбция их очень мала. Закономерности адсорбции сильных электролитов иные, так как при этом действуют электростатические силы, которые не играют роли при адсорбции слабых электролитов и неэлектролитов.

Если катионообменник, насыщенный противоионами А, контактирует с разбавленным раствором сильного электролита АУ, то концентрация катионов А в ионообменнике больше, чем в растворе, а концентрация анионов больше в растворе, чем в ионообменнике. Поэтому катионы стремятся диффундировать из фазы сорбента в раствор, а анионы — из раствора в фазу ионообменника. В результате этого процесса на границе раздела фаз возникает разность потенциалов — потенциал Доннана. При равновесии стремление ионов к диффузии из-за возникшего градиента концентрации компенсируется действием электрического поля. Разность потенциалов частично или полностью вытесняет электролит из ионообменника. Практически ионообменник, находящийся в равновесии с раствором сильного электролита, всегда содержит небольшое количество катионов, а также эквивалентное им количество противоионов, избыточное по сравнению с количеством противоионов, необходимых для нейтрализации заряда фиксированных ионов. Доннановский потенциал тем выше, чем больше разность концентраций в ионообменнике и в растворе; он растет с уменьшением концентрации раствора и с увеличением концентрации фиксированных ионов. Значение доннановского потенциала обратно пропорционально заряду иона. Если ионообменник насыщен многозарядным ионом, то уже небольшая разность потенциалов компенсирует стремление противоионов к диффузии в раствор.

Таким образом вытеснению сильного электролита из фазы ионообменника способствуют малая концентрация внешнего раствора, высокая емкость и большая степень поперечной связанности ионообменника. Только сильное сродство ионообменника к иону электролита противодействует исключению электролита из фазы ионообменника.

Ионообменное равновесие. Если ионообменник, насыщенный противоионами А, поместить в раствор электролита ВУ, то происходит обмен ионов: часть ионов А в ионообменнике замещается на ионы В, и, следовательно, в растворе часть ионов В замещается ионами А:



где А, В — ионы в растворе, \bar{A} и \bar{B} — ионы в фазе ионообменника.

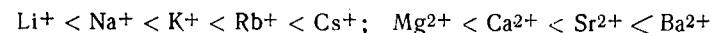
Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен, если не осложняется побочными реакциями в обеих фазах (гидролиз, по-

лимеризация и др.). Состояние равновесия, к которому стремится система, называется *ионообменным равновесием*. При теоретическом обсуждении ионообменного равновесия обычно употребляется термодинамическая константа равновесия. Она определяется термодинамическим соотношением $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{B/A}$, где ΔG° — изменение стандартной свободной энергии при полном переводе 1 моль ионообменника из А-формы в В-форму.

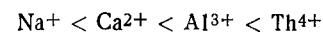
$$K_{B/A} = \frac{a_{\bar{B}} a_A}{a_B a_{\bar{A}}} = \frac{\bar{X}_B X_A f_{\bar{B}} f_A}{X_B \bar{X}_A f_B f_{\bar{A}}}$$

где a_A и a_B — активности обоих ионов в водном растворе; $a_{\bar{A}}$ и $a_{\bar{B}}$ — активности в фазе ионообменника; f_A и f_B — коэффициенты активности ионов А и В в растворе; $f_{\bar{A}}$ и $f_{\bar{B}}$ — коэффициенты активности тех же ионов в ионообменнике; \bar{X}_A и \bar{X}_B — эквивалентные доли противоионов А и В в ионообменнике; X_A и X_B — эквивалентные доли тех же ионов в растворе; $X_A + X_B = 1$, $\bar{X}_A + \bar{X}_B = 1$. Термодинамическая константа равновесия зависит только от температуры и не дает никаких сведений о положении равновесия при определенных условиях опыта. Количественный расчет равновесия затруднен, так как не существует независимых способов определения отношения коэффициентов активности в фазе ионообменника. Поэтому для описания ионообменного равновесия используют такие понятия, как коэффициент селективности, исправленный коэффициент селективности и коэффициент распределения. Прежде чем обсуждать эти величины, рассмотрим современные представления о селективности ионного обмена.

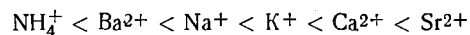
Селективность ионного обмена. Ионообменная селективность — чрезвычайно сложное явление. До сих пор нет полной ясности относительно определяющих факторов и механизмов селективности ионного обмена. При ионообменном равновесии в системе количественные соотношения противоионов А и В в растворе иные, чем в ионообменнике. Как правило, ионообменник предпочтительнее поглощает один из противоионов, т. е. проявляет определенную избирательность или селективность. Экспериментально установлены так называемые *ряды сродства* или *ряды селективности* ионов по отношению к ионообменникам. В этих рядах каждый последующий ион сорбируется сильнее предыдущего. Так, для низких концентраций раствора и комнатной температуры установлена следующая последовательность в сорбируемости ионов с одинаковым зарядом на сульфокатионообменниках:



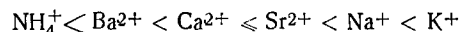
т. е. сродство ионов с одинаковыми зарядами возрастает с возрастанием порядкового номера элемента. Показано, что при тех же условиях, но для ионов с разными зарядами сродство увеличивается с увеличением заряда:



С изменением условий проведения ионного обмена можно наблюдать также и «обращение» ряда. Часто ряд изменяется в зависимости от природы ионообменника. Так, установленный для сульфифенольных катионообменников ряд

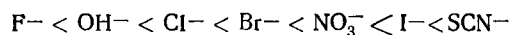


для сульфогля приобретает вид



При работе со слабокислотными катионообменниками следует учитывать, что степень ионизации ионогенных групп зависит от pH и состава раствора. Ряд сродства щелочных металлов на карбоксильных катионообменниках противоположен таковому, установленному для сульфокатионообменников (например, Li^+ сорбируется сильнее K^+).

Ряды сродства установлены и для анионообменников. Например, для сильноосновных анионообменников установлен следующий ряд сорбируемости:



Для качественного описания явления ионообменной селективности рассматривают взаимодействия в фазе раствора и в фазе ионообменника, а именно, взаимодействия между молекулами воды, между обменивающимися противоионами и молекулами воды, между противоионами и коионами в растворе, между противоионом и ионогенной группой матрицы ионообменника. При этом ионообменник рассматривают как концентрированный раствор электролита. От обычного концентрированного раствора он отличается, во-первых, тем, что ионы одного типа неподвижно закреплены на матрице ионообменника, и, во-вторых, тем, что матрица изменяет структуру воды внутри ионообменника. Эффективная диэлектрическая проницаемость в ионообменнике значительно ниже, чем в воде.

Селективность ионного обмена определяется сродством обменивающихся ионов к каждой фазе — ионообменника и раствора. Сильное взаимодействие одного из ионов, А или В, с фиксированными группами ионообменника не гарантирует высокой селективности ионообменника по отношению к этому иону, потому что данный ион может столь же сильно взаимодействовать с ионами или молекулами воды в фазе раствора.

Явления селективности могут возникать исключительно за счет взаимодействий в фазе раствора. По Райхенбергу, селективность — это конкурентная борьба коионов раствора, ионогенных групп ионообменника и молекул воды обеих фаз (раствора и ионообменника) за сольватацию обменивающегося противоиона. Термин «сольватация» в данном случае охватывает все явления, приводящие к рассеиванию заряда иона и снижению его свободной энергии. Направление реакции ионного обмена определяется тем противоионом, при сольватации которого достигается большее сни-

жение свободной энергии. Ион, менее склонный к сольватации, вытесняется в фазу с более слабыми сольватирующими свойствами.

Например, из двух ионов А и В, если ион А гидратирован сильнее, чем ион В, ион А при прочих равных условиях будет находиться в разбавленной водной фазе раствора, где имеется больше «свободных» молекул воды для его гидратации, чем в концентрированной фазе ионообменника. Значит, ион В переходит в фазу ионообменника не потому, что он обладает каким-то особым сродством к фазе ионообменника, а просто потому, что склонность иона А к гидратации выражена сильнее. Если, к тому же, ион А сильнее, чем ион В, взаимодействует с коионами раствора, селективность ионообменника по отношению к иону В будет еще больше. При этом движущей силой селективности будет комплексобразование иона А в растворе, а не взаимодействие иона В с ионообменником. Если противоионы неодинаково взаимодействуют с фиксированными группами ионообменника, т. е. ион А взаимодействует с ними сильнее, то селективность ионообменника к иону В понизится. Таким образом положение ионообменного равновесия определяется доминирующей из ряда конкурирующих реакций противоионов — с ионогенными группами матрицы, коионами в растворе и с водой в обеих фазах.

Коэффициент селективности. Относительная способность ионообменника предпочтительно извлекать один из двух ионов из данного раствора характеризуется коэффициентом селективности $K_{В/А}$. При формальном применении закона действующих масс к ионному обмену можно записать выражение для коэффициента селективности следующим образом:

$$K_{В/А} = \frac{\bar{X}_В}{\bar{X}_А} \frac{X_A}{X_B} \quad (16)$$

Величиной $K_{В/А}$ в количественной форме выражается относительный ионный состав двух фаз — ионообменника и раствора. Для обмена противоионов разного заряда выражение для коэффициента селективности приобретает вид

$$K_{В/А} = \frac{\bar{X}_В^a}{\bar{X}_А^b} \frac{X_A^b}{X_B^a} \quad (17)$$

где a и b — абсолютные значения зарядов ионов А и В соответственно.

Коэффициент селективности можно вычислять из экспериментальных данных. Если обменивающиеся ионы имеют одинаковый по значению заряд, то коэффициент селективности не зависит от единиц измерения концентраций в фазах раствора и смолы. При обмене ионов с различающимися значением зарядов вследствие различия показателей в уравнении значение $K_{В/А}$ зависит от еди-

ниц, которые использованы для выражения концентраций в обеих фазах.

Для растворов используют обычно молярные или эквивалентные концентрации, для фазы ионообменника — либо молярные, либо эквивалентные доли. Любое значение коэффициента селективности, отличное от единицы, есть мера относительного различия в сродстве двух фаз к обоим конкурирующим противоионам. Если $K_{B/A} = 1$, то селективность отсутствует. Значение коэффициента селективности отражает суммарный результат всех взаимодействий как в фазе раствора, так и в фазе ионообменника, оказывающих влияние на селективность.

Исправленный коэффициент селективности. Ионообменное равновесие можно охарактеризовать также исправленным коэффициентом селективности, который получают, заменяя в выражении для коэффициента селективности эквивалентные доли ионов А и В в растворе активностями

$$K'_{B/A} = \frac{a_A \bar{X}_B}{a_B \bar{X}_A} = \frac{\bar{X}_B X_A f_A}{\bar{X}_A X_B f_B} \quad (18)$$

Отношение f_A/f_B показывает, насколько стремление иона В покинуть фазу раствора больше или меньше, чем стремление иона А. С помощью отношения f_A/f_B в коэффициент $K_{B/A}$ вводится поправка на ту долю селективности, которая обусловлена не свойствами ионообменника, а взаимодействиями в растворе. Используя исправленный коэффициент селективности вместо коэффициента селективности, мы как бы исключаем ту долю селективности, которая зависит от свойств раствора, т. е. обусловлена взаимодействиями в растворе.

Коэффициент распределения. Для описания состояния ионообменного равновесия на практике часто используют концентрационный коэффициент распределения D_c — отношение общей (аналитической) концентрации вещества в ионообменнике к его аналитической концентрации в растворе. Концентрации рассчитывают на 1 см³ набухшего ионообменника (или 1 г сухого) и 1 см³ раствора. Коэффициенты распределения определяют статическим или динамическим методом и используют в практике для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения элементов. Способность двух ионов к разделению определяется **фактором разделения** $\alpha_{A/B}$. Фактор разделения — это отношение коэффициентов распределения двух веществ для конкретных условий при определенной температуре:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (19)$$

Концентрационный коэффициент распределения одного микрокомпонента не зависит от присутствия другого микрокомпонента. Согласно гипотезе Никольского — Гапона, которая подтверждена

рядом работ, обмен любой пары ионов протекает независимо от присутствия других ионов в растворе. Количество сорбированного ионообменником микрокомпонента прямо пропорционально его концентрации в растворе. Для разделения двух ионов необходимо, чтобы их концентрационные коэффициенты распределения значительно различались.

Графическое изображение ионообменного равновесия — изотерма обмена. Графическое изображение данных по ионообменному равновесию дает сведения о селективности ионообменника в разных условиях опыта. Схематическое изображение изотермы обмена приведено на рис. 15. Изотерма обмена отражает зависимость эквивалентной доли противоиона А в ионообменнике \bar{X}_A от его эквивалентной доли в растворе X_A и показывает, в какой степени соотношение концентраций противоионов А и В в ионообменнике отклоняется от соотношения их в растворе при заданной температуре. Изотерма обмена для ионообменника, не обладающего селективностью к ионам А или В, выражается прямой линией, наклоненной под углом в 45° к оси абсцисс. Селективность ионообменника обуславливает нелинейность изотермы. Коэффициент разделения для некоторого произвольно выбранного состава дается отношением площадей I и II, которые касаются изотермы в заданной точке.

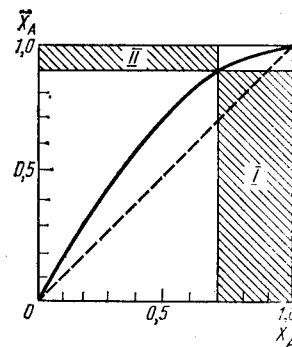


Рис. 15. Графическое изображение равновесия между ионообменником и раствором при обмене ионов А и В

Влияние температуры на ионообменное равновесие. Влиянием температуры на ионообменное равновесие можно пренебречь, поскольку ионный обмен можно рассматривать как чисто диффузионный процесс, тепловой эффект которого невелик. Исключение составляют реакции нейтрализации на катионообменниках в Н-формах и аннонообменниках в ОН-формах. Ионообменники более селективны при обычной температуре, чем при повышенной.

Влияние концентрации обмениваемых ионов на ионообменное равновесие. Ионообменное равновесие определяется не только относительным сродством ионов к ионообменнику, но и относительными концентрациями ионов. Это используют при регенерации ионообменников: ионы с малым сродством к ионообменнику, но большей концентрации способны замещать ионы с большим сродством к ионообменнику. Зависимость концентрации противоиона в ионообменнике от его концентрации в растворе при определенных условиях и постоянной температуре выражается изотермой ионного обмена.

Кинетика ионного обмена. Для понимания процессов ионного обмена и ионообменной хроматографии важно кроме самого равновесия рассматривать и скорость его установления. Состояние

равновесия наступает через определенное время — от нескольких секунд до нескольких дней. Иногда реакция обмена протекает так медленно, что истинное равновесие практически не наступает. Скорость установления ионообменного равновесия зависит от многочисленных факторов, в том числе свойств ионообменника и растворителя. При достаточно высокой степени ионизации функциональных групп у сильноосновных и сильнокислотных ионообменников скорость установления равновесия больше, чем у слабоосновных и слабокислотных ионообменников. Например, слабокислотные ионообменники в Н-форме и слабоосновные анионообменники в ОН-форме набухают незначительно, и обменные реакции осуществляются на них очень медленно. Скорость обмена при этом зависит от рН. Ионообменные реакции в неводной среде, особенно в неполярных растворителях, протекают очень медленно, значительно медленнее, чем в воде. Это связано с меньшим набуханием ионообменников в водноорганических и неводных средах, образованием обмениваемых противоионами ионных пар с ионогенными группами матрицы.

Чтобы проверить, достигнуто ли состояние равновесия, лучше всего проводить обмен первого противоиона на второй и наоборот, т. е. достигать равновесия с обеих сторон. Для количественного определения противоионов в растворе и в ионообменнике можно применять любые обычные аналитические методы.

Рассмотрим механизм ионного обмена с точки зрения кинетики. При обмене между двумя фазами происходит перенос противоионов в обеих фазах к поверхности раздела и от нее. Этому переносу ионов в растворе способствует его перемешивание. Однако даже при самом эффективном перемешивании зерно ионообменника остается всегда окруженным неподвижной пленкой раствора (пленка Нернста). Толщина пленки примерно 10^{-3} — 10^{-2} см. Процесс обмена, происходящий между зернами ионообменника и хорошо перемешиваемым раствором, сводится к трем последовательным стадиям: I — диффузия обменивающихся противоионов через стационарную пленку, окружающую зерно ионообменника; II — диффузия их в зерно ионообменника; III — химический обмен. Собственно обмен — стадия III — протекает практически мгновенно, поэтому ионный обмен рассматривают как чисто диффузионный процесс, скорость которого определяется самой медленной стадией: либо диффузией в пленке — «пленочная кинетика», либо диффузией в зерне — «гелевая кинетика». Все факторы, которые увеличивают диффузионный поток в пленке и уменьшают поток в зерне, способствуют гелевой кинетике; пленочной кинетике благоприятствуют факторы, увеличивающие диффузионный поток в зерне и уменьшающие его в пленке. Например, диффузия в пленке может быть скоростьюопределяющей стадией в системах с более высокой концентрацией фиксированных ионов, с меньшим числом поперечных связей в матрице ионообменника, с меньшим размером зерен, с меньшей концентрацией раствора ($<0,01$ М), при более слабом перемешивании раствора. При

обмене в растворах с концентрацией $>0,01$ М лимитирующей стадией является, как правило, диффузия в геле. Скорость обмена в большинстве хроматографических колонок определяется диффузией в зерне. При средних скоростях потока подвижной фазы и больших значениях коэффициента распределения лимитирующей стадией является диффузия в пленке. При увеличении скорости потока подвижной фазы в колонке уменьшается толщина пленки и вследствие этого растет скорость массообмена.

Существует много методов установления кинетического механизма, т. е. стадии, лимитирующей скорость ионообменного процесса. Если скорость обмена определяется диффузией в пленке, то зависимость степени достижения равновесия F от времени t выражается уравнением $-\ln(1-F) = K_c t$ (K_c — константа скорости); если же скоростьюопределяющей стадией является диффузия в геле, эта зависимость выражается уравнением $F = K_c t^{1/2}$ при малых значениях t ($F \leq 0,05$). При этом степень достижения равновесия $F = C_{в,t} / C_{в,\infty}$ — это отношение концентраций иона В в ионообменнике в момент времени t и при равновесии.

Построение графических зависимостей $-\ln(1-F) = f(t)$ и $F = f(t)$ на основании экспериментально полученных значений F и t позволяет отличить гелевую кинетику от пленочной. При пленочной кинетике должна получиться прямолинейная зависимость $-\ln(1-F) = K_c t$; при гелевой кинетике зависимость $F = K_c t^{1/2}$ должна выражаться кривой, которая при малых значениях t имеет прямолинейный ход, а затем искривляется (рис. 16).

Скоростьюопределяющая стадия может быть установлена также на основании данных о зависимости скорости обмена от размера

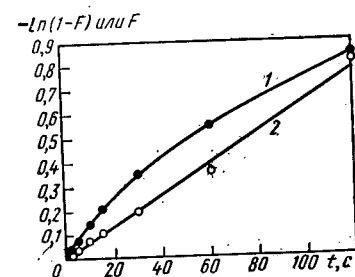


Рис. 16. Зависимость $-\ln(1-F)$ (1) и F (2) от времени t для ионообменных реакций: скоростьюопределяющей стадией является диффузия в пленке. Концентрация раствора 0,0001 М

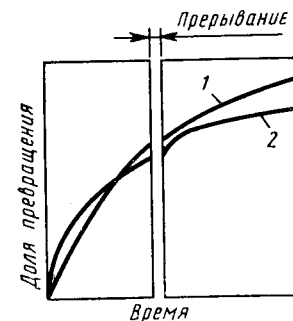


Рис. 17. Схематическое изображение метода «прерывания» в случае пленочной (1) и гелевой (2) кинетики

частиц, количества поперечных связей, концентрации раствора, скорости перемешивания. Если скоростьюопределяющей стадией является диффузия в геле, скорость обмена обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц, зависит от числа поперечных

связей и не зависит от концентрации и интенсивности перемешивания раствора. С повышением температуры скорость диффузии в зерне увеличивается в большей степени, чем скорость диффузии в пленке. В случае пленочной кинетики скорость обмена пропорциональна концентрации раствора, обратно пропорциональна радиусу частиц и при одинаковой концентрации фиксированных ионов не зависит от количества поперечных связей в ионообменнике.

Надежные сведения о механизме кинетики дает *метод прерывания*, при котором ионообменный процесс на некоторое время прерывают, например при отделении зерен ионообменника от раствора. Если скорость ионообменного процесса лимитирует диффузия в пленке, то прерывание контакта фаз на некоторый промежуток времени не влияет на скорость обмена после возобновления контакта. При гелевой кинетике после возобновления контакта фаз скорость обмена оказывается большей, чем до прерывания процесса, так как за то время, на которое ионообменник и раствор были отделены друг от друга, градиент концентрации внутри зерна успевает снизиться. Схематическое изображение метода прерывания в случае гелевой и пленочной кинетики приведено на рис. 17.

Изменение внешних условий может привести к изменению кинетического механизма, т. е. скоростьюопределяющей стадии. В некоторых случаях, когда скорости диффузии в геле и пленке сравнимы, скорость ионного обмена могут контролировать обе стадии — смешанная диффузия.

Ионный обмен в колонках. Использовать ионообменники для отделения и разделения ионов можно статическим или динамическим путем (в колонке). При статическом разделении навеску ионообменника приводят в контакт с определенным объемом раствора, из которого требуется удалить те или иные ионы. Но при этом, как правило, их полного удаления из раствора не происходит, так как процесс ионного обмена обратим. Количественное поглощение ионов возможно только в некоторых частных случаях, когда равновесие ионного обмена можно полностью сместить, а именно при поглощении катионов катионообменником в Н-форме из щелочных растворов, а также анионов анионообменником в ОН-форме из растворов свободной кислоты.

При динамическом разделении следует различать методы ионного обмена и методы ионообменной хроматографии. Цель проведения ионного обмена в колонке — обеспечить по возможности полное поглощение ионов, например деминерализацию воды. При этом полностью исчерпывается обменная емкость колонки.

Процесс ионообменной хроматографии — это динамический процесс замещения связанных ионов ионами, вновь поступающими в колонку. Он сопровождается разделением этих ионов. В хроматографическом процессе, основная цель которого — разделение ионов одинакового знака, емкость колонки может быть использована лишь частично, как правило, не более 10—20% полной обменной

емкости. С помощью ионообменников можно реализовать любой из трех основных видов хроматографии: фронтальную, вытеснительную и элюентную. Наибольшее применение имеет метод элюентной хроматографии, позволяющий проводить более полное разделение.

Теоретические аспекты ионообменной хроматографии согласуются с общей теорией хроматографического разделения (см. гл. 1.2), из которой следует, что на поглощение ионов в колонке и на их десорбцию оказывают влияние размер зерна ионообменника, температура, параметры колонки, скорость пропускания раствора, концентрация ионов водорода. Лучшие условия для разделения создаются при применении длинных и узких колонок, наполненных мелкозернистым ионообменником, и умеренной скорости пропускания растворов через колонку. Скорость потока элюента — объем элюента, проходящего через 1 см колонки в единицу времени, — следует выбирать так, чтобы работать в условиях, близких к равновесным.

Для конкретного хроматографического разделения линейная скорость потока элюента должна быть одинакова во всех колонках, независимо от площади их поперечного сечения. Для разделения многих неорганических веществ на ионообменниках зернением 100—200 меш часто удобно использовать линейную скорость потока 2 мл·см·мин⁻¹. Если равновесие в колонке устанавливается достаточно медленно, то высота, эквивалентная теоретической тарелке, примерно равна диаметру зерна ионообменника. Столь малое значение ВЭТТ на практике достижимо редко; фактически в колонках с высоким разрешением ее значение в несколько раз больше и соответствует приблизительно пяти диаметрам зерна.

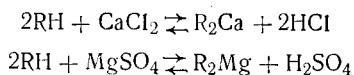
Кроме того, следует учитывать, что сорбция разделяемых веществ в верхней части колонки наиболее эффективно идет из разбавленного раствора пробы со средним значением рН. Концентрация солей, вводимых в колонку с ионообменником в Н- или ОН-формах, не должна быть больше 0,1—0,2 М. Только при концентрациях ниже этого предела получают узкие зоны ионов, сорбированных в верхней части колонки. Если концентрация исходной соли велика, то образующиеся при обмене кислоты или основания в подвижной фазе содержатся в высокой концентрации, раствор начинает регенерировать ионообменник к исходной Н- или ОН-форме, зоны сорбируемых веществ расширяются.

На практике для определения удерживаемых объемов V_R разделяемых ионов могут быть использованы концентрационные коэффициенты распределения этих ионов (D_c) (см. 1.3.1, ионообменное равновесие) $V_R = V_m + D_c V_s$, где V_m и V_s — объемы подвижной и неподвижной фаз. Если коэффициенты распределения не зависят от концентрации (линейная изотерма сорбции), то на хроматограмме получают пики, форма которых близка к симметричной.

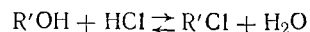
Применение ионообменников в аналитической химии. Ионообменники широко применяются в практике. Их используют при

анализе руд, минералов, сплавов, вод, пищевых и других многочисленных объектов. Разработаны методы разделения и определения различных элементов.

Одной из первых областей применения ионного обмена была теплотехника, где ионообменники использовались для деионизации (обессоливания) воды. В настоящее время очистка воды в технике и лабораториях, в частности аналитических, производится почти исключительно с помощью ионного обмена. Принцип очистки воды прост. Воду последовательно пропускают через систему колонн, наполненных катионообменником в Н-форме и анионообменником в ОН-форме. В катионообменных колонках происходит поглощение катионов, например:



Кислый раствор, поступая в колонку с анионообменником, освобождается от анионов:



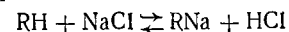
Очень часто, особенно в лабораторной практике, применяют колонки, наполненные смесью катионо- и анионообменника. В этих колонках процессы катионного и анионного обмена протекают одновременно. Из колонок вытекает очищенная вода. Для получения особо чистой воды рекомендуют деионизированную в колонках воду подвергать дистилляции, так как на колонках удаляются только ионы, а примеси неионизированных и коллоидных веществ в ней остаются.

При выполнении аналитических работ все чаще требуются особо чистые реактивы. Предложен ряд эффективных методов очистки реактивов с применением ионного обмена. В частности, на ионнообменных колонках можно успешно очищать соляную кислоту и ее соли от примесей железа. Для этого концентрированные растворы хлоридов пропускают через колонку с сильноосновным анионообменником в Cl-форме. Сорбция Fe^{3+} в виде его хлоридных комплексов чрезвычайно велика и железо полностью задерживается на колонке.

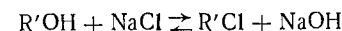
Важной проблемой в анализе является концентрирование веществ перед их определением в сильно разбавленных растворах (природные, промышленные воды и др.). Раньше упаривали большие объемы растворов, что сопряжено с затратой времени и возможными потерями веществ. Применение ионообменников упрощает задачу. Фильтрацией разбавленного раствора через ионообменник поглощают подлежащие определению элементы, а затем извлекают их из ионообменника небольшим объемом элюента. Предложены методы концентрирования ионов свинца, меди, серебра, железа и т. д. Особое значение имеет метод ионообменного концентрирования в геохимии при анализе природных вод. Отпала необходимость в трудоемкой операции отбора больших

объемов природных вод в полевых условиях и их транспортировки в стационарные лаборатории. В настоящее время на месте осуществляют фильтрацию воды через небольшие ионитовые колонки, которые затем регенерируют в стационарных лабораториях, где и определяют содержащиеся в воде элементы. Исключительно важно концентрирование радиоактивных элементов, в частности, при определении в воде радиоактивных стронция, цезия, кобальта.

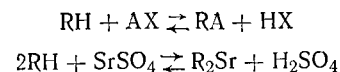
Широкое применение получил предложенный О. Самуэльсоном метод определения общей солевой концентрации растворов с помощью ионообменных смол. Для осуществления метода пригодны как катионообменники, так и анионообменники. Сущность метода заключается в следующем. Если через колонку пропускать раствор соли, то катион будет сорбироваться катионообменником, а в растворе образуется эквивалентное количество кислоты, которая может быть оттитрована щелочью:



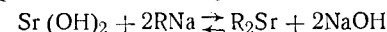
Аналогично, при пропускании раствора соли через колонку с сильноосновным анионообменником в ОН-форме происходит сорбция аниона; в раствор выделяется эквивалентное количество щелочи, которое титруется кислотой:



Метод анализа солей прост, точен и проводится быстро. Существуют многочисленные методы определения различных солей и их смесей. Эти определения применяют при анализе природных вод. Общую солевую концентрацию вод, а также содержание хлоридов и сульфатов определяют после пропускания определенного объема воды через колонку с Н-катионообменником, титруя одну порцию эфлюента щелочью, другую — нитратом серебра для определения хлорид-иона; концентрацию сульфат-иона определяют по разности. Интересен и перспективен анализ труднорастворимых солей. Если суспензию катионообменника в Н-форме привести в контакт с осадком труднорастворимой соли, то последняя растворяется, соответствующая кислота переходит в раствор и определяется титриметрически:



Реакции обмена между ионообменниками и растворами солей используются в аналитической химии и для приготовления растворов. Можно, например, стандартные растворы кислот (HCl , H_2SO_4) готовить, исходя из соответствующих солей (NaCl , Na_2SO_4), а растворы щелочей получать без CO_3^{2-} по реакции



или очищать растворы щелочи от CO_3^{2-} , пропуская их через колонку с сильноосновным анионообменником в ОН-форме. Однако в аналитической химии основное применение ионообменники нащ-

ли при отделении и разделении элементов и ионов. Часто требуется отделить мешающие определению ионы противоположного знака. Так, сульфат-ион отделяют от ионов щелочных металлов и железа, пропуская исследуемый раствор через колонку с Н-катионообменником; в эффлюенте определяют серную кислоту. Это широко используется при анализе сульфидных руд и других серосодержащих материалов. Большое значение имеет определение борной кислоты в ряде объектов (никелевые, свинцовые, борофтористоводородные электролиты, природные воды и т. д.). Борную кислоту отделяют от мешающих ее определению катионов также пропуская раствор через колонку с Н-катионообменником.

Возможности ионообменной хроматографии были впервые блестяще проиллюстрированы при решении одной из наиболее трудных проблем неорганической химии — разделении редкоземельных элементов (РЗЭ). Эти элементы были разделены в 40-х годах с применением катионообменника Дауэкс-50 и лимонной кислоты в качестве элюента. В настоящее время известно много методов разделения РЗЭ; особенно перспективно использование в качестве элюентов растворов комплексонов. В качестве элюентов в ионообменной хроматографии используют растворы многих органических и неорганических комплексантов.

Для разделения циркония — гафния, например, применяют щавелевую кислоту. При анионообменных разделениях часто используют растворы соляной кислоты различной концентрации и смеси ее с фтористоводородной, а также растворы серной кислоты, карбоната аммония и т. д.

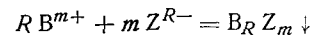
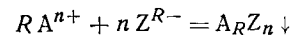
Исключительное значение имеют ионообменники для решения проблем охраны окружающей среды. Они широко применяются при анализе почв, природных и промышленных вод на содержание многих металлов и неметаллов, например ртути, кадмия, цинка, радиоактивных стронция, бария, церия, хлоратов, нитратов, нитритов и многих других.

1.3.2. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В 1948 г. советские исследователи Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон впервые предложили новый метод разделения ионов, основанный на различной растворимости труднорастворимых осадков, полученных в хроматографической колонке с осадителем. Этот метод они назвали *осадочной хроматографией*.

Основной особенностью метода осадочной хроматографии, отличающей его от метода обычного дробного осаждения, является многократное повторение процессов образования и растворения осадка, происходящих на поверхности носителя вдоль всей колонки. Различие в растворимости образующихся осадков и возможность закрепления их на носителе создает условия разделения смеси неорганических ионов.

Основы метода. Механизм процесса образования осадка в колонке такой же, как и в растворах. Рассмотрим выпадение в осадок двух неорганических веществ, взятых в смеси. Если пропустить через колонку с носителем и осадителем смесь двух ионов A^{n+} и B^{m+} , которые реагируют с ионом осадителя Z^{R-} , находящимся на носителе в колонке, то процесс образования осадочной хроматограммы может быть выражен следующими уравнениями:



При этом образуются две труднорастворимые соли. Выпадут ли они вместе или нет, станет ясно при рассмотрении отношения произведения активностей ионов образующихся осадков A_RZ_n и B_RZ_m . Математически это отношение может быть выражено следующим образом:

$$\frac{PP_{A_RZ_n}^T}{PP_{B_RZ_m}^T} = \frac{a_{A^{n+}}^R a_{Z^{R-}}^n}{a_{B^{m+}}^R a_{Z^{R-}}^m}, \quad (20)$$

где n, m, R — соответственно заряды хроматографируемых ионов A^+ и B^+ и осадителя Z^- ; PP^T — произведение активностей ионов, или термодинамическая константа; $a_{Z^{R-}}^R, a_{A^{n+}}^R$ и $a_{B^{m+}}^R$ — активности соответствующих ионов. Если соль B_RZ_m менее растворима, чем соль A_RZ_n , то она выпадает в осадок на колонке до тех пор, пока отношение концентраций ионов $[A^{n+}]/[B^{m+}]$ в растворе не станет равным отношению произведений растворимости обеих солей.

Порядок расположения осадков в хроматограмме не зависит от концентрации осадителя, характера носителя, от концентрации хроматографируемых ионов, если растворимость осадков отличается на несколько порядков (≥ 3).

В табл. 1 приведены ряды расположения зон осадков, полученные для разных осадителей и носителей.

Для решения вопроса о возможности разделения осадков проводится расчет на основе уравнения (20). Для малорастворимых осадков коэффициентами активностей можно пренебречь.

Если B_RZ_m — менее растворимый осадок и образует верхнюю зону, то образование более растворимого осадка A_RZ_n происходит при условии, что

$$[B^{m+}] = \sqrt[Rm]{\frac{(PP_{B_RZ_m}^T)^n [A^{n+}]^{Rm}}{(PP_{A_RZ_n}^T)^m}}. \quad (21)$$

Если найденное значение $[B^{m+}]$ равно или меньше 0,1% его первоначальной концентрации, то теоретически разделение осадков можно считать полным. Расчет будет значительно проще,

если $n=m$ и $R=1$. В этом случае уравнение (21) примет более простой вид:

$$[B^{m+}] = \frac{\text{ПР}_{B_R}^T z_m [A^{n+}]}{\text{ПР}_{A_R}^T z_n} \quad (22)$$

При определении порядка расположения зон необходимо учитывать не только соотношение концентраций разделяемых ионов в исходном растворе, но и реальные условия, оказывающие влияние на равновесие реакции осаждения. Известно, что в реальных

Таблица 1. Ряды расположения зон осадков

Носитель	Осадитель	Порядок расположения зон осаждаемых элементов
Оксид алюминия	Диметилглиоксим	Cu, Ni, Co
» »	Родизонат натрия	Pb Fe (III), Ni, Ba
» »	Рубеановодородная кислота	Cu, Ni, Co
» »	α -Нитрозо- β -нафтол	Fe (III), Ni, Co
» »	Купферон	Fe (III), Ni, Fe (II), Co
» »	Нитрат серебра	I, Br, Cl
» »	Иодид калия	Ag, Hg (II), Bi, Pb, Cu
Силикагель	Силикат натрия	Hg (II), Cu, Ag, Co
Апатит	Гидроксид натрия	Bi, Fe (III), Hg (II), Ag, Co, Cu, Cd
Сульфид цинка	Сульфид цинка	Hg (II), Ag, Sb, Bi, Cd, Cu, Pb, Fe (III)

условиях на растворимость осадка влияют электростатические взаимодействия. В присутствии посторонних ионов, т. е. ионов, которые не образуют осадка с осадителем и не вступают с ним в другие химические реакции, но создают вокруг ионов осадка ионную атмосферу, растворимость осадка меняется за счет солевого эффекта. В растворе могут протекать побочные реакции с ионами осадка, например образование малодиссоциирующего соединения, комплексообразование, гидролиз и т. д. В этих случаях для расчета растворимости осадка используется условная константа равновесия реакции осаждения — растворения, т. е.

$$\text{ПР}^y = C_A C_B^m = \frac{[A]^n [B]^m}{\alpha_A^n \alpha_B^m} = \frac{\text{ПР}^p}{\alpha_A^n \alpha_B^m} = \frac{\text{ПР}^T}{\alpha_A^n \alpha_B^m f_A^m f_B^n} \quad (23)$$

где C_A^n и C_B^m — общие концентрации ионов; $[A]^n$ и $[B]^m$ — равновесные концентрации ионов; $1/\alpha_A$ — коэффициент конкурирующей реакции по компоненту главной реакции A: $\alpha_A = [A]/C_A$. Растворимость осадка S рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}^y}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}^T}{m^m n^n f_A^m f_B^n \alpha_A^m \alpha_B^n}} \quad (24)$$

Побочные реакции обуславливают значительно большее изменение растворимости осадка, чем электростатические взаимодейст-

вия. Поэтому в условиях протекания побочных реакций коэффициенты активности можно принять равными единице.

Образование осадков. Осаждение ионов в хроматографической колонке может осуществляться двумя путями. Первый путь — образование осадка хроматографируемого иона непосредственно в реакции с носителем, который в этом случае играет и роль осадителя. Так, если в качестве носителя использовать оксид алюминия с pH 8—9, то при пропускании через колонку раствора, содержащего ионы железа (III), хрома (III), сурьмы (III), образуются малорастворимые гидроксиды этих ионов. Порядок расположения осадков этих гидроксидов в колонке зависит от их растворимости и pH раствора.

Иногда в качестве такого рода носителей — осадителей используют 8-оксихинолин, диметилглиоксим, анионообменники в CO_3^{2-} - и OH-формах.

Второй путь образования осадка в хроматографической колонке, более часто используемый, — взаимодействие хроматографируемых ионов с осадителем, адсорбированным на поверхности носителя. Например, оксид алюминия — носитель; он удерживает на своей поверхности иодид натрия — осадитель. При пропускании через такой носитель раствора, содержащего смесь ионов висмута (III), ртути (II), серебра, можно получить отдельные зоны иодидов в последовательности, соответствующей их растворимости.

Закрепление осадков. Получение осадочных хроматограмм связано не только с процессом образования осадков в колонке, но и с закреплением их на носителе. Последний процесс основан на различных механизмах: адгезии (поверхностное взаимодействие кристаллов осадка с носителем), механическом задерживании крупных кристаллов и закреплении осадков за счет сорбционных свойств поверхности носителя. Все эти процессы в хроматографической колонке в свою очередь зависят от природы носителя, его дисперсности, природы осадителя и свойств самого осадка.

Так, природа носителя оказывает сильное влияние на закрепление осадков в колонке. Носитель должен обладать необходимой сорбционной способностью по отношению к осадителю, к осадкам и к разделяемым ионам. Сорбционная емкость носителя должна строго контролироваться и находиться в определенных пределах, так как слишком большая емкость приводит к чрезмерной сорбируемости осадков и может ухудшить разделение, впрочем, как и слишком малая сорбционная емкость.

Дисперсность носителя также оказывает существенное влияние на закрепление осадка. Высокодисперсный носитель лучше закрепляет осадки на своей поверхности, хотя это может привести к увеличению времени анализа, так как уменьшается скорость протекания исследуемого раствора через колонку. Целесообразнее использовать носитель с размером зерен 0,1—0,02 мм.

Природа осадителя, его способность удерживаться на носителе и по-разному взаимодействовать с разделяемыми ионами

также оказывает влияние на закрепление осадка на носителе.

Для получения четких хроматограмм нужно учитывать все факторы, влияющие на процесс закрепления осадка на носителе, подбирать соответствующие условия проведения эксперимента путем предварительных теоретических расчетов. В противном случае разделение не произойдет.

Вторичные явления в осадочной хроматографии. Известно, что осадочные хроматограммы изменяются во времени. Этот процесс носит название вторичных явлений. Вторичные явления вызваны многими причинами: старением осадков, образованием комплексных соединений, сползанием осадка под действием силы тяжести и т. д.

Каковы же эти изменения? В первую очередь происходит увеличение размеров зон осадков во времени. При этом уменьшается плотность осадка по длине зоны. За счет фильтрации хроматографируемого раствора происходит частичное уплотнение осадка внизу колонки, его перекристаллизация и т. д. Иногда в нижней части хроматографической зоны наблюдается более интенсивное окрашивание, а в отдельных случаях окрашенная зона исчезает. Если образующиеся осадки коллоиднодисперсные (гидроксиды, ферроцианиды и др.), то адгезия их к носителю невелика, они сползают вниз по колонке и плотность осадка в нижней части зоны увеличивается.

При образовании кристаллических осадков основную роль во вторичных явлениях играют процессы перекристаллизации. В этом случае за счет роста размера кристаллов увеличивается длина зоны. Кроме того, имеет место диффузия ионов вниз по колонке, что обуславливает выравнивание границ зоны и также увеличение ее длины.

Для четкого формирования зоны и предотвращения вторичных явлений очень важен процесс закрепления осадка на колонке в месте его образования. В этих целях промывают хроматографическую колонку водой. За счет многократного повторения акта образования и растворения осадков вдоль колонки более растворимый осадок переходит в подвижную фазу, и содержание его в верхней зоне уменьшается (рис. 18, а и б). Так, например, теоретически разделение железа (III) и кобальта в виде гидроксидов должно быть успешным, так как разница в их растворимости составляет 10^3 . Однако за счет вторичных явлений зона осадка гидроксида железа (III) содержит довольно значительное количество гидроксида кобальта (рис. 18, а). При промывании колонки водой распределение осадков по зонам улучшается за счет перераспределения осадков на носителе (рис. 18, б).

Применение осадочной хроматографии в аналитической химии. Осадочная хроматография применяется главным образом для анализа смесей неорганических соединений. Подбором соответствующих осадителей создается возможность обнаруживать многие ионы проведением одной операции. Количественное же разделение

смеси ионов обеспечивается избирательным действием некоторых растворителей на образовавшиеся осадки.

В осадочной хроматографии, как правило, получаются зоны с резкими границами, содержащие только один компонент. Часто эти зоны разделены зонами чистого носителя, что еще более обес-

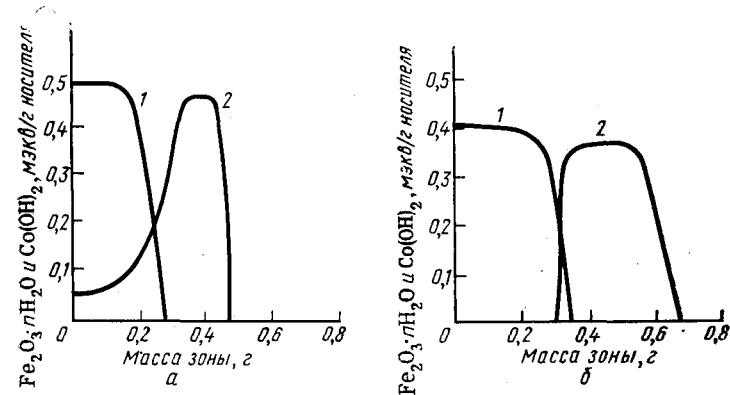


Рис. 18. Распределение осадков гидроксидов железа (III) и кобальта (II) на хроматографической колонке:

а — до промывания ее водой; б — после промывания водой; 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Co}(\text{OH})_2$

печивает полноту разделения смеси неорганических ионов. Этот метод позволяет осуществлять разделение веществ, очистку, концентрирование ионов из сложной смеси компонентов, определение относительной растворимости различных соединений, изучение новых соединений и т. д. Например, можно не только отделить никель от кобальта, но и очистить кобальт от примесей никеля.

1.4. ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ (РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ

1.4.1. ОСНОВЫ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Жидкость-жидкостная хроматография (ЖЖХ), которую также называют *распределительной*, начала свое развитие с 1941 г., т. е. с момента опубликования работы английских химиков Мартина и Синга* по разделению аминокислот на колонке с силикагелем в качестве носителя. Силикагель был пропитан водой (неподвижная фаза); подвижной фазой служили органические растворители. В этом случае основой процесса явилось распределение анализируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами: *неподвижной* (водой) и *подвижной* (органический раство-

* За разработку метода распределительной хроматографии в различных ее вариантах Мартин и Синг в 1954 г. были удостоены Нобелевской премии.

ритель). Различием в распределении веществ смеси между подвижной и неподвижной фазами определяется разделительная способность этого метода. Общая схема разделения смеси двух компонентов на хроматографической колонке приведена на рис. 19.

Носитель не должен влиять на распределение компонентов; для этого он должен быть инертным, но прочно удерживать на своей поверхности неподвижную фазу. Подвижная фаза протекает через колонку и, таким образом, вступает в контакт с неподвижной фазой на очень большой поверхности. При этом достигается быстрое установление равновесия всей системы.

Отметим несколько особенностей этого метода. Во-первых, это один из наиболее гибких методов хроматографического разделения.

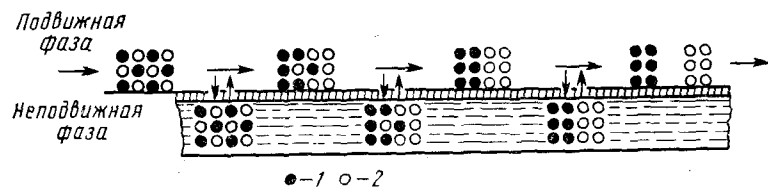


Рис. 19. Общая схема разделения двух компонентов на хроматографической колонке:

1 — первый компонент; 2 — второй компонент

Для полного разделения смеси компонентов, которое трудно выполнить, например, методом адсорбционной или ионообменной хроматографии, в данном методе можно всегда, подбирая жидкие фазы и теоретически неограниченно варьируя неподвижными и подвижными фазами, получить систему с нужной разделяющей способностью.

Во-вторых, в методах адсорбционной и ионообменной хроматографии сорбент иногда слишком сильно поглощает некоторые из компонентов смеси, так что вытеснить их из колонки бывает очень трудно. Недаром М. С. Цвет в своих опытах старался использовать слабо адсорбирующие вещества типа мела. Замена адсорбента неподвижной жидкой фазой позволяет «ослабить» сорбцию и таким образом облегчить процесс разделения.

В-третьих, сорбенты трудно поддаются стандартизации, их свойства могут изменяться от партии к партии, поэтому нелегко получить одинаковую степень разделения, а также идентифицировать вещества по положению их зон на хроматограмме. В разделительной же хроматографии можно подобрать индивидуальные жидкости и добиться удовлетворительной воспроизводимости.

В-четвертых, жидкость-жидкостная хроматография может применяться для разделения как полярных, так и неполярных компонентов. Чаще всего неподвижную фазу составляет более полярное вещество, а подвижную — значительно менее полярное. В более полярной неподвижной фазе удерживаются и наиболее полярные соединения, а соединения со слабо выраженными поляр-

ными свойствами вымываются вместе с подвижной неполярной жидкостью.

С 1959 г. в некоторых исследованиях начали использовать гидрофобный носитель, на котором удерживается органический растворитель, в качестве неподвижной фазы, а подвижной фазой является водный раствор. Этот вариант метода ЖЖХ иногда называют жидкость-жидкостной хроматографией с *обращенной фазой* или *экстракционной хроматографией*. Пользуясь методом экстракционной хроматографии, можно значительно расширить круг разделяемых веществ.

Органический растворитель (неподвижная фаза), удерживаясь на поверхности гидрофобного носителя, все время находится в контакте с водным раствором подвижной фазы. Это обеспечивает процесс распределения исследуемого вещества по чисто экстракционному принципу. Происходит как бы многократное контактирование подвижной фазы с новыми порциями неподвижной фазы.

Обсуждая особенности разделительной хроматографии, следует остановиться еще на одном важном моменте. Ее целесообразно применять в наиболее трудных случаях количественного разделения: анализ с высокой степенью точности, анализ следов соединений, концентрирование и отделение следов от основы матрицы и т. д.

Распределение вещества между двумя жидкими фазами. В жидкость-жидкостной хроматографии распределение компонентов между двумя несмешивающимися жидкими фазами может быть объяснено на основе законов термодинамики.

Для идеальных и предельно разбавленных растворов распределение какого-либо растворенного вещества между фазами определяется константой распределения, не зависящей от присутствия других веществ (закон Нернста):

$$K^T = \frac{a_B^I}{a_B^{II}}, \quad (25)$$

где K^T — термодинамическая константа распределения; a_B^I и a_B^{II} — активности компонента В в фазе I (органической) и фазе II (водной).

Реальная константа распределения K^P , выраженная через равновесные концентрации, связана с термодинамической K^T соотношением

$$K^P = \frac{[B]^I}{[B]^{II}} = K^T \frac{f_B^{II}}{f_B^I}, \quad (26)$$

где f_B — коэффициент активности компонента В в соответствующей фазе.

Для корректных расчетов равновесия следовало бы пользоваться термодинамической константой с учетом коэффициентов активности компонентов, находящихся в двух фазах, — уравнение

(26). К сожалению, точно оценить коэффициенты активности (и соответственно активность) сложно, тем более для водных растворов с высокой ионной силой. Поэтому на практике пренебрегают коэффициентами активности, а также различием между K^T и K^R . При количественном описании жидкость-жидкостного распределения часто пользуются не константой распределения, а коэффициентом распределения D [см. уравнение (11)], поскольку в хроматографии, как и в жидкостной экстракции, растворенные вещества могут находиться в нескольких химических формах. Если в системе присутствуют различные частицы B_1, B_2, \dots, B_n , которые образуются за счет конкурирующих реакций (комплексобразование, ассоциация или диссоциация компонента в одной из фаз и т. п.), то коэффициент распределения рассчитывают по формуле

$$D = \frac{C_{B_I}}{C_{B_{II}}} = \frac{\sum_1^m [B_i]_I}{\sum_1^n [B_i]_{II}}, \quad (27)$$

где C_{B_I} — суммарная аналитическая концентрация компонента B в органической фазе; $C_{B_{II}}$ — суммарная аналитическая концентрация его в водной фазе. Форму существования компонентов в двух несмешивающихся фазах во внимание не принимают. При равновесии отношение общих концентраций растворенного вещества в двух фазах, т. е. коэффициент распределения, остается постоянным.

Миграция растворенного вещества в колонке. Скорость прохождения молекулы через колонку, в принципе, определяется сродством этой молекулы к неподвижной фазе: чем больше сродство, тем дольше молекула находится в неподвижной фазе. На среднюю скорость движения молекулы через колонку накладываются небольшие отклонения, связанные со скоростью массопередачи вещества между фазами, диффузией молекул как в подвижную, так и в неподвижную фазу. Следовательно, продвижение молекулы через колонку складывается из случайных остановок и возобновления движения. Конечным результатом является симметричное рассеяние молекул данного вещества около некоторого среднего положения (вихревая диффузия). Причем степень рассеяния возрастает с увеличением числа остановок и стартов, с увеличением скорости подвижной фазы. В ходе хроматографирования различные случайные процессы могут происходить одновременно, общая связь между средним стандартным отклонением σ и отклонением отдельных процессов $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i$ выражается соотношением

$$\bar{\sigma}^2 = \sum_1^i \sigma_i^2. \quad (28)$$

Если эффекты, вызывающие асимметричное рассеивание молекул, малы, хроматографические пики будут иметь форму гауссовых кривых и ВЭТТ для гауссового распределения может быть определена по формуле

$$H = \frac{\bar{\sigma}^2}{L}, \quad (29)$$

где H — ВЭТТ; L — длина колонки.

Чтобы описать движение в колонке распределяющегося вещества, нужно связать коэффициент распределения вещества D с удерживаемым объемом V_R . Ни одно растворенное вещество не проходит через колонку быстрее, чем подвижная фаза, которая выводит его из колонки. Скорость прохождения любого вещества через колонку всегда меньше этой максимальной скорости и может быть измерена посредством коэффициента удерживания (R):

$$R = \frac{t_m}{t_R}, \quad (30)$$

где t_m — время прохождения молекул подвижной фазы; t_R — время прохождения зоны растворенного вещества. Величина R показывает долю молекул растворенного вещества в подвижной фазе в любой момент времени. Иногда с помощью этого коэффициента сопоставляют скорость движения зоны растворенного вещества в колонке со скоростью движения молекул подвижного растворителя. Так как величина t_R складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул растворенного вещества в стационарной фазе (t_s) и времени, когда молекула находится в подвижной фазе, (t_m), т. е. $t_R = t_m + t_s$, то

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s}. \quad (31)$$

Заметим, что если $R=1$, то это означает, что растворенное вещество совершенно не удерживается в неподвижной фазе ($t_s=0$) и передвигается с той же скоростью, что и подвижная фаза. Если же $R=0,5$, то молекула вещества в среднем половину своего времени пребывает в каждой из фаз и $t_m=t_s$.

Чтобы связать коэффициент удерживания R с коэффициентом распределения D , можно вывести формулу зависимости t_s и t_m от D . Напомним, что t_s и t_m зависят не только от относительных концентраций растворенного вещества в двух фазах, но и от их объемов. Поэтому отношение времени пребывания растворенного вещества в обеих фазах будет соответствовать отношению объемов фаз в определенном слое колонки

$$\frac{t_s}{t_m} = D \frac{V_s}{V_m}, \quad (32)$$

где V_s — объем стационарной фазы; V_m — объем подвижной фазы.

Подставляя уравнение (32) в уравнение (31), получаем

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m} = \frac{1}{1 + DV_s/V_m} = \frac{V_m}{V_m + DV_s}. \quad (33)$$

Уравнение (33) показывает, что коэффициент удерживания находится в обратной зависимости от коэффициента распределения, не зависит от концентрации вещества и от присутствия других компонентов в растворе. Можно считать, что значение R характеризует поведение данного компонента в колонке.

Если разделяют смесь двух веществ, то относительное перемещение зон по колонке описывается выражением

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{V_m + D_2 V_s}{V_m + D_1 V_s}. \quad (34)$$

Таким образом, условием разделения компонентов смеси методом распределительной хроматографии является различная скорость миграции веществ вдоль колонки.

Например, для прохождения через колонку растворенного вещества, передвигающегося со скоростью, равной половине скорости движения элюента $R=0,5$, затратится времени в два раза больше, чем для прохождения самого элюента, т. е. $2V_m = V_R$. Для

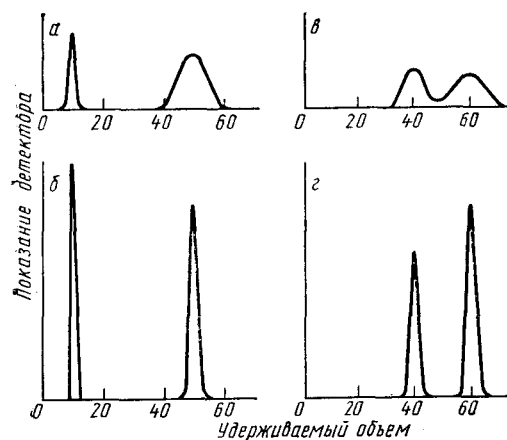


Рис. 20. Зависимость эффективности разделения от числа теоретических тарелок N на примере разделения двух веществ, имеющих линейные изотермы распределения: а — $\alpha=5$; $N=100$; б — $\alpha=5$; $N=1000$, в — $\alpha=2$; $N=100$; г — $\alpha=2$; $N=1000$

вещества в колонке. Оно показывает связь коэффициента распределения с миграцией вещества вдоль колонки. Коэффициент распределения тем больше, чем предпочтительнее вещество мигрирует в стационарную фазу, чем больше время удерживания, т. е. чем

медленнее вещество передвигается вдоль колонки. Растворенное же вещество, перешедшее в подвижную фазу, наоборот передвигается гораздо быстрее, и время удерживания его в колонке меньше. Если в распределительной колонке происходит миграция нескольких веществ, они переходят в другую фазу в соответствии со своими коэффициентами распределения. Относительное поведение двух веществ можно оценить при помощи фактора разделения (α), который зависит от коэффициентов распределения [уравнение (19)].

На рис. 20 показана зависимость эффективности разделения α от числа теоретических тарелок N . Как видно из рис. 20, при одном и том же значении α разделение веществ тем лучше, чем больше число теоретических тарелок.

Здесь уместно показать, что существует определенная аналогия между соотношением (33) и уравнением для ступенчатой противоточной экстракции, которое записывается следующим образом:

$$r_{\max} = np = n \frac{DV_R}{DV_R + 1} = n \frac{1}{1 + DV_s/V_m}, \quad (38)$$

где r — номер экстракционной трубки с максимальной концентрацией вещества в подвижной фазе; n — число переносов вещества через серию экстракционных трубок; p — доля растворенного вещества в одной из фаз; V_R — соотношение объемов двух фаз, водной и органической. Если R выражает относительную скорость передвижения вещества в хроматографической колонке, то можно допустить, что в случае противоточного распределения ему будет эквивалентна величина r_{\max}/n . При делении обеих частей уравнения (38) на n видна его аналогия с соотношением (33). Это говорит о связи двух видов распределения: первый выполняется в виде дискретных стадий, а второй — как непрерывный процесс.

1.4.2. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

В связи с развитием химии белка потребовались новые, быстрые и точные методы определения аминокислот с использованием малых количеств исследуемого вещества. Для этих определений методика распределительной хроматографии на колонке оказалась слишком трудоемкой. На разделении аминокислот неблагоприятно сказывались адсорбционные свойства используемого инертного носителя, чаще всего силикагеля. В 1943 г. Мартин, Консен и Гордон использовали для анализа малых количеств аминокислот фильтровальную бумагу в качестве носителя неподвижной водной фазы, а в качестве подвижной фазы смесь органического растворителя с водой. Для разделения смеси веществ на полоску фильтровальной бумаги наносили маленькую каплю исследуемого раствора и этот конец полоски помещали в растворитель, так чтобы нанесенная капля была несколько выше поверхности растворителя. При этом отдельные компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами соответственно различию значений их коэффициентов распределения. Даже при незначительных различиях коэффициентов распределения разделяемые вещества образуют отдельные зоны (пятна) на полоске бумаги.

Благодаря применению этого метода стало возможным разделение близких по свойствам аминокислот, что привело к решению многих проблем в химии белка. Большое значение впоследствии приобрела хроматография на бумаге в анализе неорганических веществ.

Кроме распределительной существуют и другие виды бумажной хроматографии: адсорбционная, ионообменная и др. Они отличаются друг от друга не способом получения хроматограмм, а характером сил, действующих между растворенным веществом и жидкой или твердой фазой, нанесенной на бумагу.

Основы метода распределительной хроматографии на бумаге. Было бы неправильно предполагать, что хроматографическое разделение на бумаге основано только на механизме распределения. Чаще всего при этом сочетаются распределение, адсорбция, ионный обмен. Однако в большинстве случаев разделение неорганических ионов основано на распределении их между двумя жидкими фазами. Поэтому основоположники метода в 1944 г. предложили перенести основные принципы теории распределительной хроматографии на колонке в хроматографию на бумаге. В хроматографии на колонке распределение вещества между жидкими фазами описывается уравнением (11). В бумажной хроматографии найти концентрацию вещества в подвижной и неподвижной фазах весьма сложно. Поэтому охарактеризовать поведение вещества на бумаге уравнением (36), выведенным для распределительной хроматографии на колонке, нельзя. Перемещение полосы растворенного вещества обычно описывается величиной R_f , которая является постоянной при строгом соблюдении условий эксперимента:

$$R_f = \frac{\text{скорость движения зоны}}{\text{скорость движения фронта растворителя}}$$

Это отношение можно представить следующим образом:

$$R_f = \frac{A_m}{A_m + DA_s} \quad (39)$$

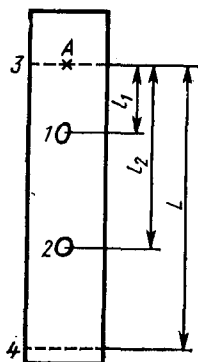
если $A_m = AV_m$ и $A_s = AV_s$, где A — площадь поперечного сечения колонки; A_m — площадь поперечного сечения подвижной фазы; A_s — площадь поперечного сечения неподвижной фазы. Отсюда

$$D = \frac{A_m}{A_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \quad (40)$$

Уравнение (40) можно использовать для определения D на основании известных значений R_f и соотношения A_m/A_s , которое с некоторым

Рис. 21. Схема разделения двух компонентов на полоске хроматографической бумаги и экспериментальное нахождение величины R_f :

A — точка нанесения разделяемых веществ; 1 — зона первого компонента; 2 — зона второго компонента; 3 — линия старта; 4 — фронт растворителя



приближением можно принять равным отношению объемов растворителя и водной фазы в полоске бумаги. Экспериментально это отношение можно найти, зная массу бумажной полосы до хроматографирования с учетом содержания воды в ней и массу бумажной полосы после хроматографирования. R_f можно также определить экспериментально (рис. 21), пользуясь соотношением

$$R_f = l/L, \quad (41)$$

где l — расстояние, пройденное анализируемым веществом; L — расстояние, пройденное растворителем.

Если величина R_f не является постоянной, то, по-видимому, не выполняются условия постоянства отношения A_m/A_s , или на распределение вещества между двумя фазами накладываются какие-то побочные процессы, например адсорбция или ионный обмен. Таким образом, R_f зависит от природы носителя (бумаги), техники эксперимента, температуры и других факторов. В идеальном случае R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и от присутствия других компонентов. Разделение двух веществ практически возможно, если $R_{f1} = R_{f2}$ и разность между этими величинами $\geq 0,1$. Поскольку R_f можно определить эмпирически, то уравнение (39) применимо для сравнения теоретически рассчитанных R_f и измеренных опытным путем. Результаты такого сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения D и величины R_f для некоторых неорганических соединений

Соединения	Подвижная фаза	D		R_f	
		теоретическое	экспериментальное	теоретическое	экспериментальное
HNCS	Этилацетат	0,11	0,096	0,97	0,96
HgBr ₂	Бензол	0,76	0,88	0,78	0,80
HgCl ₂	<i>n</i> -Бутанол, насыщенный HCl	1,18	0,89	0,77	0,72
CuCl ₂	<i>n</i> -Бутанол, насыщенный HCl	42,50	37,50	0,075	0,067

Надо отметить, что величина R_f является качественной характеристикой вещества. Ее значение зависит от многих факторов, регулирование которых не всегда удается осуществить, поэтому R_f определяют по отношению к такой же величине стандартного вещества ($R_{f \text{ станд}}$).

Факторы, влияющие на величину R_f . Подвижная фаза. Если принять, что в основе хроматографии на бумаге лежит распределительный процесс, то необходимо допустить обязательное растворение неорганических солей в органических растворителях. В качестве подвижных фаз часто используют кислоты, которые играют

роль комплексующего реагента и меняют рН среды. Таким образом кислоты являются необходимой составной частью всех систем растворителей.

Желательно, чтобы кислота, прибавленная к растворителю, имела бы тот же анион, что и анион хроматографируемого вещества, иначе может происходить увеличение пятен. Величина R_f зависит не только от вида кислоты, но и от ее содержания в растворителе. В табл. 3 показано влияние концентрации кислоты на R_f . Как пра-

Таблица 3. Влияние концентрации соляной кислоты на значения R_f некоторых элементов

Элемент	н-Бутанол, насыщенный растворами			Элемент	н-Бутанол, насыщенный растворами		
	1 М НСl	2 М НСl	3 М НСl		1 М НСl	2 М НСl	3 М НСl
Ag, Pb	0	0	0	Cu	0,075	0,17	0,30
Ni	0,075	0,08	0,27	Cd	0,32	0,60	—
Co	0,075	0,10	0,26	Bi	0,43	0,54	0,68
Mn	0,075	0,12	0,27	Zn	0,53	0,62	0,76
Al	0,075	0,075	0,21	Sb	0,60	0,62	0,77
Fe (III)	0,075	0,19	0,45	Hg (II)	0,75	0,74	0,83

Таблица 4. Значения R_f некоторых элементов в системах с комплексантами

Элемент	н-Бутанол, насыщенный растворами		Диоксан: вода: : HNO ₃ : антипи- рин = 100 : 2,5 : : 1 : 1
	1 М HNO ₃ и 5% ацетоуксусного эфира	1 М HNO ₃ и 1% антипирина	
Sb (III)	0	0	0,66
Pb	0,08	0,1	0,15
Al, Cr	0,1	0,08	0,01
Co	0,12	0,12	0,04
Ni	0,12	0,08	0,05
Cu	0,16	0,18	0,24
Cd	0,16	0,15	0,28
Bi (III)	0,20	0,22	0,63
Sn	0,70	0,72	0,77

вило, с увеличением концентрации кислоты увеличивается ее комплексующее действие, а следовательно, и значение R_f . Иногда к растворителям добавляют органические комплексующие реагенты, например дитизон, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, ацетилацетон и др. (табл. 4), которые, связывая неорганические ионы в комплексные соединения, улучшают их растворимость в органическом растворителе. Различие в растворимости комплексных соединений металлов в органических растворителях используют как для разделения, так и для концентрирования элементов.

В литературе приводятся сводные таблицы с указанием разделяемых компонентов, систем для их разделения и соответствующие им значения R_f (см. Приложение 1).

Температура. С повышением температуры увеличивается скорость протекания подвижной фазы через бумагу. Для большинства катионов с повышением температуры значения R_f увеличиваются.

Время хроматографирования. На значение R_f оказывает влияние время хроматографирования, хотя здесь не удалось установить какую-либо закономерность. Так, например, при хроматографическом разделении элементов Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Fe(III) значения R_f для Fe(III), Ni и Zn оставались постоянными при восходящей хроматографии (смесь ацетона и соляной кислоты), тогда как для Co и Cu они возрастали с увеличением продолжительности хроматографирования.

Влияние других факторов: качество бумаги, система растворителей, способ нанесения пробы и т. д. также влияют на значение R_f .

1.4.3. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ

В настоящее время широкое распространение получил метод хроматографического разделения веществ в тонком слое носителя (ТСХ), нанесенного на пластинку.

Впервые этот метод применили советские ученые Н. А. Измаилов и М. С. Шрайбер в 1938 г. для разделения алкалоидов. Несколько позднее было показано, что этот метод применим и для разделения неорганических ионов, например, для разделения смеси железа и цинка. Позднее метод был развит немецким ученым Э. Шталем.

Интенсивное развитие и широкое применение метода ТСХ в научных исследованиях и для контроля производства объясняются рядом положительных особенностей этого метода. Во-первых, для выполнения анализа методом ТСХ пригодна очень простое оборудование; во-вторых, метод обладает высокой селективностью разделения и низкими пределами обнаружения близких по свойствам веществ.

В последние годы наметились новые направления в развитии этого метода, которые приблизили его к более современным методам — газовой и колоночной жидкостной хроматографии. Например, аналогично колонке в жидкостной хроматографии, через пластинку непрерывно пропускают поток подвижной фазы. Пластинка может быть снабжена детектором, что дает возможность количественно и качественно оценивать результаты анализа.

Но в классическом варианте ТСХ процесс разделения и детектирования проводят отдельно. Для детектирования разделенные вещества извлекают из тонкого слоя сорбента (например, с помощью растворителей) и определяют их тем или иным физико-химическим методом.

Перспективным направлением в развитии ТСХ является сочетание метода с газовой и жидкостной колоночной хроматографией.

Существуют и другие направления в развитии и усовершенствовании ТСХ. В последнее время существенно улучшается качество адсорбентов для ТСХ, способы приготовления пластин, накапливается экспериментальный материал по разделению многих компонентов. Все это создает перспективу для формирования высокоэффективного автоматизированного метода анализа сложной смеси веществ.

Применение компьютеров позволило создать экспрессный и точный метод высокоэффективной ТСХ (ВЭТСХ). Для количественного анализа применение ЭВМ позволяет полностью автоматизировать процесс детектирования.

Особый интерес в развитии ТСХ представляет применение метода радиальной ТСХ. Оказалось, что существенно ускоряется процесс разделения сложной смеси.

Основы тонкослойной хроматографии. Метод тонкослойной хроматографии является одним из видов жидкостной хроматографии, аналогичным методу хроматографии на бумаге. Но в этом методе в качестве носителя используются такие сорбенты, как оксид алюминия, силикагель, ионообменные смолы и т. д., нанесенные на пластинку. Перемещение жидкости в слое носителя происходит так же, как в колоночной хроматографии. Поэтому при разделении веществ в тонком слое носителя можно использовать принципы адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии, механизм которых описан выше. В ТСХ используют следующие хроматографические системы: жидкость — твердый сорбент и жидкость — жидкость — твердый сорбент.

При разделении веществ в тонком слое носителя положение пятен (зон) на хроматограмме характеризуется величиной R_f . Она определяется в ТСХ так же, как в хроматографии на бумаге, и характерна для исследуемого соединения на данном сорбенте и в данных условиях эксперимента. Значение R_f зависит: 1) от активности и качества сорбента; 2) от толщины слоя носителя; 3) от качества и природы растворителя; 4) от количества нанесенного вещества и 5) от способа работы.

При идентификации веществ определяют R_f для исследуемого вещества и для «свидетеля», который наносят на эту же пластинку вместе с разделяемой смесью веществ. Положение пятен на хроматограмме выражают в виде уравнения

$$R_s = \frac{R_f}{R_{fc}}, \quad (42)$$

где R_f — величина, характеризующая положение пятна исследуемого вещества; R_{fc} — величина, характеризующая положение пятна «свидетеля». Этот способ дает надежные результаты при идентификации веществ.

Величина R_f связана с общим временем удерживания вещества уравнением

$$R_f = K_f \frac{t_m}{t_R}, \quad (43)$$

где K_f — коэффициент перехода от жидкостной колоночной хроматографии к ТСХ. Величину K_f легко вычислить из соотношения

$$K_f = \frac{(V_s/V_m)_{\text{ЖЖХ}}}{(V_s/V_m)_{\text{ТСХ}}}. \quad (44)$$

При $K_f = 1$ уравнение примет вид

$$V_s/V_m = 1/R_{f\text{ТСХ}} - 1. \quad (45)$$

Необходимо отметить, что существует определенная связь между параметрами удерживания в тонкослойной и колоночной жидкостной хроматографии. Основное уравнение распределительной хроматографии $V_R = V_m + DV_s$ применимо, очевидно, и в случае ТСХ.

Величина R_f , характеризующая положение зоны вещества на хроматограмме, связана с коэффициентом распределения в данной системе соотношением

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right). \quad (46)$$

Если ТСХ выполняется в варианте хроматографии с обращенной фазой, то можно использовать известные экстракционные системы для разделения веществ. При этом, зная коэффициент распределения компонента в данной экстракционной системе (полученный методом статической экстракции), можно рассчитать R_f по уравнению (46) и таким образом характеризовать положение зоны на хроматограмме в тонком слое. Однако надо иметь в виду, что рассчитанное значение R_f не всегда совпадает с его значением, полученным экспериментально, так как кроме экстракционного могут возникать и другие процессы распределения, например адсорбционный.

С учетом факторов, влияющих на механизм адсорбционного распределения вещества, величина R_f может быть описана уравнением

$$R_f = \left[1 + K_a + A_s \varphi V_s \frac{V_s}{V_m} + D \frac{V_s}{V_m} \right]^{-1}. \quad (47)$$

где K_a — коэффициент адсорбции; A_s — площадь твердого носителя на единицу объема неподвижной фазы; φ — энергия взаимодействия двух молекул.

ТСХ может осуществляться по ионообменному механизму, когда в качестве носителя выступают ионообменная смола, целлюлозы и другие носители. В этом случае механизм распределения вещества описывается уравнениями ионообменной хроматографии.

Эффективность выбранного варианта ТСХ и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения двух веществ с разными значениями коэффициентов распределения:

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(1/R_f - 1)_2}{(1/R_f - 1)_1} \quad (48)$$

Изучение влияния параметров опыта на эффективность разделения и детектирования вещества позволило создать экспрессный ультрачувствительный вариант ТСХ, названный микротонкослойной хроматографией. Наиболее важные достоинства этого мето-

Таблица 5. Элюенты и значения R_f при разделении элементов на микрокристаллической целлюлозе

Элемент:	Элюент	Проявитель	R_f
Hg (I) Ag Pb	n-Бутанол — вода (85 : 15) pH 3,0 (CH ₃ COOH)	Водный раствор K ₂ CrO ₄	0,13 0,11 0,05
Ag Hg (I) Pb	То же pH 2,2 (CH ₃ COOH)	То же	0,14 0,12 0,10
Hg (II) Cd Bi Cu	Этанол — 5 М HCl (90 : 10)	H ₂ S	0,97 0,93 0,89 0,44
Sn (II) Sb (III) As (III)	n-Бутанол — 2 М HNO ₃ — ацетилацетон (49,5 : 49,5 : 1)	То же	0,94 0,82 0,74
Zn Fe (III) Co Ni	Этанол — 5М HCl (90 : 10)	Дитизон Самоидентификация β-Нитрозоафтаол Диметилглиоксим	0,93 0,80 0,33 0,33
Ca Sr Ba	Изопропанол — H ₂ O — 1 М HCl (40 : 20 : 20)	Спиртовый раствор али- зарина Родизонат калия То же	0,73 0,66 0,55

да — это уменьшение времени анализа при малых значениях R_f , минимальное размывание пятен, максимальная чувствительность анализа, а также уменьшение размеров зерна и пластинок.

Метод микротонкослойной хроматографии быстрый, не требующий дорогого оборудования.

В табл. 5 приведены примеры разделения компонентов на микрокристаллической целлюлозе.

Все элементы, приведенные в табл. 5, могут быть определены методом ТСХ в следовых количествах в отходах производства, в воде.

1.4.4. ПРИМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Распределительная хроматография получила в начале своего развития весьма широкое применение в анализе органических веществ как очень тонкий и эффективный метод. Было произведено разделение близких по свойствам органических кислот, дубильных веществ, аминокислот, пенициллинов и т. п. Впоследствии оказалось, что этот метод исключительно эффективен при разделении неорганических веществ с очень близкими химическими свойствами.

Например, до появления распределительной хроматографии для разделения и выделения в чистом виде редкоземельных элементов требовалось провести не менее 40 000 операций и лишь немногие редкоземельные элементы были получены в чистом виде. В настоящее время разработаны надежные методы идентификации редкоземельных элементов хроматографией на бумаге и получения их в чистом виде на колонках. Подобное разделение с использованием тончайших приемов хроматографического анализа было осуществлено для циркония и гафния, названных двойниками по сходству химических свойств.

Методом распределительной хроматографии на колонке осуществляется не только быстрое разделение веществ с близкими химическими свойствами, но и концентрирование элементов. Из многих химических и физических методов обогащения наибольшими возможностями обладает распределительная хроматография на колонке с обращенной фазой. Следует отметить, что она имеет ряд преимуществ перед экстракцией: 1) за счет динамического проведения опыта удается получить разделение близких по свойствам элементов без многократного повторения процесса экстракции; 2) аппаратное оформление метода гораздо проще, чем экстракционно-го; 3) используется незначительное количество экстрагента.

Можно отметить преимущества распределительной хроматографии и перед ионообменной: 1) носители, применяемые в этом методе, бесцветны (целлюлоза, фторопласт-4 и т. д.), поэтому можно легко наблюдать окрашенные зоны в колонке; 2) тонкая поверхностная пленка органического растворителя обладает высокой способностью связывать большие молекулы, которые часто не могут проникнуть в сложную структуру смолы; 3) устойчивость носителя (фторопласт-4) в сильноокислых и окислительно-восстановительных средах; 4) широкий выбор экстрагентов с избирательными свойствами.

Недостатком метода распределительной хроматографии по сравнению с ионообменной хроматографией является трудность выбора

инертного носителя, который позволял бы вести процесс по чисто экстракционному механизму.

Следует отметить, что хроматография на бумаге нашла успешное применение для чрезвычайно сложных разделений *цис-транс*-изомеров неорганических комплексных солей. Большим достоинством этого метода является то, что он позволяет проводить анализ без особых затруднений и с очень простым оборудованием.

Недостатком метода хроматографии на бумаге является возможность работать только с малыми количествами вещества (порядка 0,1 мкг), так как при больших его количествах пятна на хроматограмме получают расплывчатыми и с растянутыми «хвостами».

В этом отношении хроматография в тонких слоях носителя (ТСХ) обладает несомненными преимуществами, так как характеризуется небольшим расширением пятен, а отсюда следует возможность разделения на более близком расстоянии и с затратой значительно меньшего количества времени. Тонкослойная хроматография проста в исполнении и позволяет легко проводить не слишком сложные разделения. Для более сложных разделений становится заметным ограничение этого метода. Он проигрывает при сравнении с недавно развитым методом ВЭЖХ в колонках, который более автоматизирован и позволяет более просто контролировать экспериментальные данные.

Нельзя не отметить, что широкое применение хроматографические методы нашли для анализа объектов окружающей среды: воздуха, почвы, воды и т. д. — в целях предотвращения их загрязнения. Здесь ведущая роль принадлежит жидкостной колоночной хроматографии и ТСХ, тогда как метод бумажной хроматографии не получил широкого применения из-за больших затрат времени на анализ. Однако бумажная хроматография обладает большими возможностями для анализа гербицидов, поскольку эти соединения трудно анализировать другими хроматографическими методами. Анализ с помощью бумажной хроматографии неорганических компонентов растительных и почвенных экстрактов часто дополняют спектроскопические методы.

Подводя итог сказанному о применении всех видов распределительной хроматографии в аналитической химии, нужно отметить, что основными направлениями в развитии этого метода все еще остаются: 1) развитие теории метода; 2) выбор оптимальных условий хроматографического разделения; 3) более широкое использование математических методов факторного планирования эксперимента; 4) усовершенствование техники эксперимента.

Глава 2

ОСНОВЫ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА

Газовая хроматография — наиболее теоретически разработанный метод анализа. Именно развитие теории и практики газовой хроматографии способствовало быстрому развитию в последние десятилетия жидкостной колоночной хроматографии и высокоскоростной жидкостной хроматографии. Отличие метода газовой хроматографии от других хроматографических методов связано с тем, что в качестве подвижной фазы в ней используют газ. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают газо-адсорбционную хроматографию (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и газо-жидкостную (неподвижная фаза — жидкость, нанесенная на инертный носитель). Газохроматографическое разделение в таких системах достигается за счет многократно повторяющегося процесса распределения компонентов смеси между движущейся газовой фазой и неподвижной твердой или жидкой фазой, нанесенной на инертный носитель. Процесс разделения основан на различии в растворимости и летучести анализируемых компонентов. Быстрее через хроматографическую колонку движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре больше.

Выбор условий получения эффективной колонки в газовой хроматографии вытекает непосредственно из общей теории хроматографического разделения (см. 1.2), а выбор селективной стационарной фазы связан с теорией адсорбции и растворения. Различия в коэффициентах распределения компонентов между подвижной и стационарной фазами обусловлены различиями межмолекулярных взаимодействий. Наиболее важными из них являются ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Большую роль также играет такой вид взаимодействий, как водородная связь, причем вклад ее в удерживание значительно уменьшается с ростом температуры. Это может выразиться в изменении порядка выхода разделяемых веществ из колонки при повышении температуры. Комплексообразование для селективного разделения веществ в газовой хроматографии используется реже, чем в жидкостной.

Газовая хроматография бывает *элюентная*, *фронтальная* и *вытеснительная*.

Применение газа в качестве подвижной фазы обуславливает такие преимущества метода, как быстрота проведения анализа, четкость разделения. Анализируемая проба проходит через колонку в виде газа или паров. Этим методом могут быть проанализированы не только газообразные, но и жидкие и твердые вещества. Их анализ возможен при нагревании, что необходимо для перевода веществ в газообразное состояние. Поэтому температура как рабочий параметр процесса играет в газовой хроматографии большую роль, чем в других хроматографических процессах. Рабочие темпе-

ратурные пределы для газо-адсорбционной хроматографии от 70 до 600°C, для газо-жидкостной — от 20 до 400°C. Описана аппаратура для проведения газохроматографических анализов в области температур выше 800°C. В большинстве случаев газохроматографический анализ проводят в изотермических условиях. При анализе веществ с большим разбросом значений температур кипения периодически или непрерывно в процессе анализа повышают температуру. Промышленностью выпускаются приборы для работы с программированием температуры.

Методом газовой хроматографии могут быть проанализированы вещества с молекулярной массой меньше 400. Испарение этих веществ можно провести воспроизводимо, т. е. они могут быть переведены в паровую фазу и вновь сконденсированы без изменения состава.

В аналитической практике в основном применяют метод газо-жидкостной хроматографии. Его преимущества перед газо-адсорбционным связаны главным образом с возможностью широкого выбора неподвижных жидких фаз различной химической природы, а также с высокой чистотой и однородностью жидкостей. Термостойкость адсорбентов дает возможность также проводить разделения высококипящих соединений.

Недостатком газо-адсорбционного метода является нелинейность изотерм адсорбции, приводящая к несимметричности пиков.

2.2. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Развитие методов газовой хроматографии в анализе неорганических веществ отстает по сравнению с газовой хроматографией органических веществ. Во-первых, это связано с агрессивностью многих неорганических соединений по отношению к адсорбентам, неподвижным фазам и к материалам, из которых изготавливается обычно аппаратура для проведения газохроматографических анализов. Во-вторых, газовая хроматография неорганических веществ начала развиваться позже, чем газовая хроматография органических соединений. Это обусловлено тем, что для анализа неорганических веществ имеются классические методы, превосходящие по точности и скорости методы анализа органических соединений. Однако уже в настоящее время газовая хроматография позволяет анализировать соединения почти всех элементов периодической системы.

2.2.1. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИЗИРУЕМЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Газохроматографическим методом могут быть проанализированы не любые вещества, а только удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых перечислены ниже.

1. Летучесть. Достаточно, чтобы упругость пара вещества при рабочей температуре колонки была невысокой. Более летучим считается вещество, упругость паров которого выше, чем у другого. Наличие больших моментов диполя, поляризация, водородная связь

приводят к уменьшению летучести; ионные и сильнополярные соединения нелетучи.

2. Стабильность. Количественный анализ вещества возможен, если оно испаряется в дозаторе и элюируется без разложения, т. е. является термостойким. При разложении веществ на хроматограмме появляются ложные пики, присущие продуктам разложения, что приводит к ошибкам в анализе. Возможен анализ соединений, для которых отработана методика воспроизводимого разложения.

3. Инертность. Вещество не должно образовывать прочных соединений при растворении в жидкой стационарной фазе, не должно реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа.

4. Легкость получения. При проведении количественного анализа желательно работать с такими соединениями, которые легко получить с количественным выходом.

Этим требованиям в большей мере, как правило, удовлетворяют органические вещества. Однако в последние годы разработаны способы газохроматографического анализа различных металлов и их неорганических и органических соединений.

2.2.2. АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализ свободных металлов возможен при использовании сверхвысокотемпературной хроматографической аппаратуры. Соединений металлов, летучих при сравнительно низких температурах, немного: галогениды, алкоholes, различные хелаты, гидриды.

Свободные металлы. Разработаны методы хроматографирования свободных металлов при сверхвысоких тысячеградусных температурах. Например, удалось осуществить прямое газохроматографическое определение цинка, кадмия и магния в сплавах типа припоев и легких сплавах на основе олова, свинца и висмута без химической обработки. Разделены цинк, кадмий и ртуть в виде паров этих металлов. Металлические калий и натрий разделить в виде паров пока не удалось; они элюируются вместе при 600—1000°C. В будущем прямое газохроматографическое разделение металлов может быть использовано при очистке металлов и их сплавов от ультрамалых количеств примесей.

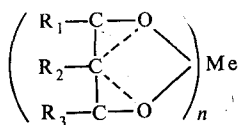
Гидриды металлов. В ряде работ осуществлен газохроматографический анализ летучих гидридов металлов. Возможно непосредственное разделение гидридов сурьмы, олова, титана, ниобия и тантала. При хроматографировании гидридов металлов следует учитывать их высокую реакционную способность, склонность к гидролизу и легкую окисляемость. Газохроматографический анализ гидридов возможен лишь при отсутствии кислорода в системе.

Галогениды металлов. Газохроматографическим методом могут быть разделены и количественно определены галогениды переходных металлов. Разделение летучих хлоридов можно осуществить методом термохроматографии в сочетании с комплексообразованием. Описано разделение летучих хлоридов Sb, Sn, In, Cd,

Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Tc, Re, Ru, Os методом термохроматографии с использованием температурного градиента от 600 до 25°C. При значительно более низких температурах возможно определение хлоридов галлия, германия, мышьяка, сурьмы и кремния. Основная трудность, возникающая при хроматографии галогенидов металлов, — их высокая реакционная способность. В колонке при повышенной температуре они реагируют со многими жидкими неподвижными фазами, с металлическими поверхностями деталей хроматографа, в том числе колонок. Галогениды легко гидролизуются, поэтому из газа-носителя следует удалять даже следы влаги. Поскольку адсорбенты часто более инертны, чем жидкие неподвижные фазы, то при анализе галогенидов металлов метод газо-адсорбционной хроматографии имеет определенные преимущества по сравнению с методом газо-жидкостной хроматографии.

2.2.3. АНАЛИЗ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Из всевозможных соединений металлов, используемых для газо-хроматографического анализа, наибольший практический интерес представляют хелаты. Можно получить хелаты практически любого металла. В настоящее время синтезировано много хелатов, летучесть и термическая стойкость которых удовлетворяют требованиям газовой хроматографии. Получить хелаты металлов с количественным выходом можно либо при взаимодействии хлоридов металлов с соответствующими лигандами (хлориды получают взаимодействием металлов или их оксидов с CCl_4 при нагревании), либо при непосредственной обработке металла или его оксида хелатообразующим реагентом (без стадии перевода металлов в хлориды). Это значительно упрощает и ускоряет анализ. Поэтому чрезвычайно удобно использовать хелаты металлов с β -дикетонами. β -Дикетоны в водных растворах обладают слабокислотными свойствами и образуют с металлами комплексные соединения типа



где n — заряд иона металла. Двойная связь в цикле делокализована и обе связи $\text{O} - \text{Me}$ равноценны. Эти соединения получают с количественным выходом и легко отделяются от сопутствующих металлов селективной экстракцией. В качестве растворителей для хелатов металлов обычно рекомендуется использовать легколетучие растворители, хроматографические пики которых не имеют «хвостов».

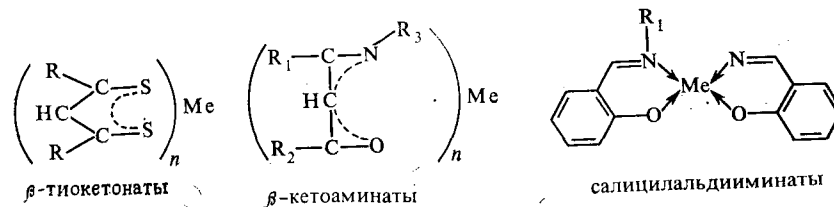
Таким образом, хелаты металлов по сравнению с другими металлоорганическими соединениями имеют ряд преимуществ: легкость получения в водных и в неводных средах; возможность обра-

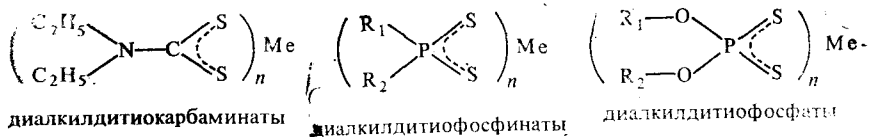
зования однотипных соединений со многими металлами; многие хелаты возгораются без разложения даже при атмосферном давлении; обладают достаточной термостойкостью и легко растворяются в органических растворителях; значительно меньше подвержены гидролизу, чем гидриды и хлориды металлов.

Особенно пригодны для хроматографии хелаты β -дикетонатов с двух-, трех- и четырехвалентными металлами. В газовой хроматографии наиболее часто используются такие β -дикетоны, как ацетилацетон, трифторацетилацетон, гексафторацетилацетон, диваловалметан, пивалоилтрифторацетон, дибензоилметан, теноилтрифторацетон. Каждый анион β -дикетона занимает в координационной сфере металла 2 координационных места. Поэтому при взаимодействии с трехзарядными ионами с координационным числом 6 и с двухзарядными ионами с координационным числом 4 образуется химически инертная и электронейтральная молекула, в которой ион металла как бы заключен в органическую оболочку. Такие соединения наиболее пригодны для газовой хроматографии. Наилучшие хроматографические свойства проявляют β -дикетонаты Be^{2+} , Al^{3+} , Se^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} . Если образующаяся молекула электронейтральна, но координационно ненасыщенна, то во внутреннюю сферу комплекса входят несколько молекул нейтральных доноров. Часто это молекулы воды. Например, редкоземельные элементы, имеющие заряд иона $+3$ и координационное число 8, образуют гидратированные β -дикетонаты, содержащие 2—3 молекулы воды. Это делает их малоприспособленными для газо-хроматографического анализа, так как они при нагревании разлагаются с образованием нелетучих оксо-соединений. Хорошими хроматографическими свойствами обладают β -дикетонаты, содержащие помимо лиганда одну или несколько молекул таких нейтральных доноров, как трибутилфосфат, трибутилфосфиноксид, триоктилфосфиноксид, диметилформамид, диэтиламин и др.

Хроматографические свойства β -дикетонатов улучшаются при использовании фторированных β -дикетонатов, так как в этих комплексах связь металл — лиганд имеет более ковалентный характер. Летучесть большинства хелатов с трифторацетилацетоном меньше, чем с гексафторацетилацетоном. Очень большой летучестью обладают гексафторацетилацетонаты алюминия и бериллия.

При замене одного или обоих атомов кислорода в молекуле β -дикетона на другие донорные атомы (S, N) получают новые лиганды, способные давать прочные летучие хелаты с металлами:





Сведения о возможности газохроматографического анализа металлов в виде летучих комплексов приведены ниже.

Лиганды	Металлы
β-Дикетоны	Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Ba, PЗЭ, Hf, Th, Tl, U, Pb
β-Тиокетоны	Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pt
β-Кетоамины и салицилальдимины	Be, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt
Диалкилдитиофосфаты	Co, Ni, Zn, Rh, Pd, Cd, Pt
Диалкилдитиокарбаминаты	Na, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sb, Bi, Pd, Cd, Pt, Hg, Pb

Следует отметить, что предел обнаружения хорошо хроматографирующихся хелатов составляет несколько пикограммов и зависит от чувствительности детектора. Для плохо хроматографирующихся хелатов предел обнаружения составляет несколько микрограммов.

Связь летучести хелатов со структурой их молекул. Для целенаправленного синтеза летучих хелатов металлов были предприняты попытки теоретически обобщить накопленный экспериментальный материал по их хроматографическому поведению.

Попытки связать конфигурацию молекулы комплекса с летучестью или хроматографичностью пока не дали однозначных результатов. Известны летучие и хорошо хроматографирующиеся комплексы, имеющие тетраэдрическую (β-дикетонаты бериллия), октаэдрическую (β-дикетонаты хрома и алюминия) и плоскоквадратную (β-кетоамины и диэтилдитиокарбаминаты никеля) конфигурации. В то же время многие комплексы такой же конфигурации [тетраэдрические β-дикетонаты цинка, октаэдрические β-дикетонаты железа (III), плоскоквадратные β-дикетонаты меди] мало летучи или плохо хроматографируются.

Известны как стабильные, так и лабильные летучие комплексы, т. е. не вполне ясен вопрос о роли кинетической стабильности комплексов.

Большинство известных летучих комплексов содержит либо шестичленные циклы с делокализованной двойной связью (β-дикетонаты, β-тиокетонаты, β-кетоамины), либо четырехчленные циклы с делокализованной двойной связью (диалкилдитиокарбаминаты, диалкилдитиофосфаты). Практически неизвестны летучие хелаты с пятичленным циклом.

К настоящему времени установлено, что структура комплекса влияет на его хроматографическое удерживание. Удерживание изоструктурных β-дикетонатов разных металлов с одним и тем же ли-

гандом возрастает с увеличением радиуса иона металла (рис. 22). Однако удерживание аналогичных по структуре хелатов различных металлов в большей мере обусловлено лигандом и используемой жидкой фазой. При небольших различиях ионных радиусов металлов можно подбором жидкой фазы изменить порядок выхода хелатов из колонки. Так, при хроматографировании β-кетоаминов никеля и меди на колонке с полиметилтрифторпропилсилоксаном QF-1 хелат никеля выходит из колонки раньше хелата меди. На колонке с апиезоном L эти хелаты выходят одновременно, а на колонке с поликарборансилоксаном (дексилон-300) β-кетоаминат меди выходит раньше соответствующего хелата никеля. Часто многие экспериментально наблюдаемые факты можно объяснить только специфическим взаимодействием молекул хелатов металлов с жидкой фазой, однако природа этого взаимодействия во многих случаях недостаточно ясна.

Механизм удерживания хелатов.

В ряде работ исследовался механизм удерживания хелатов металлов. Было установлено, что удерживание ряда хелатов определяется тремя главными факторами: 1) растворением в жидкой фазе; 2) адсорбцией на поверхности твердой фазы; 3) адсорбцией хелата на поверхности жидкой фазы.

Газовая хроматография с модифицированной подвижной фазой. Для разделения комплексов металлов разработаны два метода, использующие газовую хроматографию с модифицированной подвижной фазой.

В одном из них используется носитель, содержащий пары лиганда. Разложение и сорбцию β-дикетонатов металлов в колонках уменьшают добавлением в газ-носитель небольшого количества паров соответствующего β-дикетона. Термодинамические характеристики системы при этом не меняются. Улучшение хроматограмм объясняется подавлением диссоциации хелатов в жидкой фазе в присутствии избытка свободного β-дикетона. В таких условиях удалось полностью разделить ряд хелатов соседних в таблице Д. И. Менделеева РЗЭ (трифторацетилацетонаты гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия). Этот метод пока не удалось распространить на другие летучие комплексы металлов, такие, как диэтилдитиокарбаминаты, диалкилдитиофосфаты и диалкилдитиофосфинаты.

Во втором методе предлагается использовать при высоких давлениях в качестве подвижной фазы фреон в сверхкритическом состоянии. При этом летучесть многих комплексов металлов увеличивается за счет изменения термодинамических параметров систе-

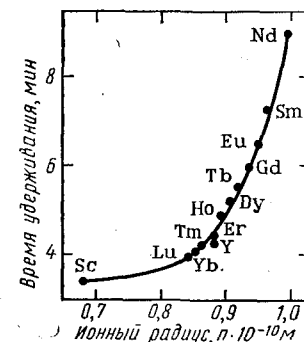


Рис. 22. Зависимость времени удерживания изобутирилметанов РЗЭ, скандия и иттрия от радиуса иона металла

мы. Метод не нашел широкого практического применения из-за сравнительной сложности аппаратуры.

Следует отметить, что большие трудности в газовой хроматографии хелатов металлов связаны с аномалией в поведении многих из них в хроматографической колонке, причем аномальное поведение резко усиливается при переходе к очень малым количествам.

2.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Содержание воды в веществах различного агрегатного состояния можно определять методами газо-жидкостной, газо-адсорбционной и реакционной газовой хроматографии. Самым быстрым и часто наиболее удобным способом определения воды в неорганических и органических материалах является метод газо-адсорбционной хроматографии на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами. Метод газо-жидкостной хроматографии для определения воды менее пригоден. При использовании как полярных, так и неполярных жидких фаз, нанесенных на диатомитовые носители, пики воды получаются несимметричными, в первом случае — из-за сильного взаимодействия воды с гидроксильными группами поверхности носителя, а во втором — из-за образования прочных водородных связей между молекулами полярной неподвижной фазы и молекулами воды. Наиболее симметричные пики воды были получены на насадке, состоящей из тефлона и различных полиэтиленгликолей, т. е. при использовании совершенно инертного носителя неподвижной жидкой фазы.

Часто содержание воды определяют косвенными методами, применяя реакционную газовую хроматографию. Вода реагирует с гидридами металлов, карбидом кальция, металлическим натрием и т. д., продукты реакции (водород, ацетилен) детектируются пламенно-ионизационным детектором.

2.3. ДОСТОИНСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод газовой хроматографии является одним из самых современных методов анализа. Его отличительные черты — экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. С помощью этого метода могут быть решены многие аналитические проблемы выбором хроматографической системы и рабочих условий. Широкий набор стационарных жидких фаз и адсорбентов, с одной стороны; программирование температуры, высокое давление, специфические методы детектирования, с другой стороны, позволяют разделять и количественно определять соединения с едва заметной разницей в давлении пара. Степень универсальности и гибкости метода газовой хроматографии во многом определяется существующим техническим уровнем аппаратуры. Если в качественной газовой хроматографии надежная идентификация компонентов смеси может быть чаще всего обеспечена лишь сочетанием с други-

ми независимыми аналитическими методами, то количественный газохроматографический анализ может рассматриваться как самостоятельный аналитический метод, дающий результаты, не вызывающие сомнений.

Газовая хроматография используется также в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей. Метод особенно эффективен при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу — углеводородам, органическим кислотам, спиртам и т. д.

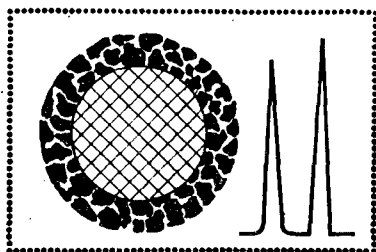
Метод широко применяется в физико-химических исследованиях: для определения физико-химических свойств адсорбентов, для определения термодинамических характеристик адсорбции, теплот адсорбции, поверхности твердого тела и термодинамических свойств растворов — констант равновесия, изотерм распределения, коэффициентов активности и др.

Следует отметить, что метод непрерывно развивается и совершенствуется. Расширяются и границы применимости метода в различных областях науки и техники. В химии и нефтехимии это анализ нефтей и продуктов их переработки: анализ смесей газообразных углеводородов; анализ бензина, воска и продуктов их окисления; изучение серо- и азотсодержащих продуктов крекинга; анализ растворителей — спиртов, кетонов, смесей углеводородов; изучение состава природных продуктов. В сельском хозяйстве это анализ гербицидов, пестицидов, удобрений.

Развитие метода идет по пути синтеза новых хелатов металлов, достаточно летучих и устойчивых в условиях хроматографирования, а также в направлении поиска все более чувствительных и селективных детектирующих систем для комплексных соединений металлов с органическими лигандами.

Метод газовой хроматографии незаменим в металлургии, энергетике, биологии, медицине, в пищевой промышленности, используется для управления технологическими процессами.

АППАРАТУРА, СОРБЕНТЫ, НЕПОДВИЖНЫЕ И ПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ, ТЕХНИКА РАБОТЫ



Глава 3

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

3.1. ЖИДКОСТНАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ [ИОНООБМЕННАЯ И РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ]

3.1.1. АППАРАТУРА

Разделение веществ методом жидкостной колоночной хроматографии может осуществляться либо с применением специально сконструированных приборов — жидкостных хроматографов (высокоскоростная жидкостная хроматография, ВЖХ), либо так называемым классическим методом. Последний широко применялся и применяется до сих пор в лабораторной практике, так как не требует дорогого и не всегда доступного оборудования. Различие между классической и ВЖХ ясно видно из табл. 6.

Классическая жидкостная хроматография. Колонки. Материал, из которого изготавливаются колонки, определяется свойствами анализируемой смеси и подвижной фазы. Чаще всего применяют стеклянные колонки. Они представляют собой различного размера стеклянные трубки с пористой опорой для сорбента (рис. 23, а). В аналитической практике часто используют колонку,

Таблица 6. Экспериментальные различия между классической и высокоскоростной жидкостной хроматографией

Характеристики	Жидкостная хроматография	
	классическая	ВЖХ
Эффективность (ВЭТТ, мм)	0,5	0,1
Выход, т. т./с	0,02	5
Давление, гПа	~ 2027	8107—121 600
Скорость потока, мм·мин ⁻¹	5—50	600
Продолжительность разделения	От нескольких часов до нескольких суток	От нескольких минут до нескольких секунд
Оборудование	Колонка и вспомогательное оборудование	Хроматограф
Детектирование	Детектирование отдельных фракций аналитическими методами, иногда непрерывно с помощью детекторов	Всегда с помощью детекторов
Количество исследуемого вещества	От нескольких микрограммов и более	От нескольких наногаммов до нескольких микрограммов

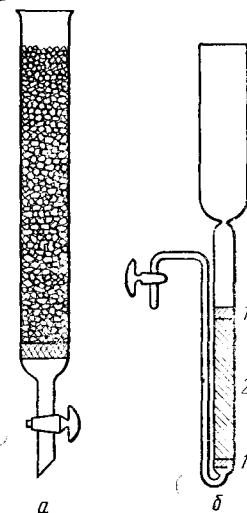
предложенную Самуэльсоном (рис. 23, б). В нижнюю часть колонки для поддержания слоя сорбента вставляют тампон из стеклянной ваты (он должен располагаться ровным слоем) или впаивают пористый стеклянный диск. Иногда рекомендуют и верхний слой сорбента во избежание его взмучивания прикрывать тампоном из стеклянной ваты. Выпускной трубкой колонки служит изогнутый капилляр диаметром 1—2 мм. Выходное отверстие его находится выше уровня слоя сорбента, что препятствует попаданию в него воздуха.

Очень большое значение имеет правильный выбор размеров колонки. Длинные колонки увеличивают время разделения, на коротких может не произойти разделения смеси. Важно и соотношение между длиной и диаметром колонки. В аналитической практике высота и диаметр колонок могут варьироваться в сравнительно широких пределах. Оптимальными отношениями высоты колонки к диаметру считаются 10 : 1 — 20 : 1, хотя в некоторых работах диапазон соотношений гораздо больший — от 10 : 1 до 100 : 1. Обычно диаметр колонок составляет ~ 1 см.

Предложены также колонки, имеющие то или иное специальное назначение. Например, иногда приходится проводить разделение при

Рис. 23. Колонки для жидкостной хроматографии:

а — стеклянная; б — колонка Самуэльсона; 1 — тампон из стеклянной ваты; 2 — слой ионообменника



постоянной или при повышенной температуре. В этом случае колонка снабжается рубашкой, в которой циркулирует подаваемая из термостата вода. Можно также использовать жидкости с подходящей температурой кипения, которые конденсируются в рубашке, создавая там определенную температуру.

Если проводят разделение под давлением, то подвижную фазу подают в колонку под давлением; на выходе из колонки она находится под атмосферным давлением. Если работают в вакууме, то подвижная фаза подается в колонку при атмосферном давлении, нижняя же часть колонки подключается к вакуумному насосу (рис. 24).

Колонка должна быть установлена строго вертикально и жестко фиксирована в штативе. Очень важным условием для правиль-

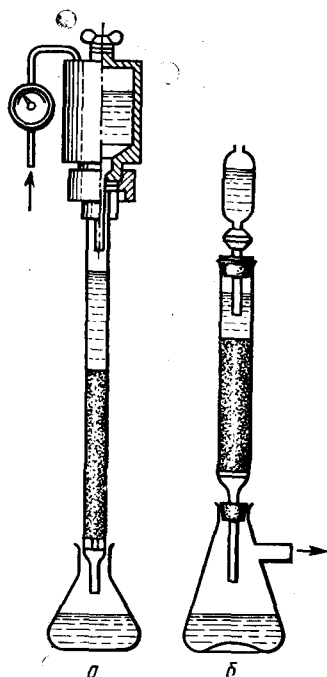


Рис. 24. Хроматографические колонки, работающие при повышенном (а) и пониженном (б) давлении

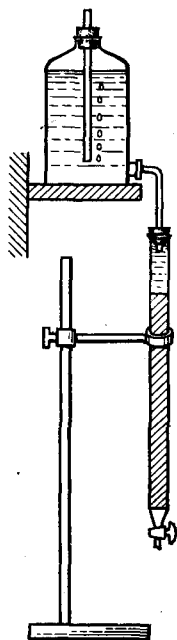


Рис. 25. Хроматографическая колонка с сосудом Мариотта для непрерывной подачи жидкости при постоянном давлении

ной работы колонки является равномерная подача в нее анализируемой смеси и подвижной фазы. В классическом варианте жидкостной хроматографии скорость потока составляет несколько миллилитров в минуту. Такую небольшую скорость легко создавать, поддерживая постоянный уровень жидкости над сорбентом периодическим подливом жидкости в верхнюю расширенную часть

колонки. Однако это не очень удобно, так как требует постоянного наблюдения экспериментатора; кроме того, скорость потока в этом случае может колебаться. Поэтому в лабораториях используют специальные микронасосы, а чаще, если применяется большой объем подвижной фазы, поддерживают постоянную скорость потока жидкости при помощи сосуда Мариотта (рис. 25). Скорость потока в такой системе регулируется с помощью крана, находящегося на выходе из колонки. Контроль за скоростью вытекания эффлюента можно осуществлять, измеряя время, в течение которого вытекающая из колонки жидкость заполнит сосуд определенного объема, или подсчитывая число капель вытекающей жидкости в единицу времени.

Сборники фракций эффлюента. В лабораторной практике последовательно отбирают фракции эффлюента и каждую анализируют на содержание в ней компонентов анализируемой смеси химическим или физико-химическим методами. Чем больше число и чем меньше объем отобранных фракций, тем точнее регистрируется хроматограмма. Фракции эффлюента можно собирать вручную, подставляя под колонку пробирку (пробирку, мерную колбу и т. п.). Такой способ непригоден, если требуется отобрать большое число фракций. Предложен ряд автоматических устройств для отбора проб эффлюента. Так, применяют либо линейный, либо карусельный коллектор. Последний представляет собой вращающийся диск с гнездами, в которые вставлены сосуды для эффлюента. Смена пробирки под колонкой осуществляется поворотом диска, которым управляет специальное устройство. Это может быть либо 1) датчик времени, который через определенные заданные промежутки времени генерирует импульсы — команды на смену сосудов сборника фракций, либо 2) прибор-дозатор, установленный между колонкой и пробиркой; по достижении в дозаторе определенного уровня жидкости срабатывает электрический клапан и жидкость стекает в пробирку, одновременно срабатывает механизм карусельного устройства, и под дозатор подставляется пустой пробирочник, либо 3) капелесчетные устройства; в этих приборах специальная электрическая схема суммирует заданное число импульсов, возникающих при падении каждой капли жидкости, после чего передается сигнал механизму коллектора, и под колонку подставляется пустой пробирочник.

По какому бы принципу ни работал сборник фракций, для построения хроматограммы приходится анализировать большое число проб эффлюента, что, естественно, очень трудоемко и связано с большими затратами времени. Поэтому исключительное значение имеет непрерывный анализ эффлюента, который осуществляется в специальных автоматических приборах. В этих приборах вытекающий из колонки эффлюент поступает в специальные устройства для непрерывного измерения и регистрации тех или иных его параметров. Можно, например, определять светопоглощение, электрическую проводимость, радиоактивность и другие свойства эффлюента. Устройство для непрерывного анализа связано с самописцем, записы-

Высокоскоростная жидкостная хроматография. В жидкостной хроматографии и ВЖХ применяют специально сконструированные сложные приборы — жидкостные хроматографы (рис. 27). Жидкостный хроматограф имеет резервуар 1 для подвижной фазы — сосуд из инертного по отношению к подвижным фазам материала (стекла, нержавеющей стали, иногда покрытой полиэтиленом или тефлоном). Объем сосуда определяется практическими задачами. Для высокоскоростной хроматографии он составляет 0,5—1 л.

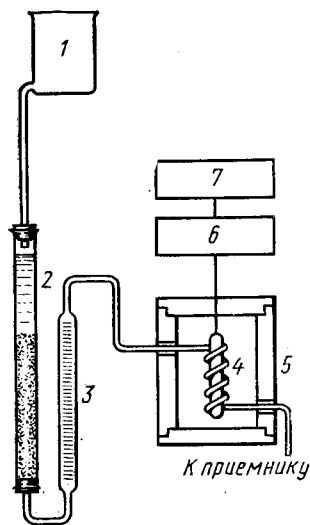


Рис. 26. Установка для хроматографического разделения:

1 — резервуар для раствора; 2 — хроматографическая колонка; 3 — измеритель скорости потока; 4 — счетчик Гейгера — Мюллера; 5 — свинцовый экран; 6 — счетное устройство; 7 — записывающее устройство

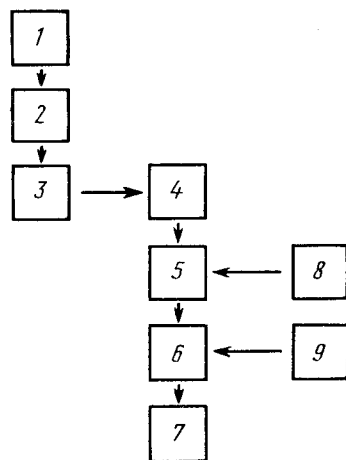


Рис. 27. Блок-схема жидкостного хроматографа:

1 — резервуар для подвижной фазы; 2 — устройство для создания градиента; 3 — насос; 4 — устройство для ввода пробы; 5 — колонка; 6 — детектор; 7 — самописец; 8, 9 — устройства для регулирования температуры колонки и детектора

В жидкостной хроматографии часто применяют прием, который называется *градиентным элюированием*. Чаще всего при градиентном элюировании осуществляют изменение химического состава подвижной фазы в процессе хроматографирования, в результате чего сокращается время удерживания сильно сорбируемых компонентов разделяемой смеси и улучшается ее разделение. Устройства для создания градиента 2 подразделяются на два класса: 1) обеспечивающие непрерывное смешение двух потоков с переменным соотношением (рис. 28) и 2) использующие предварительно заполненную смесительную емкость.

Насос (см. рис. 27, 3) обеспечивает постоянство потока подвижной фазы через колонку и детектор при заданных параметрах опыта (температура, скорость потока, давление). Обычно перед насосом устанавливается устройство для обезгаживания жидкости, так как газы, растворенные в ней, мешают разделению. Для обезгаживания применяют либо нагревание, либо вакуумирование.

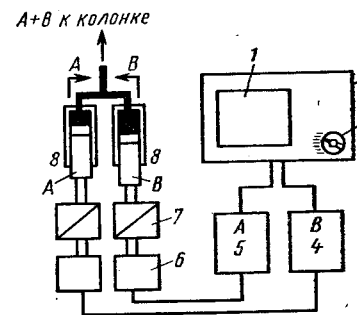


Рис. 28. Система для создания градиента, основанная на смешении потоков:

Детали насоса, соприкасающиеся с подвижной фазой, должны быть химически инертными. Необходимо добиться воспроизводимости потока подвижной фазы; стабильность потока при скорости $0,01\text{--}20\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ должна составлять не менее $2\text{--}3\%$.

В высокоскоростной ЖХ применяют насосы среднего и высокого давления. Первые работают при давлениях 76 050—101 400 гПа, вторые — при 304 200 гПа и выше. По конструкции насосы могут быть поршневые и диафрагмовые (мембранные).

Перед устройством для ввода пробы 4 в жидкостных хроматографах помещают приспособление для сглаживания пульсаций давления, чем обеспечивается постоянная скорость потока. Проба анализируемого вещества должна равномерно распределяться по поперечному сечению колонки. Поэтому ее следует вводить точно в центр поперечного сечения слоя сорбента. Следует следить также за тем, чтобы во время ввода пробы в поток жидкости не попали пузырьки воздуха и другие загрязнения. Чаще всего пробу вводят с помощью шприца через специальную самоуплотняющуюся мембрану. В хроматографах, работающих при высоких давлениях, применяют специальные шприцы; в хроматографах, работающих при средних давлениях, применяют обычные шприцы с длинными иглами. Сейчас сконструированы устройства 4 с направляющими каналами, которые точно направляют иглу шприца в центр слоя сорбента и обеспечивают плотное обжатие мембраны. Материал мембраны должен быть стойким к водным и органическим средам и не набухать.

Колонку 5 изготавливают из стекла, нержавеющей стали, алюминия, тефлона и других материалов. Выбор размера колонки зависит от конкретных задач хроматографического разделения. Ее диаметр может составлять 1—6 мм, длина ее — от нескольких сантиметров до нескольких метров. Поперечное сечение по всей длине колонки должно быть постоянным. Оба конца заполненной сорбентом колонки закрывают обычно (во избежание попадания частиц сорбента в детектор и в капилляры соединительных трубок) пробками из плотной фильтровальной бумаги, пористыми дисками из стекла и т. п.

Регистрация присутствия и изменения количества компонентов смеси, выходящих в потоке жидкости из колонки, осуществляется с помощью детектора 6. Он является прибором непрерывного действия. Детекторы могут быть селективные (или специфические), чувствительные только к химическим соединениям определенных классов, и универсальные, регистрирующие многие вещества, а также деструктивные и недеструктивные по отношению к анализируемой пробе. Недеструктивные имеют то преимущество, что дают возможность собирать и использовать эфлюент для последующих исследований.

Основные характеристики детектора: 1) чувствительность, характеризующаяся отношением силы сигнала детектора к количеству анализируемого вещества; 2) предел детектирования — минимальное количество анализируемого вещества, регистрируемого детектором. В жидкостной хроматографии обычно за минимально определяемое количество вещества принимают такое количество, которому соответствует сигнал, равный уровню шумов детектора; 3) линейность: сигнал детектора считается линейным, если отношение сигналов детектора, соответствующих двум пробам вещества, пропорционально отношению количеств этих проб. Любой детектор имеет линейный диапазон лишь в определенных границах количеств разделяемых веществ; 4) воспроизводимость данных в процессе анализа и калибровки — одно из основных требований к детектору. Количественная мера воспроизводимости — стандартное отклонение серии сигналов детектора при вводе в хроматограф одних и тех же проб; 5) низкая чувствительность к колебаниям температуры и скорости потока жидкости.

Работа детектора основана на измерении физических и физико-химических свойств подвижной фазы и анализируемых веществ, которые связаны с количеством и природой веществ. Сигнал детектора R_i на вещество i описывается выражением

$$R_i = K [a_{i_0}(C) - a_0], \quad (49)$$

где K — коэффициент пропорциональности; $a_{i_0}(C)$ — функция, описывающая зависимость аналитического параметра эфлюента a_{i_0} от концентрации данного вещества C в подвижной фазе; a_0 — аналитический параметр подвижной фазы.

Величину сигнала детектора R можно использовать в количественном анализе лишь в том случае, если $R = KC$. Практически эта зависимость имеет вид $R = KC^x$, где x — число, характеризующее степень отклонения данной зависимости от линейной. В жидкостной хроматографии для детектирования исполь-

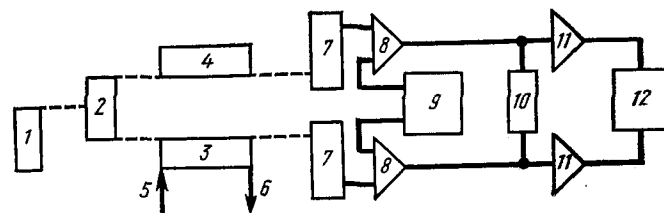


Рис. 29. Детектор, регистрирующий по поглощению в УФ-области спектра:

1 — источник излучения; 2 — делитель луча и оптическая система; 3 — измерительная кювета; 4 — сравнительная кювета; 5 — подача эфлюента из колонки; 6 — выход эфлюента; 7 — фотоэлементы; 8 — логарифмический усилитель; 9 — устройство для компенсации дрейфа нулевой линии; 10 — балансирующее устройство; 11 — линейный усилитель; 12 — регистрирующее устройство

зуются такие аналитические параметры, как поглощение света определенной длины волны в видимой или ультрафиолетовой областях спектра, показатель преломления света, удельная электрическая проводимость. Схема устройства детектора, регистрирующего поглощение света в УФ-области спектра, представлена на рис. 29.

Самописец (см. рис. 27, 7) записывает на диаграммной ленте сигналы детектора — хроматограмму.

Для регулирования температуры колонки и детектора имеются специальные устройства (см. рис. 27, 8, 9).

3.1.2. СОРБЕНТЫ И ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сорбенты. Ионообменные материалы — важный класс неподвижных фаз, используемых в жидкостной хроматографии. Развивающийся хроматографический метод предъявляет к ионообменникам следующие основные требования: высокая ионообменная емкость; химическая стойкость при контактах с кислыми и щелочными растворами; механическая прочность; определенная степень набухания; хорошие кинетические свойства при сорбции и десорбции ионов; достаточная термическая и радиационная устойчивость; селективность действия по отношению к отдельным ионам или группам ионов. Ионообменными свойствами обладают многие вещества. Их можно разделить на две большие группы: неорганические и органические. Каждая из групп в свою очередь подразделяется на природные и синтетические.

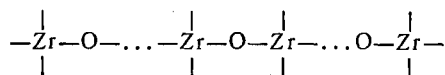
Природные неорганические ионообменники — это в основном кристаллические силикаты. Наиболее характерные их представители следующие.

1. Цеолиты — обширная группа водных алюмосиликатов Ca и Mg и отчасти Ba, Sr, K: шабазит $(\text{CaNa}_2)[\text{Si}_2\text{AlO}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стильбит $(\text{Na}_2\text{Ca})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это минералы правильной пространственной сетчатой структуры. В их кристаллической решетке часть ионов Si^{4+} замещена ионами Al^{3+} ; недостающий положительный заряд компенсируется ионами щелочного или щелочно-земельного элемента, которые не связаны с определенным местом в решетке и играют роль противоионов.

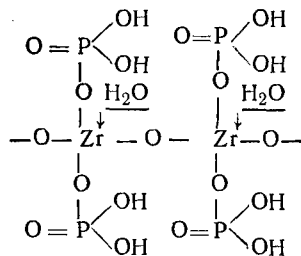
2. Глауконит — водный алюмосиликат железа и магния общего состава $\text{KMg}(\text{FeAl})_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Минералы группы каолинита общей формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Для этих ионообменников характерна малая химическая устойчивость, недостаточная механическая прочность, как правило, небольшая обменная емкость, достаточная радиационная устойчивость.

Предложено много методик получения синтетических неорганических ионообменников на алюмосиликатной основе. Их состав отвечает общей формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Химическая устойчивость этих ионообменников также невелика. Большой интерес представляют синтетические неорганические ионообменники, в состав которых чаще всего входят элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева (Zr, Ti, Sn), так как они могут давать полимерные соединения. Если к раствору соли Zr(Ti) добавлять какую-либо многоосновную кислоту или ее соли, то при определенном значении pH выпадает цирконильный полимер, так как в растворах солей циркония имеются цепи типа



Эти цепи с помощью многоосновной кислоты сшиваются в трехмерную сетку; часть кислоты образует сшивающие мостики, часть превращается на свободных связях атома циркония в ионогенные группы. Первым был получен фосфат циркония, обладающий свойствами катионообменника:



Кроме фосфорной кислоты для получения ионообменников на циркониевой основе применяют угольную, молибденовую, вольфра-

мовую и другие кислоты. Для этих ионообменников характерна высокая обменная емкость, химическая, термическая и радиационная устойчивость.

Природные органические ионообменники — это органическая составная часть почв, часто торф, бурые угли, целлюлоза, шерсть, роговые вещества. Эти вещества имеют небольшую обменную емкость и мало химически и механически устойчивы. Они не нашли применения в практике. Но изучение их состава, структуры и свойств привело к синтезу органических ионообменников нового типа. Прежде всего были сделаны попытки использовать некоторые природные вещества, повысив их устойчивость и емкость путем той или иной термической и химической обработки. Так появились, например, сульфоугли, сульфогруппы которых играют роль ионогенных групп. Эти ионообменники обладают довольно высокой емкостью, химической и механической прочностью.

Синтетические органические ионообменники по химическому составу матрицы можно разделить на три основных класса: а) ионообменники, синтезируемые путем полимеризации или поликонденсации; б) ионообменные целлюлозы; в) ионообменные производные полидекстрана.

В хроматографическом анализе неорганических веществ используются главным образом ионообменники (ионообменные смолы) с матрицей, полученной на основе полистирола. Их отличает высокая обменная емкость, хорошие кинетические характеристики в сочетании с фильтрационными свойствами, химическая устойчивость в агрессивных средах, механическая прочность, универсальность действия. По отдельным показателям ионообменные смолы уступают некоторым другим материалам: циркониевым ионообменникам — по радиационной и термической устойчивости, а также по селективности в отношении щелочных и щелочно-земельных металлов; ионообменным целлюлозам и сефадексам — по проницаемости для макромолекул и др.

Промышленность выпускает сотни различных типов ионообменных смол. Их характеристики приведены в приложении II. В жидкостной хроматографии чаще всего используют сополимеры стирола и дивинилбензола. Дивинилбензол — сшивающий агент, образующий при полимеризации стирола нерастворимую матрицу. Степень сшивки ионообменников указывается числом, которое в названии марки смолы ставится последним. Например, катионообменник КУ-2×8 имеет степень сшивки (содержание дивинилбензола) 8%. Ионообменники со степенью сшивки менее 4% имеют нестойкую структуру и могут быть разрушены током жидкости. Ионообменники со степенью сшивки более 12% прочны, но имеют очень малый размер пор, а следовательно, малые набухаемость и проницаемость. Наиболее удобны в работе ионообменники со степенью сшивки 8%. Используют катионообменники в кислотной форме (H-форма) или солевых формах (Na-, NH_4 -формах и др.), анионообменники — в исходной OH-форме или в других анионных формах. Очень стабильны анионообменники в Cl-форме.

Ионообменные смолы имеют различную структуру в зависимости от метода синтеза. Схематическое изображение внутренней структуры ионообменников трех типов приведено на рис. 30. Большинство ионообменных смол обладает непрерывной гелевой структурой без истинных пор. Это микросетчатые ионообменники, способные к ионному обмену только в набухшем состоянии. Макросетчатые ионообменники обладают не только микропорами, но и содержат истинные поры надмолекулярного размера. Размер их

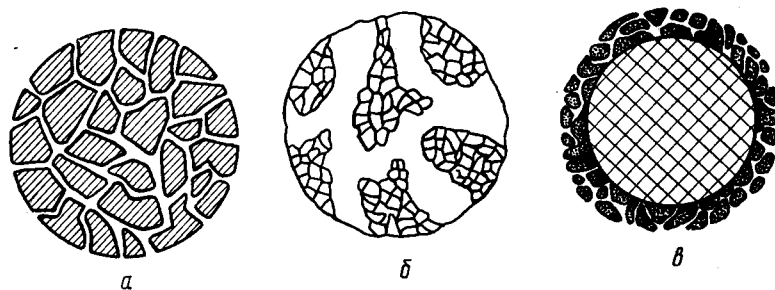


Рис. 30. Схематическое изображение внутренней структуры ионообменных смол трех типов:

а — микropopистые (гелевая структура); б — макропористые; в — пленочные

может составлять 20—100 нм, иногда до 10^4 нм. Эти ионообменники имеют большую внутреннюю поверхность и способны к ионному обмену в набухшем и ненабухшем состоянии. Макросетчатые и микросетчатые ионообменники используют в классической жидкостной хроматографии.

Другим структурным типом ионообменников являются поверхностно-пленочные ионообменники; твердая сердцевина окружена тонкой пленкой ионообменника. Толщина пленки 1 мкм, общий диаметр частицы примерно 40 мкм. Поскольку диффузия происходит только в тонком поверхностном слое, то и массоперенос происходит быстро. Сорбенты такого типа используются в ВЖХ, так как позволяют ускорять сорбционные процессы. Емкость таких ионообменников низкая.

При переводе гелевых и макропористых ионообменников в солевые формы происходит изменение их объема (дыхание слоя), которое для гелевых ионообменников составляет 10—15%, а для макропористых — 7—10% (за исключением карбоксильных ионообменных смол).

Большинство ионообменников выпускается и хранится во влажном состоянии. Если ионообменник высох, то его следует замачивать перед работой в 20%-ном растворе хлорида натрия. Все ионообменники нетоксичны.

Обычно ионообменники представляют собой твердые материалы. Жидкие ионообменники имеют специальное назначение, и мы их не рассматриваем. Твердые ионообменники изготавливают в самых различных формах — в виде гранул, мембран, трубок, волокон.

В колоночной хроматографии чаще применяют ионообменники в гранулированной форме. Одна из важнейших физических характеристик ионообменника — размер частиц.

Во многих аналитических системах применяют зернение менее 40 мкм и около 10 мкм. Нижний предел диаметра частиц равен 2—3 мкм, меньшие частицы образуют коллоидную суспензию. В лабораторной практике часто используют ионообменные смолы зернением 150 мкм для колоночной ЖХ низкого давления и 50—100 мкм — для аналогичных работ в колоночной ЖХ высокого давления. Смолы зернением больше 300 мкм применяют в промышленных ионообменных установках.

Для получения частиц ионообменника нужного зернения их делят на узкие фракции с помощью механических сит, если диаметр частиц превышает 40 мкм. Если диаметр частиц меньше 40 мкм, то эффективный путь разделения ионообменника на фракции по размеру частиц — водное отмучивание. Используя методику водного отмучивания, можно разделить ионообменники на фракции, внутри которых частицы отличаются по размерам на ± 1 мкм.

Перспективно использование ионообменных смол в виде волокон. Например, выпускаются ионообменные волокна на основе сульфифенолового катионообменника. Первые образцы имели волокна длиной в среднем 8 см, толщиной 17 мкм. Волокна набухают слабо, имеют хорошие кинетические свойства, выдерживают давление до $1,3 \cdot 10^2$ МПа.

Выбор подходящего ионообменника определяется свойствами отдельных компонентов анализируемого образца. Следует также учитывать и то, что обменная емкость неподвижной фазы должна быть высокой и ионогенные группы должны быть монофункциональными по природе. В большинстве случаев хорошие результаты при разделении неорганических ионов можно получить, используя для разделения стандартные типы ионообменников, такие, как монофункциональные катионообменники с сульфогруппами или сильноосновные анионообменники с четвертичными аммонийными группами. Слабокислотные и слабоосновные ионообменники чаще используют в хроматографии органических соединений.

После того как выбран подходящий сорбент для проведения хроматографического анализа, его кондиционируют. По окончании работы ионообменники, как правило, регенерируют для повторного использования. Поверхностно-пористые сорбенты не регенерируют.

Подвижные фазы. В жидкостной хроматографии чрезвычайно важен выбор вещества подвижной фазы, поскольку она не является инертным компонентом и оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Селективность хроматографического разделения может, как показано выше, определяться исключительно взаимодействиями в подвижной фазе. Подвижная фаза должна удовлетворять следующим требованиям: 1) быть растворителем для анализируемой пробы; 2) совместно с неподвижной фазой обе-

спечивать достаточную селективность разделения основных компонентов пробы; 3) обладать малой вязкостью, чтобы обеспечить максимальную эффективность хроматографического слоя и минимальную продолжительность разделения; коэффициенты диффузии компонентов анализируемой пробы в подвижной фазе должны быть высокими; 4) должно быть осуществимым выделение из подвижной фазы разделенных компонентов; 5) подвижная фаза должна быть инертной по отношению к материалам всех частей хроматографа, а также безопасной в обращении и достаточно дешевой.

Рекомендуется использовать в качестве подвижной фазы наиболее простые по составу вещества. Чем сложнее состав подвижной фазы, тем труднее предсказать ее поведение в хроматографической системе, а также приготовить ее и обеспечить постоянство свойств в процессе разделения. Чем проще состав подвижной фазы, тем проще интерпретация результатов разделения.

В основном хроматографические разделения с использованием ионообменников проводят в водных растворах, так как вода обладает высокими растворяющими и ионизирующими свойствами.

При рассмотрении ионного обмена в водных растворах следует учитывать pH и ионную силу раствора. Ионообменная хроматография эффективна в определенном диапазоне pH, который определяют по кривым титрования для различных ионообменников. Рабочие диапазоны pH подвижных фаз для максимальной емкости различных типов ионообменников приведены ниже.

Тип ионообменника	Диапазон pH
Сильнокислотный	2—12
Среднекислотный	4—12
Слабокислотный	5—12
Сильноосновной	12—2
Среднеосновной	8—2
Слабословной	6—2

Влияние ионной силы подвижной фазы на емкость ионообменника выражается чаще всего в том, что при высокой ионной силе сорбция ионов уменьшается. Поэтому в начале хроматографического процесса ионная сила подвижной фазы не должна превышать 0,05—0,1; ее конечное значение не должно быть выше 2. Постоянство ионной силы буферных растворов для элюирования поддерживают с помощью нейтральных солей — хлорида натрия, хлорида калия.

Наиболее простой метод разделения на колонке состоит в том, что анализируемую пробу сорбируют в верхней части колонки. Затем, изменяя селективность подвижной фазы, добиваются различия в относительных скоростях движения компонентов пробы, т. е. хроматографического разделения. Например, при обработке подходящим элюирующим реагентом десорбируется только один компонент, а все другие остаются в колонке. Другим элюентом вымывается второй компонент и т. д.

Отношение коэффициентов распределения компонентов должно быть возможно большим. Это позволит использовать колонку ма-

лых размеров, но эти коэффициенты также не должны быть слишком большими — только в этом случае элюирование можно провести малым объемом подвижной фазы.

Для селективного элюирования используют воду, буферные растворы с определенным значением pH и ионной силы, а также комплексообразующие реагенты: растворы минеральных (соляная, азотная, серная, фосфорная) и органических (лимонная, молочная, щавелевая, винная, ЭДТА) кислот и их соли. Выбор элюента облегчается тем, что в настоящее время предельные коэффициенты распределения большинства элементов между водными (водноорганическими) растворами многих комплексантов и ионообменниками стандартного типа определены и табулированы. Соответствующие данные приведены в Приложении III.

Элюирование водой позволяет разделить, например, смеси некоторых кислот. В качестве примера можно привести разделение соляной и уксусной кислот. Механизм удерживания этих кислот сильноокислотными катионообменниками различен. Поэтому после того как обе кислоты введены в верхнюю часть колонки с катионообменником в H-форме, соляная кислота быстро элюируется водой, а уксусная медленно, поскольку сильнее удерживается сорбентом

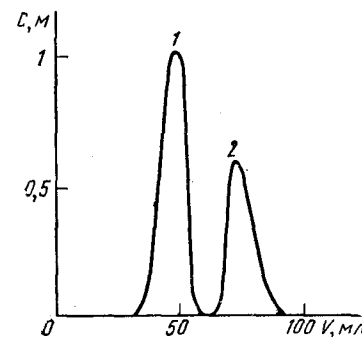


Рис. 31. Разделение соляной (1) и уксусной (2) кислот при элюировании водой на катионообменнике дауэкс-50×8

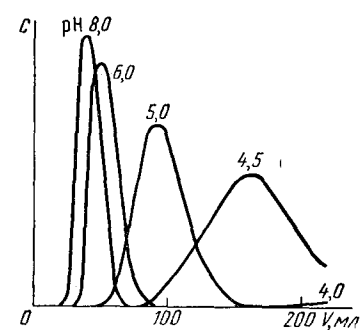


Рис. 32. Элюирование стронция раствором 2%-ной лимонной кислоты+аммиак при различных pH. Смола амберлит IR-1-NH₄ (pH 8; 6; 5; 4,5)

(рис. 31). Таким же образом могут быть разделены и две органические кислоты, например уксусная и масляная.

Водные растворы комплексантов особенно удобны для селективного элюирования неорганических ионов. Классическим примером является разделение редкоземельных элементов с использованием в качестве элюентов растворов лимонной кислоты. Для разделения переходных металлов используется соляная кислота, которая, образуя с металлами комплексные хлориды различного состава и разной устойчивости, влияет тем самым на их коэффициенты распределения и время удерживания в колонке. При уменьшении концент-

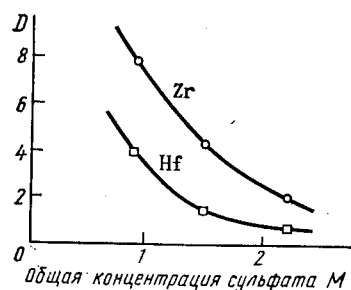


Рис. 33. Зависимость коэффициентов распределения циркония и гафния на дауэкс-2-SO₄ от концентрации сульфата

коэффициентах распределения элементов в 1,5 М растворе сульфата $\alpha_{Zr}^{Hf} = 3$. Но применима и более высокая концентрация раствора сульфата (2,2 М), так как в ней $\alpha_{Zr}^{Hf} = 2,6$, а разделение происходит быстрее и получаются менее разбавленные фракции эффлюента (рис. 34, б).

Чрезвычайно эффективным в качестве подвижной фазы может быть использование и водноорганических растворов. Хотя набухание ионо-

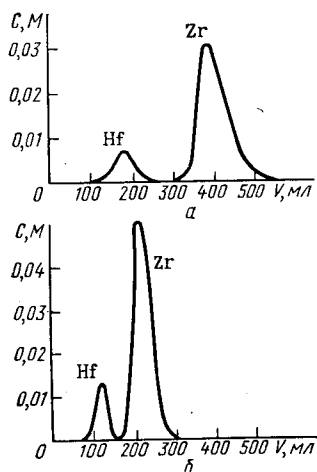


Рис. 34. Разделение циркония и гафния при элюировании сернокислыми растворами: а — 0,7 М H₂SO₄ + 0,8 М Na₂SO₄; б — 0,7 М H₂SO₄ + 1,5 М Na₂SO₄

рации кислоты в подвижной фазе происходит разрушение комплексов и десорбция элементов с анионообменника.

Таким образом, большое значение имеет не только природа подвижной фазы, но и ее pH и концентрация в ней комплексанта. Это наглядно иллюстрирует рис. 32. Элюирование стронция раствором 2%-ной лимонной кислоты наиболее эффективно при pH 8. Для разделения циркония и гафния можно использовать сернокислые растворы. На рис. 33 показана зависимость коэффициентов распределения этих элементов от концентрации сульфата. Наибольшее различие в коэффици-

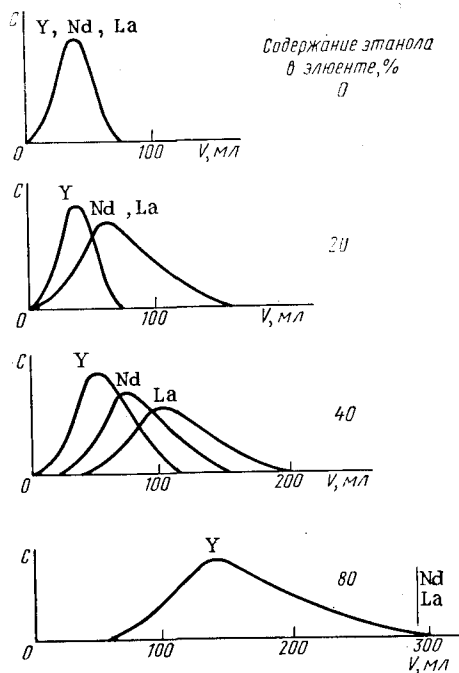


Рис. 35. Разделение Y, Nd и La элюированием 0,8 М азотной кислотой, содержащей 0—80% этанола на дауэкс 1x8-NO₃

обменников в смешанных растворителях уменьшается, а скорость ионного обмена в чистых растворителях может быть на несколько порядков ниже, чем в воде, присутствие органического растворителя часто сильно влияет на значения предельных коэффициентов распределения элементов, так как возрастает устойчивость образующихся комплексных соединений и, главное, увеличиваются различия в устойчивости комплексов. В качестве органических добавок в водную подвижную фазу вводят спирты, ацетон, диоксан, диметилформамид, этиленгликоль, глицерин и другие растворители в различных количествах.

С использованием органических растворителей становится осуществимым разделение таких ионов, которые в водной среде разделить невозможно. Примером является разделение ионов иттрия, неодима и лантана элюированием азотной кислотой из колонки с анионообменником в нитратной форме (рис. 35). В водном растворе никакого даже частичного разделения этих ионов не происходит. Практически полное отделение ионов иттрия от ионов неодима и лантана происходит при использовании в качестве подвижной смеси воды и 80% этанола.

Таким образом, для выбора подвижной фазы следует прежде всего учитывать коэффициенты распределения компонентов пробы в данной подвижной фазе и на данном сорбенте, а также рассмотреть все факторы, влияющие на коэффициенты распределения элементов. Если, изменяя условия разделения (длина колонки, скорость потока жидкой подвижной фазы, температура колонки), нельзя добиться удовлетворительного улучшения условий разделения, то изменяют состав подвижной фазы.

3.1.3. НОСИТЕЛИ, НЕПОДВИЖНЫЕ И ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В распределительной хроматографии систему фаз чаще всего выбирают эмпирически. В принципе можно утверждать, что одним из необходимых условий получения достаточной селективности в системе ЖЖХ является различие в свойствах фаз, т. е. в различии их полярности. Жидкие фазы — подвижная и неподвижная — не должны смешиваться друг с другом. На практике подобрать такие жидкости сложно, поэтому перед началом работы необходимо обе жидкости привести в равновесие друг с другом, т. е. достичь взаимонасыщения. Но даже при хорошем насыщении подвижной фазы в хроматографической установке должна быть предусмотрена форколонка, заполненная носителем, содержащим 20—30% неподвижной фазы. Это необходимо для того, чтобы элюент в условиях хроматографирования в разделительной колонке был насыщен неподвижной фазой. При этом не наблюдается смыывания неподвижной фазы с сорбента и колонка может быть использована многократно. Температура в форколонке и разделительной колонке должна быть всегда одинаковой. Форколонка становится ненужной при исполь-

зовании неподвижных фаз, химически связанных с твердым носителем.

Приготовление колонок. Заполнение колонки является очень ответственной операцией и от экспериментатора требуется большое искусство, терпение и навык в этой работе. Методик заполнения хроматографических колонок очень мало, и все они базируются на одном существенном требовании: колонка должна быть заполнена равномерно.

В жидкость-жидкостной хроматографии требования к приготовлению колонок гораздо большие, чем в жидкость-твердой или газовой.

Метод заполнения колонок определяется типом, формой и размером частиц материала носителя. Существует несколько способов заполнения колонок: 1) фильтрацией растворителя, 2) заполнением сухим материалом и 3) суспензионный способ.

В классической жидкость-жидкостной хроматографии, если используется носитель низкой плотности с частицами несферической формы и размера до 50 мкм (силикагель и др.), можно применить при заполнении колонки метод фильтрации растворителя. Носитель в растворителе небольшими порциями вносят в колонку, которая укреплена в вертикальном положении, и утрамбовывают его стеклянной палочкой после добавления каждой порции. Затем верхний слой набивки покрывают стеклянной ватой и пропускают через колонку в избыточном количестве 5—10%-ный раствор вещества неподвижной фазы в летучем растворителе. После усадки слоя носителя растворитель вымывают из него раствором подвижной фазы в объеме, приблизительно равном 10 объемам набивки.

В классической жидкость-жидкостной хроматографии наиболее распространен метод заполнения колонки сухим наполнителем. Он состоит в следующем. Сначала надо определить, сколько вещества жидкой фазы (в процентах по массе) будет нанесено на носитель. Взвешивают вещество неподвижной фазы и перемешивают его с летучим растворителем; к этой смеси добавляют взвешенный предварительно носитель и помещают в чашке в вытяжной шкаф. По мере испарения летучего растворителя материал, находящийся в чашке, осторожно перемешивают. Когда этот материал становится сыпучим, можно приступить к заполнению колонки «сухим» методом. Затем колонку промывают подвижной фазой до усадки носителя (~10 объемами набивки).

В тех случаях когда диаметр частиц носителя меньше 20 мкм, целесообразно производить заполнение колонок суспензионным методом. Для этого навеску носителя тщательно смешивают с неподвижной фазой и эту суспензию переносят в колонку. Затем колонку промывают подвижным растворителем. Для обеспечения стабильности и продолжительности работы колонки необходимо соблюдение следующих условий: 1) элюент должен быть насыщен неподвижной фазой (для уменьшения смывания ее с носителя); 2) должно соблюдаться равенство и постоянство температур форколонки и разделительной колонки (изменение температуры

может повлиять на количество неподвижной фазы в колонке); 3) исследуемые вещества следует растворять в элюенте, насыщенном неподвижной фазой. Если все перечисленные условия не соблюдаются, продолжительность работы разделительной колонки снижается.

Носители. В распределительной хроматографии неподвижная жидкая фаза удерживается носителем. В качестве носителей в распределительной хроматографии могут быть использованы: диатомитовая земля, кизельгур, пористое стекло, пористые полимеры и такие адсорбенты, как силикагель и оксид алюминия. Материал носителя должен отвечать ряду требований: 1) иметь большую удельную поверхность и небольшой размер частиц (1—200 мкм); 2) быть инертным; на его поверхности не должны сорбироваться хроматографируемые вещества и подвижный растворитель, а также происходить химические процессы; 3) прочно удерживать водную или органическую фазы и быть нерастворимым в применяющихся растворителях.

Рассмотрим наиболее часто применяемые носители.

Целлюлоза. Этот носитель прочно удерживает полярное вещество неподвижной фазы. Иногда требует предварительной активизации 5%-ной азотной кислотой. Активированную целлюлозу можно приготовить из фильтровальной бумаги различных сортов, из ваты и даже опилок.

Целлюлоза в качестве носителя обладает рядом недостатков: на ней протекают побочные процессы адсорбции и ионного обмена, нарушающие нормальное распределение компонентов в хроматографической колонке; у целлюлозы малый объем пор и она может служить носителем только для водной фазы.

Силикагель. Применение носителя из силикагеля дает возможность использовать в качестве неподвижной фазы не только воду, но и другие вещества, более полярные, чем подвижный растворитель. Силикагель обладает большой поглощающей способностью и химической устойчивостью.

Силикагель либо используют продажный (Воскресенского завода), либо получают из силиката натрия («жидкое стекло»). Продажный силикагель дробят, делят на фракции, просеивают через сита, тщательно отмывают от примесей смесью соляной и азотной кислот, а затем 5—10%-ным раствором азотной кислоты с добавлением пероксида водорода до полного исчезновения реакции на титан, железо, хлорид-ионы, промывают водой и высушивают.

Разработано много методов обработки силикагеля для уменьшения адсорбции хроматографируемых веществ. Например, силикагель прокаливают с хлоридом кальция при 700—800°C или сухой силикагель прокаливают в течение 40—60 мин при 400—600°C, горячим расфасовывают в стеклянные сосуды и герметически закрывают их.

Крахмал. Носителем для водной фазы может служить и картофельный крахмал. Для этого его тщательно очищают, промывают дистиллированной водой, высушивают при комнатной температуре

и снова промывают *n*-бутанолом и водой. Однако малая способность к набуханию ограничивает применение крахмала как носителя.

Ионообменные смолы. В последние годы в литературе неоднократно сообщалось об использовании ионообменных смол в качестве носителей гидрофильных фаз в распределительной хроматографии. Преимуществами смол перед другими носителями являются большая способность их к набуханию, высокая химическая устойчивость и ряд других свойств, которые можно изменять в нужном направлении. Методика работы на носителях из ионообменных смол ничем не отличается от методики работы с силикагелем. Только подбирают такие условия, чтобы исключить возможность ионообменной сорбции разделяемых элементов (например, для разделения элементов, находящихся в анионной форме, используют катионообменные смолы и наоборот). Неподвижной фазой служит тонкая пленка воды на поверхности зерен ионообменника, чем обусловлена быстрота процессов обмена между фазами. Ионообменная смола при этом химически не участвует в процессе разделения.

Известны и различные гидрофобные носители для экстракционной хроматографии. На таких носителях удерживается органический растворитель (неподвижная фаза), а водный раствор является подвижным растворителем. Органический растворитель находится на поверхности гидрофобного носителя в свободном состоянии и все время в контакте с водным раствором подвижной фазы. Это обеспечивает процесс распределения исследуемого вещества по чисто экстракционному механизму без других побочных явлений.

В качестве носителей органической фазы, например, предложены гидрофобизированный силикагель, оксид алюминия, трифторхлорполиэтилен (Kel-F), фторопласт-4 (тефлон), целлюлоза порошкообразная, активированный уголь, стекло (шарики или порошок) и др.

Силиконированный силикагель. Обычный, продажный силикагель дробят и промывают. Собирают силикагель с размером частиц 0,08 мм, отмывают от примесей, обрабатывают диметилдихлорсиланом и сушат при температуре 100°C. Полученный в результате такой обработки гидрофобизированный силикагель тщательно смешивают с выбранным для хроматографирования органическим растворителем и вносят эту смесь в хроматографическую колонку. Емкость гидрофобизированного силикагеля, например, для трибутилфосфата и триоктиламина составляет 0,6—0,7 г/г.

Фторопласт-4 (тефлон). Применение фторопласта-4 в качестве носителя оказалось очень эффективным в распределительной хроматографии с «обращенной фазой». Благодаря жесткой структуре и высокой пористости создаются условия для равномерного заполнения колонки.

Этот полимер по химической стойкости превосходит все известные материалы: он устойчив к агрессивным средам, кроме расплавленных щелочей и фтора, мало набухает в органических растворителях. Органическая фаза фиксируется в виде пленки на порошке

носителя, благодаря чему ускоряется процесс распределения вещества между неподвижной фазой и подвижным водным раствором. В связи с этим тефлон как носитель для органической фазы в распределительной хроматографии считается наилучшим, хотя его емкость несколько ниже, чем гидрофобизированного силикагеля, например, для трибутилфосфата и триоктиламина она не превышает 0,3—0,4 г/г.

Порошок фторопласта с размером зерен порядка 0,25—0,5 мм смешивается с органическим растворителем, который служит как бы экстрагентом.

Носители с контролируемой поверхностной пористостью (КПП). В последнее время получены новые материалы, используемые в качестве носителей в хроматографии высокого давления. Это носители с контролируемой поверхностной пористостью. Частица такого носителя имеет твердую сферическую кремнеземную сердцевину и пористый поверхностный слой с контролируемой толщиной и размером пор. Отношение диаметра сердцевинки и толщины пористого поверхностного слоя примерно равно 30.

Неподвижная жидкая фаза удерживается в пористом слое точно так же, как она удерживалась бы в полностью пористой частице. Но толщина пористого слоя невелика, поэтому на носитель с КПП можно нанести только незначительное количество неподвижной фазы. Максимальная величина покрытия составляет 1—2%.

Подобные носители устойчивы к давлению, но количество активной неподвижной фазы в них мало, что обуславливает незначительную емкость разделительных колонок. Даже небольшая потеря неподвижной фазы значительно меняет объем удерживания. Поэтому обязательным условием является насыщение элюента разделяющей жидкостью.

Поверхностно-пористые носители (ППН). Такие носители не имеют глубоких пор, вследствие этого диффузия проходит только в тонком поверхностном слое. Поэтому имеет место быстрый массоперенос. Следовательно, в этом случае поддерживаются условия, близкие к равновесным, и можно увеличить скорость продвижения подвижной фазы, а следовательно, сократить время анализа.

Диаметр частицы поверхностно-пористого носителя составляет около 40 мкм, а в ней большая доля приходится на твердую инертную сердцевину.

Из поверхностно-пористых веществ наиболее известны зипакс и коросил I и II.

Зипакс — это стеклянные частицы с твердой непроницаемой сердцевинкой и очень пористым наружным слоем. Толщина наружного слоя составляет, вероятно, только 1/30 диаметра сердцевинки.

Коросил I и II — аналогичный носитель, сердцевина которого обычно стеклянная, а поверхностный слой — из силикагеля.

Недостатком этих носителей является их высокая стоимость и малая величина анализируемой пробы. Так, колонки, заполненные обычными пористыми носителями, позволяют вводить пробы, примерно в 1000 раз большие, чем колонки с ППН. На стандартной

колонке с внутренним диаметром 3 мм, заполненной носителем с большой пористостью, анализируют пробы порядка 50 мг, а такая же колонка с ППН будет перегружена при пробе порядка 50 мкг.

Объемно-пористые носители. В последнее время чаще стали использоваться объемно-пористые носители с размерами частиц до 5—10 мкм. Теоретический анализ показал, а практика подтвердила, что при этом для достижения высокой эффективности процесса достаточно давления порядка 30 420—50 660 ГПа вместо рекомендованного ранее для ППН 202 640—506 600 ГПа. На колонках длиной 10—20 см обеспечивается эффективность в 5—10 тысяч теоретических тарелок, увеличивается емкость колонок.

Для носителей типа зипакс, коросил, объемно-пористых рекомендуется использовать определенные концентрации неподвижных фаз, которые не приводят к резкому уменьшению эффективности колонки. В табл. 7 приведены оптимальные концентрации неподвижных фаз для некоторых носителей жидкость-жидкостной хроматографии.

Таблица 7. Концентрации неподвижных фаз для различных носителей в ЖЖХ

Носитель	Размер частиц, мкм	Площадь поверхности, м ² /г	Концентрация неподвижной фазы, %	
			максимум	оптимум
Диатомитовая земля	53—68	1	30	5—10
Зипакс	< 37	1	2,0	0,5—1,5
Коросил I	37—50	7	1,5	0,5—1,0
Поверхностно-травленные зерна	37—44	0,4	0,5	0,2—0,4

Неподвижные фазы. В настоящее время выбор неподвижных фаз для распределительной хроматографии осуществляется главным образом эмпирически. При этом обычно исходят из селективности, необходимой для конкретного разделения. Кроме того, учитывают свойства подвижной фазы и некоторые другие параметры, например емкость, разрешающую способность, механическую прочность, химическую устойчивость, возможность регенерации и т. д. Обычно для разделения полярных веществ используют полярные неподвижные фазы и неполярные подвижные фазы. Неполярные вещества можно разделить более эффективно при использовании неполярных неподвижных фаз и полярных подвижных фаз.

Выбирая системы для разделения неорганических веществ методом распределительной хроматографии, можно ориентироваться на уже известные экстракционные системы. Необходимо отметить, что эффективность колонки будет зависеть от вязкости неподвижной фазы (экстрагента). С увеличением вязкости неподвижной фазы увеличивается высота теоретической тарелки, снижается скорость массопереноса, уменьшается диффузия вещества и т. д.

Известно, что при двукратном увеличении вязкости неподвижной фазы (при равенстве других факторов) приходится затрачивать на разделение вдвое больше времени. Имеется ряд растворителей с вязкостью $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ Па·с, добавляя которые к более вязким экстрагентам, можно приготовить большой набор смесей с низкой вязкостью, пригодной для ЖЖХ.

Вязкость и плотность некоторых неподвижных фаз, используемых в колоночной хроматографии, приведены в табл. 8.

Таблица 8. Вязкость и плотность некоторых жидких экстрагентов, применяемых в качестве неподвижных фаз

Экстрагент	Вязкость *, л·10 ³ , Па·с	Плотность (при 20—25°C), г/мл
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК)	456 (25)	0,97
Этилгексилфенилфосфорная кислота (ЭГФФК)	3916 (25)	1,071
Трибутилфосфат	33 (40)	1,072
Метилэтилгексилфосфорная кислота (МЭГФК)	16013 (20)	1,096
Амберлит А-1	720 (25)	0,84
Амберлит А-2	180 (25)	0,83
Три-н-октиламин (ТОА)	97 (20)	0,81
Трилауриламмин (ТЛА)	2063 (25)	0,82
Аламин-336	1160 (40)	0,81
Аликват-336	14500 (40)	0,88
Метилизобутилкетон (МИБК)	8,0 (25)	0,804

* Цифры в скобках указывают температуру (°C).

Обычный диапазон составов химически не связанных неподвижных фаз 1—40 частей на 100 частей пористого носителя и 0,5—2% для КПП.

Жидкость-жидкостная хроматография имеет определенные ограничения вследствие некоторой растворимости неподвижной фазы в подвижной, что приводит к механической эрозии колонки. Именно поэтому для заполнения колонок начали применяться химически связанные неподвижные фазы. По сравнению с обычными частицами, покрытыми жидкой фазой, химически связанные фазы дают следующие преимущества: 1) отпадает необходимость в насыщении элюента жидкой неподвижной фазой; 2) неподвижная фаза не вымывается из колонки, так как она связана с твердым носителем; 3) эффлюент не загрязнен неподвижной фазой и можно использовать УФ-детекторы; 4) внешние параметры (температура, давление) меньше влияют на равновесие в распределительной колонке.

Для приготовления носителей со стабильной жидкой фазой используют зипакс с полимерным покрытием; в состав полимера входят функциональные группы от сильно полярных до неполярных, что обеспечивает высокую селективность колонок. В литературе описаны материалы, выпускаемые промышленностью в качестве

носителей под фирменным названием «дурапак». В этих носителях пористое стекло связано с радикалами оксидипропилнитрила, карбовакса-400 (полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400) и *n*-октана.

Подвижные фазы. При выборе жидкостей для подвижной фазы следует учитывать их физические и химические свойства. Наиболее важным критерием при этом является влияние подвижной фазы на селективность системы, на выбор способа детектирования.

Ниже приведено несколько примеров жидкость-жидкостных систем. Этот список ни в коей мере не исчерпывающий.

Неподвижные фазы	Подвижные фазы
Карбовакс-600	Гексан, гептан, хлороформ, диоксан, изооктан
Этиленгликоль	Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир
Вода — этиленгликоль	Гексан + четыреххлористый углерод
Этилендиамин	Гексан
Углеводородный полимер	Водный метанол

В распределительной хроматографии с обращенной фазой обычно в качестве подвижных фаз используют неорганические кислоты HCl, HBr, HNO₃ и т. д., а также их соли. Применяют элюирование с использованием специфического комплексообразующего реагента, который образует устойчивые комплексы с одним из разделяемых ионов или их группой. Если остальные ионы не образуют комплексных соединений, то можно использовать это различие в свойствах разделяемых ионов для их разделения. Набор лигандов может быть расширен и таким образом увеличена эффективность разделения и концентрирования неорганических ионов.

3.1.4. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ КОЛОНОЧНЫХ ХРОМАТОГРАММ

Для получения хроматограммы анализируемую смесь вводят в верхнюю часть колонки. В колонке происходит развитие хроматограммы, т. е. разделение компонентов образца на независимые зоны под действием подвижной фазы. Поток подвижной фазы поддерживается постоянным. Результаты разделения обнаруживают детектированием компонентов в вытекающем растворе: либо анализируют последовательно фракции эффлюента на содержание тех или иных компонентов, либо проводят непрерывное автоматическое инструментальное детектирование. В последнем случае непосредственно на выходе из колонки определяют какое-либо физическое или физико-химическое свойство вытекающего раствора. Например, вытекающий раствор циркулирует через небольшую проточную электрохимическую ячейку, подобную схематически изображенной на рис. 36. При определенном потенциале индикаторного электрода (ртутный капаящий электрод или платиновый микроэлектрод) получают ток электролиза, пропорциональный концентрации, который непрерывно измеряется и регистрируется самописцем.

Для детектирования соединений, поглощающих световое излучение определенной длины волны, используют проточную кювету спектрофотометра, отрегулированного на соответствующую длину волны. Описаны методы, позволяющие измерять радиоактивность вытекающего раствора, в отдельных случаях полезным оказывается непрерывное измерение pH или детектирование изменений в электрической проводимости эффлюента.

Нужно иметь в виду, что детекторные системы, как правило, неселективны. Показания детектора свидетельствуют лишь о том, что какой-то компонент выходит из колонки. Поэтому встает задача идентификации и количественного определения компонентов по хроматограммам.

Хроматографический пик — это кривая изменения во времени концентрации или количества определяемого вещества в детекторе. Такая кривая имеет примерно гауссовский характер. Положение хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объем или время удерживания) для данной системы характеризует природу данного вещества, а площадь, ограниченная этой кривой и нулевой линией детектора, — площадь хроматографического пика — пропорциональна количеству данного вещества, прошедшему через детектор. Высота симметричного пика пропорциональна его площади, но зависит от скорости перемещения зоны и ее ширины.

Качественный анализ. Для идентификации веществ обычно используют как хроматографические, так и нехроматографические методы.

Хроматографические методы. Идентификация веществ хроматографическими методами — это прежде всего идентификация по параметрам удерживания: удерживаемому объему или времени удерживания. Для идентификации пиков, зарегистрированных на хроматограмме, используют оба эти параметра, поскольку они являются характеристиками вещества и колонки при заданных условиях анализа. Сравнивают время удерживания или удерживаемый объем, определенные в анализе для данного компонента, с этими же характеристиками стандартного или известного вещества. Эти величины отличаются хорошей воспроизводимостью; относительные стандартные отклонения не превышают 2%. Условия анализа, при которых производится сравнение, должны быть идентичными (со-

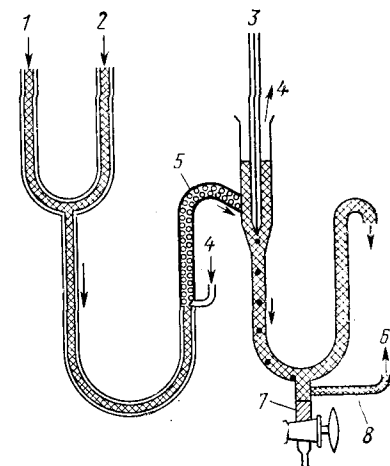


Рис. 36. Полярографическая ячейка для непрерывного амперометрического определения концентрации в эффлюенте:

1 — нейтральный электролит; 2 — эффлюент; 3 — ртутный капаящий электрод; 4 — азот; 5 — стеклянные шарики; 6 — электрод сравнения; 7 — ртуть; 8 — агаровый мостик

став подвижной и неподвижной фаз, температура, скорость потока, объем вводимой пробы и др.).

Сопоставляя время удерживания для известных и неизвестных пиков, можно идентифицировать компоненты смеси. Совпадение этих величин для неизвестного и какого-либо стандартного соединения говорит о возможной их идентичности. Однако вероятен случай, когда различные вещества имеют одинаковое время удерживания. Поэтому для большей достоверности идентификации следует проводить сравнение хроматограмм известного и неизвестного веществ, полученных в сильно различающихся условиях. Например, получить

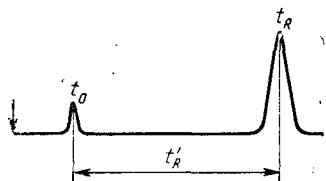


Рис. 37. Определение исправленного времени удерживания

данные об их хроматографическом поведении на колонках с различной неподвижной фазой. Если хроматографическое поведение стандартного и неизвестного вещества идентично в существенно различающихся условиях, то достоверность идентификации возрастает до 99%.

При сравнении хроматограмм, полученных на различных приборах, может наблюдаться разница во времени удерживания одного и того же вещества. Чтобы избежать ошибок в идентификации, следует использовать для сравнения *исправленное время удерживания* $t'_R = t_R - t_0$ (рис. 37) или *исправленный удерживаемый объем*. В эти величины вносят поправки на удерживаемый объем не удерживаемого компонента и мертвый объем колонки.

Идентификацию пиков рекомендуется также проводить по относительному удерживанию. Относительное удерживание $t_{отн}$ — это отношение удерживаемого объема анализируемого компонента к удерживаемому объему вещества, принятого за стандарт. Эта величина зависит только от состава подвижной и неподвижной фаз:

$$t_{отн} = t'_R / t_{R_{ст}} = V'_R / V_{ст}$$

Один из способов идентификации основан на применении двух детекторов. Один детектор неспецифичен, например детектор теплопроводности в газовой хроматографии или рефрактометрический детектор в жидкостной хроматографии, а интенсивность сигнала другого детектора зависит от природы вещества, например детектор ЭЗ в газовой хроматографии или УФ-детектор в жидкостной хроматографии. Сравнение хроматограмм, полученных с помощью двух детекторов, дает информацию о составе и функциональных группах веществ.

Закономерность изменения значений удерживаемых объемов в гомологическом ряду также является основой для идентификации. Например, в газовой хроматографии можно использовать зависимость между логарифмом значения исправленного удерживаемого объема и числом атомов углерода в соединениях, принадлежащих одному гомологическому ряду.

Идентификация нехроматографическими методами. В этом случае отобранные фракции эфлюента анализируют химическими, физико-химическими или физическими методами на присутствие того или иного компонента. Можно использовать, например, селективные химические реакции (ионы металлов часто идентифицируют по различной окраске их сульфидов или их комплексных соединений с органическими реагентами). Используют и такие методы, как ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопия и др.

Количественный анализ. Для количественного анализа также можно использовать хроматографические и нехроматографические методы.

Хроматографические методы. Для количественного анализа по хроматограмме сигнал детектора передается либо на электронное устройство, которое преобразует его в цифровую форму, либо на самописец с диаграммной лентой. В последнем случае нужно измерить высоту или площадь пика, так как эти параметры пропорциональны концентрации или количеству вещества в хроматографической зоне.

Измерение высоты пиков проще и осуществляется с большей точностью, чем измерение площади (рис. 38). Однако высота пика является лучшим аналитическим параметром только для веществ с малым временем удерживания. Чем меньше время удерживания,

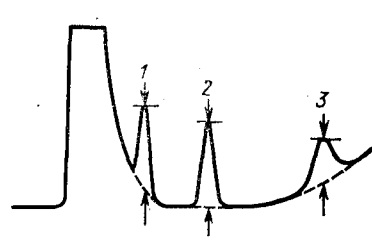


Рис. 38. Измерение высоты пика

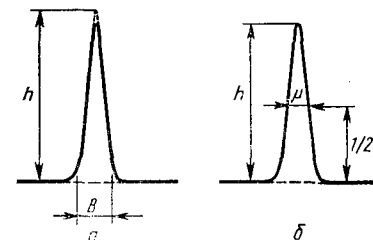


Рис. 39. Расчет площади пика:

a — как площади треугольника; *б* — как произведения высоты пика на его ширину на середине высоты

тем острее пик. Вообще же, поскольку высота пика сильно зависит от условий опыта, главным образом от скорости потока, то измерение высоты пика менее надежно, чем измерение его площади. Высоту пика нельзя использовать также, если она меняется нелинейно с изменением размера пробы: в этом случае колонка либо перегружена, либо форма пика искажена. Поэтому измерение площадей пиков для количественного определения компонентов используется более часто. Площадь пика обычно увеличивается обратно пропорционально скорости потока. Это позволяет вносить поправку на изменение этого параметра.

Для определения площади пика существует несколько способов. Чаще всего проводят касательные к тылу и фронту пика и соединя-

ют их линией, параллельной нулевой линии; площадь полученного треугольника на несколько процентов меньше истинной ($0,96 S$), но пропорциональна величине пробы (рис. 39, а). При расчете площади симметричных пиков обычно находят произведение высоты пика на его полуширину (рис. 39, б). Для гауссовой кривой это произведение равно $0,84 S$. В случае асимметричных пиков следует измерять действительную площадь пика либо с помощью планиметра*, либо вырезанием пика на графике и взвешиванием его на аналитических весах. Точность этого метода зависит от тщательности вырезания и постоянства плотности диаграммной бумаги. Точность измерения площади пика зависит от отношения высоты пика к его ширине. Оптимальное отношение лежит в пределах от 2 до 10.

Метод расчета хроматограмм. Зная высоту пиков или их площадь, можно рассчитать количественный состав пробы методом нормировки — с использованием или без использования поправочных коэффициентов, внутренней стандартизации, внешней стандартизации или абсолютной калибровки.

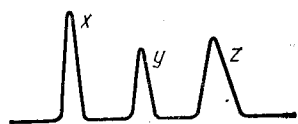


Рис. 40. Нормировка площадей

Метод нормировки используют чаще всего. Для этого необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси (рис. 40). Доля площади каждого пика соответствует содержанию компонента (в массовых долях, выраженных в процентах). Содержание компонента, например, соответствующего пикам x на хроматограмме, можно рассчитать по формуле

$$o/o x = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z},$$

где S_x , S_y и S_z — площади пиков. Эту формулу можно использовать только в том случае, если детектор одинаково чувствителен к каждому из разделяемых компонентов смеси, т. е. компоненты смеси, взятые в одинаковых количествах, дают одну и ту же площадь пика.

Если же чувствительность детектора различна по отношению к разным компонентам пробы, то используют поправочные коэффициенты f_x , f_y и f_z , учитывающие чувствительность детектора к данному компоненту. Тогда формула для расчета записывается так:

$$o/o x = \frac{S_x f_x}{\sum S_n f_n} 100.$$

Поправочные коэффициенты трудно определить теоретически. Обычно их получают при анализе стандартных серий. Расчет по-

* Планиметр — специальное механическое устройство для измерения площади пика обводкой по его периметру.

правочных коэффициентов для анализируемых веществ при использовании вещества стандарта производят по формуле

$$f_x = \frac{S_{ст}}{S_x} \frac{w_x}{w_{ст}} f_{ст},$$

где S_x и $S_{ст}$ — площади пиков анализируемого вещества и стандартного; w_x и $w_{ст}$ — концентрации анализируемого вещества и стандартного; $f_{ст}$ — поправочный коэффициент (стандартного вещества).

Метод внешнего стандарта или абсолютной калибровки используют при определении отдельных веществ или простых смесей; он удобен при определении микропримесей. Готовят стандартные растворы S_1 и S_2 определяемых компонентов и вводят их одинаковые количества в хроматограф. Результаты представляют либо графически, либо в виде формулы

$$o/o x = S_x k.$$

Калибровочный коэффициент k определяют при анализе проб стандартных смесей: $k = S/o x$ (рис. 41).

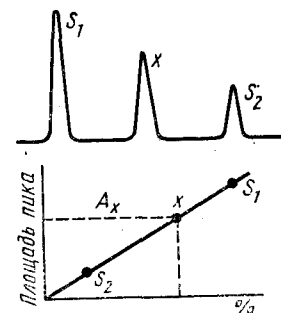


Рис. 41. Внешний стандарт

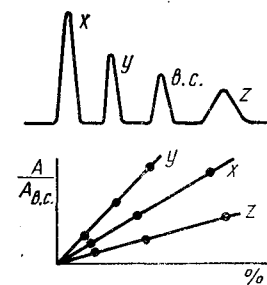


Рис. 42. Внутренний стандарт

Метод внутреннего стандарта позволяет проводить расчеты в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют пики некоторых компонентов анализируемой смеси. Метод основан на том, что в анализируемую смесь вводят определенное количество стандартного вещества. Вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, должно удовлетворять ряду требований: полностью отделяться от других компонентов смеси, выходить из колонки недалеко от определяемых компонентов (т. е. его время удерживания должно быть близким к времени удерживания компонентов пробы), быть химически инертным, не содержаться в определяемой пробе. Его концентрация должна быть близка к концентрациям определяемых компонентов смеси. Пики его должны быть симметричны.

Для выполнения определения составляют смеси определенного точного состава внутреннего стандарта с каждым из компонентов;

используют различные соотношения внутреннего стандарта и компонентов; получают хроматограммы таких смесей. Определяют площади пиков и для каждого компонента рассчитывают поправочный коэффициент по формуле

$$k = \frac{S_{в.с}}{S_x} \frac{w_x}{w_{в.с}},$$

где $S_{в.с}$ и S_x — площади пиков внутреннего стандарта и определяемого компонента; $w_{в.с}$ и w_x — точные массы стандарта и исследуемого вещества в искусственных смесях.

Зная поправочные коэффициенты, рассчитывают содержание компонента по формуле

$$0/0x = k \frac{w_{в.с}}{w_x} \frac{S_x}{S_{в.с}} 100,$$

где k — уже найденный ранее калибровочный коэффициент; $w_{в.с}$ и w_x — массы стандартного вещества и анализируемой пробы; S_x и $S_{в.с}$ — площади пиков определяемого компонента и стандартного вещества.

Результаты можно представить графически (рис. 42).

В классической жидкостной хроматографии применяют в ряде случаев и нехроматографические методы определения компонентов исследуемой смеси, анализируя порции эфлюента химическими (титрование), физико-химическими и физическими методами.

Достоверность результатов и источники ошибок. Термин «достоверность» включает в себя воспроизводимость и точность результатов. Воспроизводимость учитывает степень сходимости отдельных результатов в серии измерений, а точность показывает степень приближения результатов измерения к истинной величине.

Для оценки воспроизводимости результатов, как и во всех методах, рассчитывают стандартное отклонение S , квадрат стандартного отклонения — дисперсию S^2 и относительное стандартное отклонение S/\bar{x} (коэффициент вариации).

Точность может быть оценена путем сравнения экспериментально полученного значения критерия Стьюдента $t_{эксп}$ с соответствующим табулированным критическим значением $ta(N)$, где α — доверительный уровень, обычно $\alpha=0,95$. Значение $t_{эксп}$ вычисляют по формуле

$$t_{эксп} = \sqrt{N} (|\hat{x} - \bar{x}|) / S_x,$$

где \hat{x} — истинное значение; \bar{x} — среднее арифметическое, и если $t_{эксп} < t_{крит}$, то расхождение рассматривается как статистически незначимое.

Систематические ошибки в хроматографический количественный анализ вносят: 1) подготовка и отбор представительной пробы, ее неомогенность (так как работают с малыми объемами проб); 2) аппаратура — нелинейность детектора, различная чувствительность детектора к разным компонентам смеси; 3) обработка хроматограмм.

Чаще всего хроматографы, работающие в оптимальных условиях, не вносят значительного вклада в ошибку. Поэтому в общую дисперсию анализа включают дисперсию, связанную с отбором пробы, и дисперсию, связанную с измерением площади пика. Ошибки, возникающие при оценке хроматограмм, тщательно исследованы Боллом и сотр. Ими сделаны следующие основные выводы: 1) ошибка при измерении площади пиков зависит от формы пика, а не от метода измерения; измерения для пиков неправильной формы связаны с большими относительными ошибками; 2) для любого пика относительная ошибка уменьшается с ростом площади пика; 3) для больших пиков ($50-100 \text{ см}^2$), высотой не менее 5 см, планиметрический метод и метод, основанный на вычислении произведения высоты на ширину, измеренную на половине высоты, дают ошибку около 0,5%; 4) методы вырезания и взвешивания дают сомнительные результаты, если не гарантирована равномерность толщины бумаги; 5) при неправильных формах пиков должны применяться методы, принимающие во внимание периметр пика (прямой планиметрический метод и методы вырезания и взвешивания); 6) если экспериментальные условия достаточно хорошо воспроизводятся, наиболее точным методом определения площади пиков является измерение их высоты.

Установлено, что воспроизводимость определения площадей пиков, выражаемая в процентах относительного стандартного отклонения, располагается в следующем порядке: 1) планиметрия 4,0%; 2) построение треугольника 4,0%; 3) метод произведения высоты на ширину, измеренную на половине высоты, 2,5%; 4) вырезание и взвешивание 1,7%; 5) дисковый интегратор 1,3%; 6) электронный цифровой интегратор 0,4%.

3.2. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

3.2.1. АППАРАТУРА, НОСИТЕЛИ, ОСАДИТЕЛИ, ПРОЯВИТЕЛИ

В осадочной хроматографии чаще всего используют небольшие колонки длиной 10—15 см с внутренним диаметром 0,2—0,3 см. При количественных анализах следует использовать калиброванные колонки одинакового внутреннего диаметра.

Различают два способа приготовления колонки: «сухой» и «мокрой».

При «сухом» способе носитель и осадитель измельчают до заданного зернения, просеивают и тщательно перемешивают в фарфоровой ступке в определенном количественном соотношении, но без дополнительного измельчения смеси. Затем производят набивку колонки. Смесь загружают в колонку при помощи воронки с оттянутым концом. Содержимое колонки уплотняют легким постукиванием о твердую поверхность.

При «мокрой» способе осадитель растворяют в воде или в другом растворителе и смешивают его с носителем. Полученную суспензию

пензию помещают в колонку, а избыток растворителя отфильтровывают или отсасывают. Дополнительного уплотнения смеси осадителя и носителя не производят. Приготовленные таким способом хроматографические колонки дают возможность получать наиболее четкое разделение смеси веществ, так как зерна носителя ложатся равномерным, плотным слоем.

Наибольшее распространение получил «сухой» способ заполнения колонок, как более быстрый и удобный.

Носители. В качестве носителя могут быть использованы различные вещества, отвечающие следующим требованиям: 1) абсолютная инертность по отношению к осадителю, к исследуемому раствору и к образующимся осадкам; 2) желательно белый цвет сорбента при визуальном хроматографическом определении; 3) большая удельная поверхность.

Чаще всего в качестве носителей используются: силикагель, крахмал, оксид алюминия, сульфат бария, оксид кальция, ионообменные смолы в OH^- , CO_3^{2-} и F^- -форме. Лучшим носителем считается оксид алюминия, но в каждом конкретном случае целесообразность использования того или иного носителя для разделения и количественного определения ионов устанавливается экспериментально.

Оксид алюминия в анионной форме получают осаждением из раствора алюмината натрия. Обработывая осадок 2 М раствором HNO_3 , получают $[(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{AlO}^+]\text{NO}_3^-$ — носитель, пригодный для осадочной хроматографии.

Важным фактором, влияющим на образование хроматограмм, является дисперсность носителя. Чем мельче частицы носителя, тем полнее взаимодействует осадитель с анализируемым ионом, тем компактнее зона и более четкое распределение. Размеры зерна носителя должны находиться в пределах 0,02—0,1 мм.

Осадители. В качестве осадителей в осадочной хроматографии применяются неорганические и органические вещества, образующие труднорастворимые осадки с хроматографируемыми ионами. Осадители не должны вступать в химическое взаимодействие с носителем, но должны хорошо сорбироваться на нем. Сорбция может быть либо молекулярная, либо ионообменная, что определяется природой осадителя. В качестве осадителей применяют, например, NaI , Na_2S , Ag_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, оксихинолин, пиридин и другие вещества. Концентрация осадителя в смеси с носителем должна быть оптимальной для полного осаждения анализируемых ионов. Обычно количество осадителя не должно быть меньше 0,5 мэкв на 1 г носителя.

Проявители. Для получения окрашенных зон часто применяют проявители. В качестве проявителей могут быть использованы как неорганические, так и органические соединения, например H_2S , KI , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, тиомочевина, рубеоноводородная кислота, нитрозо-R-соль, диметилглиоксим и др. Важно, чтобы проявитель давал окрашенное малорастворимое соединение, растворимость которого

Таблица 9. Методика приготовления колонок для определения некоторых элементов в осадочной хроматографии

Определяемый элемент	Состав колонки			Приготовление колонки	Окрашенные зоны
	осадитель	носитель	соотношение осадителя и носителя в смеси		
Железо (III)	Ферроцианид калия	Анионный и безводный оксид алюминия	7,6 г осадителя на 1 г носителя	Осадитель вносится в колонку с носителем в виде раствора	Синяя
	Купфрон	Безводный оксид алюминия	То же	Осадитель в виде насыщенного спиртового раствора вводится в колонку с носителем	Коричневая
Кобальт (II)	Рубеоноводородная кислота	То же	1% осадителя	Вещества смешиваются в сухом виде	Коричневая
	α -Нитрозо- β -нафтол	То же	—	Осадитель вводится в колонку в виде насыщенного спиртового раствора	Бордо
Никель (II)	Рубеоноводородная кислота Диметилглиоксим	Безводный оксид алюминия То же	1% осадителя 1% носителя	Вещества смешиваются в сухом виде То же	Фиолетовая Ало-розовая
Медь (II)	Рубеоноводородная кислота Ферроцианид калия	То же То же и анионный оксид алюминия	1% осадителя 0,1 мэкв осадителя на 1 г носителя	То же Осадитель вводится в колонку с носителем в виде раствора	Черная Бордо

меньше, чем растворимость осадка в первичной хроматограмме, или комплексное соединение с очень большой константой устойчивости. В последнем случае осадок переходит в растворимое окрашенное соединение. В обоих случаях проявитель должен давать специфическую окраску с осажденным ионом, по которой судят о его присутствии. В качестве примера в табл. 9 приведены условия получения осадочных хроматограмм для некоторых элементов и перечень основных осадителей и носителей.

3.3.2. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ

Если через хроматографическую колонку со смесью носителя и осадителя пропустить исследуемый раствор, то через 3—5 мин образуется первичная осадочная хроматограмма. Но разделение зон будет более четким, если такую хроматограмму промыть чистым растворителем. Если растворимости осадков различаются на 3 порядка и более, то в зоне содержится практически только осадок одного иона.

Качественный анализ осадочных хроматограмм. Если зоны хроматограммы окрашены, то по их числу, окраске и расположению судят о качественном составе анализируемой смеси. Но иногда хроматограмма получается бесцветной, и обнаружение ионов по ней затруднено. Тогда через колонку с первичной хроматограммой пропускают раствор проявителя, образующего окрашенные соединения с разделяемыми ионами (см. табл. 9). В некоторых случаях проявитель вносят прямо в исследуемый раствор или смешивают его с носителем. Иногда в качестве проявителя используют люминофоры — 2—3% от массы смеси в колонке. Тогда осадки в хроматограмме флуоресцируют в ультрафиолетовом свете, что значительно упрощает их идентификацию.

Для качественного анализа хроматограмм используют также и радиоактивные индикаторы. После получения хроматограммы исследуют распределение радиоактивного вещества вдоль колонки.

Количественный анализ осадочных хроматограмм. Количественное определение ионов металлов и анионов проводят, используя зависимость высоты зоны осадочной хроматограммы от концентрации находящегося в ней вещества.

Вначале берут серию стандартных растворов, получают осадочные хроматограммы, измеряют высоты зон и строят градуировочный график в координатах: высота зоны — концентрация вещества, иона. Затем получают хроматограмму исследуемого раствора и, измерив высоту зоны, определяют искомую концентрацию по градуировочному графику.

Хроматографическое разделение на бумаге по технике выполнения эксперимента гораздо проще, чем другие методы разделения. Для получения хроматограммы на бумаге вырезают бумажную полоску определенных размеров (см. рис. 21); на ней на расстоянии 2,5 см от нижнего края проводят простым карандашом стартовую линию и на эту линию наносят микропипеткой пробу раствора. Конец пипетки чисто вытирают куском мягкой фильтровальной бумаги. Оптимальный объем наносимой пробы составляет 5—10 мкл. При нанесении капли пипетка должна находиться в вертикальном положении, а лист бумаги располагается горизонтально. При работе с несколькими хроматограммами одновременно используют специальное приспособление (рис. 43) или же помещают полоски бумаги стопкой друг под другом и каждый лист перекалывают стеклянной пластинкой, которую помещают на 1 см выше точки нанесения испытуемого раствора. Хроматографирование больших объемов исследуемого раствора проводят путем повторного нанесения равных порций раствора на одно и то же место на бумаге с предварительным высушиванием первой капли. Для предотвращения растекания пятен каплю раствора ограждают барьерами из неполярных веществ, например *n*-дихлорбензолом, который после нанесения пробы можно удалить нагреванием. После нанесения пробы полоску бумаги помещают в хроматографическую камеру с растворителем. Хроматографическое разделение желательно проводить при постоянной температуре, что обеспечивает постоянство значений R_f .

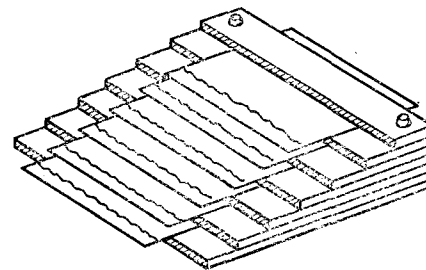


Рис. 43. Схема устройства для нанесения на хроматограммы большого числа проб

При выполнении хроматографических разделений пользуются хроматографическими камерами. Хроматографические камеры имеют специальное устройство для восходящей, нисходящей и круговой хроматографии (рис. 44—47), снабжаются лодочками, подставками, подпорками, зажимами для подвешивания бумажных полос и пр.

Необходимо, чтобы камеры герметически закрывались. Их атмосфера должна быть насыщена растворителем или смесью растворителей, для чего обычно достаточно за 24 ч до начала опыта в камеру поместить сосуд с растворителем или просто налить растворитель на ее дно. Иногда для ускорения этого процесса на стенки камеры помещают фильтровальную бумагу, опущенную в растворитель.

Для отдельных хроматографических опытов достаточно места на обычном лабораторном столе. При серийной работе для бумажной хроматографии рекомендуется выделять специальные помещения, в которых нет больших колебаний температуры и другие работы не проводятся.

В лаборатории хроматографического анализа необходимо иметь специальный стол для нанесения пробы анализируемого раствора на полоску бумаги, сушильный шкаф с автоматической регулировкой температуры (60—120°C). Через сушильный шкаф должен проходить ток горячего воздуха, чтобы атмосфера в нем не оставалась насыщенной парами растворителя. Размеры сушильного шкафа определяются размерами хроматограмм. Для высушивания бумагу подвешивают обычно на шнуре или стержне с помощью зажимов. В сушильный шкаф желательно помещать одновременно целую серию хроматограмм.

В лаборатории должны иметься распылитель для проявления хроматограмм (иногда пользуются обычным пульверизатором), микропипетки для нанесения пробы на бумагу, медицинский шприц с микрометрическим винтом. Очень хорошо, если есть фотометр для измерения яркости свечения вещества на бумаге, лучше с автоматической записью.

3.3.2. НОСИТЕЛИ И РАСТВОРИТЕЛИ

Важным условием разделения смеси веществ методом хроматографии на бумаге является правильный выбор бумаги-носителя и подвижного растворителя.

Носители. В качестве носителя неподвижной жидкой фазы может быть применена специальная высококачественная фильтровальная бумага, отвечающая следующим требованиям: 1) она должна быть хорошо очищена от зольных и органических примесей; 2) однородна по толщине; 3) давать четкое разделение стандартных растворов; 4) обеспечивать определенную скорость движения фронта растворителя; 5) не должна химически взаимодействовать с подвижным растворителем и с анализируемыми веществами.

Для выработки бумаги с соответствующими свойствами пользуются исключительно высокосортным хлопком, т. е. наиболее чистым целлюлозным волокном. Из древесной клетчатки обычно хроматографическую бумагу не изготавливают, так как это сырье требует радикальной очистки, в результате чего укорачивается длина волокон, которой определяются важнейшие свойства бумаги, а именно — плотность и скорость передвижения растворителя. При хроматографировании наиболее четкое разделение получается, когда направление движения растворителя совпадает с направлением волокон бумаги.

Выпускаемые у нас сорта хроматографической бумаги № 1, 2, 3, 4 характеризуются разной плотностью. С увеличением номера воз-

растает плотность бумаги, а чем выше плотность, тем медленнее скорость хроматографирования.

Для анализа неорганических веществ может быть использована хроматографическая бумага № 1, 2, 3. Перед проведением хроматографического разделения ионов бумагу лучше всего обработать 0,1 М спиртовым раствором гидроксида натрия, после чего тщательно промыть дистиллированной водой и обработать 2%-ным раствором соляной кислоты, снова промыть дистиллированной водой и высушить на воздухе. Иногда бумагу обрабатывают различными реагентами (например, ЭДТА) для удаления неорганических примесей.

Хроматографическая бумага, вырабатываемая промышленностью, сравнительно однородна и устойчива.

Для хроматографического разделения гидрофобных веществ бумагу импрегнируют различными гидрофобными веществами: нафталином, парафином, раствором каучука и т. д. Такая гидрофобная бумага служит носителем для неполярных растворителей в качестве неподвижной фазы. В качестве подвижной фазы применяют в этом случае смеси кислот с низшими спиртами. Такой вариант распределительной хроматографии позволяет разделять малые количества сложных смесей веществ, как органических, так и неорганических, и называется методом *обращенных фаз*.

Растворители. Очень большую роль в хроматографии играет выбор растворителя.

Для разделения неорганических веществ в основном используют полярные растворители, а иногда и смесь растворителей. Наиболее часто употребляют в качестве растворителей спирты (метанол, этанол, *n*-пропанол, бутанол, аллиловый спирт), простые эфиры (этиловый, метиловый, диоксаны и др.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон, ацетилацетон), эфиры органических кислот (метилацетат, этилацетат), органические основания (пиридин), трибутилфосфат, хлороформ.

Все эти растворители в бумажной хроматографии выполняют роль подвижной фазы. Все они должны быть насыщены водой и минеральными или органическими кислотами. Кислоты являются необходимой составной частью всех систем растворителей, так как играют в процессе распределения большую роль: препятствуют гидролизу соли, способствуют образованию комплекса металла, изменяют рН среды и т. д. Минеральная кислота, прибавленная к растворителю, должна иметь тот же анион, что и хроматографируемые соли.

Например, для разделения ртути (II), меди (II), висмута (III) в качестве подвижной фазы используют *n*-бутанол, насыщенный соляной кислотой различных концентраций. При разделении этих элементов методом восходящей хроматографии на бумаге быстрее всего движутся катионы ртути, медленнее — висмута и меди. Иногда можно вместо бутанола для разделения этой группы катионов использовать и другие спирты, но присутствие хлорид-иона как комплексообразующего лиганда обязательно.

Для эффективного хроматографического разделения катионов на бумаге чаще используют смеси органических растворителей, один из которых обладает сильно выраженными комплексообразующими свойствами. Например, применяют *n*-бутанол, насыщенный 0,1 М HNO_3 , в смеси с бензоилацетоном, ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром, 8-оксихинолином и т. п. Комплексообразование способствует переходу катионов в подвижную фазу.

Требования, предъявляемые к индивидуальным растворителям, перечислены при описании метода распределительной хроматографии на колонке. При выборе смесей растворителей также необходимо руководствоваться определенными правилами. Ниже приведены требования, предъявляемые к разделяющим системам жидкость — жидкость для хроматографирования на бумаге.

1. Анализируемые вещества в разделяемой системе должны иметь значения R_f от 0,05 до 0,9. Только в этом случае при разделении группы веществ они будут распределены по всей длине бумажной полосы. При идентификации вещества подбирают такую систему растворителей, в которой значение R_f этого вещества около 0,5.

2. Разделение двух или более веществ с близкими химическими свойствами возможно, если в выбранной системе растворителей различие в значениях R_f этих веществ не менее 0,05. Если R_f разделяемых веществ 0,01—0,2, то следует перейти к другой смеси растворителей.

3. Изотермы распределения вещества в выбранной хроматографической системе должны быть линейными, а пятна иметь круглую форму, и по окончании разделения — такую же площадь, как при нанесении.

4. Органический растворитель в системе жидкость — жидкость не должен взаимодействовать с реагентом, применяемым для обнаружения пятен.

5. Состав жидких фаз должен быть постоянным при проведении всего эксперимента.

3.3.3. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ

Для получения бумажных хроматограмм предложено много различных методов и приемов. Наиболее часто получают одномерные и двумерные хроматограммы (восходящие и нисходящие), круговые и электрофоретические.

Восходящая одномерная хроматограмма. Для получения хроматограммы можно использовать стеклянные цилиндры вместимостью 100—500 мл с притертой крышкой, к которой крепятся бумажные полосы шириной 3—5 см и длиной 20—25 см. На расстоянии 3—4 см от края полосы карандашом проводится «стартовая» линия. Из микропипетки или капилляра в центре линии наносится капля исследуемого раствора. Если исследуются растворы одного вещества с различными концентрациями, то для хроматограммы используются широкие полосы и на «стартовую» линию наносятся капли этих растворов с интервалами в 2,5—3 см.

Стараются нанести раствор так, чтобы полученная капля не расплывалась, так как чем меньше ее размер, тем более четкая будет хроматограмма. Затем бумажную полосу подсушивают и осторожно погружают в камеру, на дне которой налит растворитель (обычно органический растворитель, смешанный с водой или раствором кислоты). Конец бумажной полосы должен быть погружен в растворитель не более чем на 2—3 см. Камеру с бумажной полосой герметично закрывают крышкой. Таким путем можно подготовить и одновременно опустить в камеру несколько бумажных полос, но они не должны касаться стенок камеры и друг друга. Через 1,5—2 ч, когда фронт растворителя поднимется почти до верха бумажной полосы, ее вынимают, отмечают положение фронта растворителя и осторожно подсушивают. Схема установки для получения одномерной восходящей хроматограммы приведена на рис. 44, а. После подсушивания бумажной полосы ее опрыскивают соответствующим проявителем, который дает характерное окрашивание образовавшихся зон (пятен).

Восходящая двумерная хроматограмма. Принцип двумерной хроматограммы аналогичен повторному разделению. Этот метод

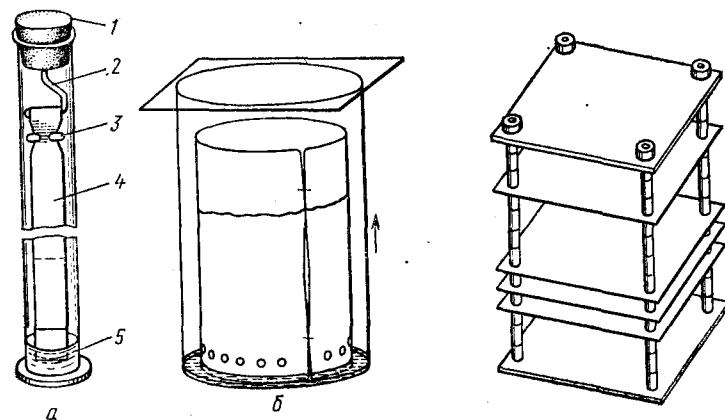


Рис. 44. Камера для восходящей хроматографии:

а — одномерной: 1 — пробка; 2 — крючок; 3 — зажим; 4 — полоска бумаги; 5 — растворитель; б — двумерной

Рис. 45. Устройство для серийной двумерной хроматографии

особенно эффективен, когда сложную смесь веществ не удается разделить в одном растворителе. Поэтому проводят повторное разделение в направлении, перпендикулярном первоначальному, с использованием другого растворителя, в котором исследуемые вещества имеют различные коэффициенты распределения. В этом случае применяют большие листы бумаги размером 20×25, 30×45 см и т. д. в зависимости от размера камеры.

Для двумерной хроматографии можно пользоваться, в принципе, такими же камерами, как и в восходящей одномерной хро-

матографии, но лучше, конечно, камера большего размера, так как поверхность бумажной полосы здесь больше. В простейшем случае камерой для получения двумерной хроматограммы может служить химический стакан вместимостью 2—3 л, герметично закрывающийся стеклом (рис. 44, б). Каплю исследуемого раствора наносят на линию «старта» в левый нижний угол бумажной полосы 20×25 см на расстоянии 5 см от края. После подсушивания бумажную полосу свертывают в виде цилиндра, края которого соединяют скобками таким образом, чтобы они не касались друг друга. Такой бумажный цилиндр погружают на 2—3 см в растворитель, налитый на дно камеры. Затем камеру закрывают стеклянной пластиной. Как только фронт растворителя поднимется почти до верха бумажного цилиндра, его вынимают, слегка подсушивают и опять сворачивают в виде цилиндра, но в направлении, перпендикулярном первому. Снова помещают бумагу в камеру, но уже с другим растворителем.

Для получения большого числа двумерных хроматограмм удобно устройство, изображенное на рис. 45. Две металлические пластинки соединены четырьмя стержнями. На стержнях крепятся листы бумаги 20×20 см, между которыми насажены стеклянные кольца. По окончании первичного разделения всю раму вынимают из камеры, сушат и, повернув на 90°, проводят повторное разделение в перпендикулярном направлении. После получения восходящей двумерной хроматограммы пятна проявляют и анализируют.

Нисходящая хроматограмма. Этот способ разделения веществ на бумаге в принципе не отличается от описанных выше. Схема установки для получения нисходящей бумажной хроматограммы приведена на рис. 46. В верхней части камеры для хроматографирования укрепляется сосуд 2 (лодочка) с растворителем, в который помещен конец бумажной полосы с нанесенными на нее пробами. Подвижная фаза по капиллярам бумаги движется вниз, увлекая разделяемые вещества и образуя нисходящую хроматограмму. Скорость потока растворителя не зависит от длины бумажной ленты. Хроматографирование заканчивают через 2—3 ч, бумажную полосу вынимают из камеры, сушат, проявляют и анализируют. Расстояние, пройденное растворителем, зависит от качества бумаги, природы растворителя, температуры, т. е. тех же факторов, что и при получении других видов бумажных хроматограмм.

Круговая хроматограмма. Этот вид хроматографии на бумаге является наиболее старым: он был впервые применен более ста лет назад и усовершенствован в 1948 г. Вещества, подвергающиеся анализу, разделяются не полосами и пятнами, а круговыми зонами. Камерой для получения хроматограмм может служить чашка Петри (рис. 47, а, б). Для получения круговой хроматограммы вырезают бумажный круг диаметром, несколько большим диаметра камеры. По радиусу круга вырезают полосу шириной 2 мм, отгибают ее, на место сгиба наносят каплю исследуемого раствора, и погружают ее конец, или «хвостик», в растворитель.

Для подачи растворителя иногда рекомендуют снизу в центр бумажного круга вставлять фитиль, свернутый из фильтровальной

бумаги. Иногда растворитель подают сверху в центр бумажного круга при помощи капельной воронки (рис. 47, в). После получения хроматограммы ее вынимают из камеры, подсушивают и проявляют, для чего опрыскивают соответствующим проявителем.

Электрофоретическая хроматограмма. При образовании электрофоретической хроматограммы компоненты анализируемой смеси разделяются на полоске бумаги не за счет движения тока растворителя, а в соответствии с их адсорбционной способностью и подвижностью в электрическом поле. Такой способ получения хромато-

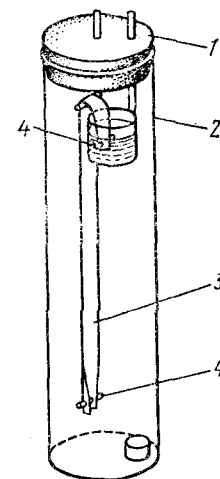


Рис. 46. Камера для получения нисходящей хроматограммы:

1 — пробка; 2 — сосуд с растворителем; 3 — бумажная полоска; 4 — пробы, нанесенные на бумажную полоску

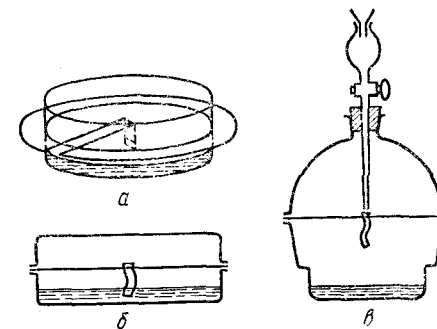


Рис. 47. Камера для получения круговой хроматограммы

грамм на бумаге называют *электрофорезом на бумаге*. Так как здесь механизм разделения не распределительный, то, строго говоря, его уже нельзя отнести к распределительной хроматографии. Однако такой метод получения хроматограмм иногда сочетают с распределительной хроматографией на бумаге, особенно для разделения сложной смеси веществ.

При одновременном проведении хроматографирования и электрофореза во многих случаях повышается степень разделения близких по свойствам веществ. Для препаративного разделения смеси веществ удобен метод непрерывного электрофореза. Этот метод сочетает достоинства двумерной хроматографии и электрофореза. Анализируемую смесь наносят на нижний конец полосы бумаги и погружают его в резервуар с раствором электролита, так что зоны компонентов перемещаются по бумаге снизу вверх. Под прямым углом поперек полосы бумаги подводят постоянный ток.

Зоны достигают верхнего края бумажной полосы в различных точках, что объясняется, с одной стороны, неодинаковым распределением компонентов между двумя жидкими фазами, с другой — различной миграцией в электрическом поле (рис. 48, а).

Другим вариантом получения хроматограмм методом электрофореза является наложение разности потенциалов на полосу бумаги, которая смочена электролитом. На середину бумажной полосы наносят каплю исследуемого раствора и помещают полосу в электрическое поле. Для этого концы бумажной полосы опускают в сосуды с электролитом, в которые помещены электроды

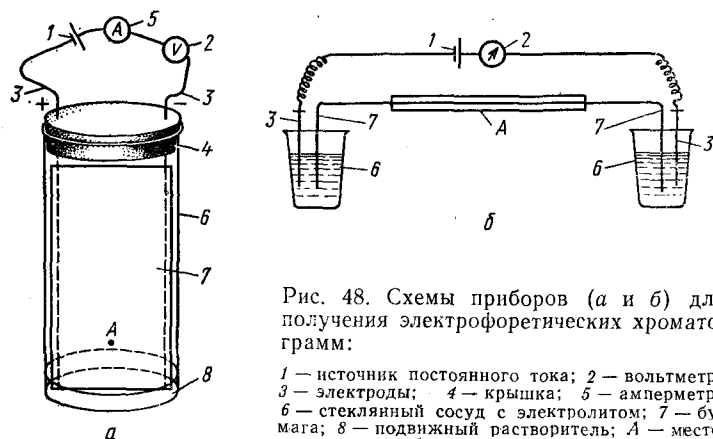


Рис. 48. Схемы приборов (а и б) для получения электрофоретических хроматограмм:

1 — источник постоянного тока; 2 — вольтметр; 3 — электроды; 4 — крышка; 5 — амперметр; 6 — стеклянный сосуд с электролитом; 7 — бумага; 8 — подвижный растворитель; А — место нанесения пробы

(рис. 48, б). Ионы металлов будут передвигаться по полоске бумаги в зависимости от знака и величины заряда иона. Разделение ионов зависит от их сорбционной способности и от констант устойчивости комплексных ионов. После электрофореза иногда проводят дополнительное разделение методом восходящей или нисходящей хроматографии. Дальнейшая обработка хроматограмм и их анализ не отличаются от остальных методов хроматографии на бумаге.

Анализ хроматограмм. Качественный анализ. При качественном анализе хроматограмм бумажную полоску извлекают из камеры, высушивают и, если образуются видимые зоны, проводят визуальное наблюдение. Но зачастую зоны невидимы, и хроматограммы требуется проявлять соответствующим раствором специфического реактива. По характерной окраске образующихся цветных пятен судят о составе анализируемой смеси. Например, смесь, состоящую из ионов железа (III), меди (II) и цинка, после разделения на бумаге проявляют раствором гексацианоферрата (II) калия. Образуются окрашенные пятна: железо (III) дает синее пятно, медь (II) — коричневое, цинк проявляется в виде белого пятна на красноватом фоне.

При анализе радиоактивных изотопов метод позволяет обнаружить наличие тех или иных элементов в небольшом количестве

образца по измерению их активности с помощью счетчика. Часто в качественном анализе используют способность хроматографируемых веществ поглощать ультрафиолетовые лучи или флуоресцировать в них.

Для того чтобы идентифицировать анализируемую смесь катионов, прибегают к «свидетелям», т. е. на бумагу наносят не только каплю исследуемого раствора, но и каплю раствора, в котором содержатся обнаруживаемые катионы. После хроматографирования и проявления хроматограммы сопоставляют положения пятен исследуемого раствора и «свидетеля» и на основании этого сопоставления делают вывод о присутствии или отсутствии катионов в исследуемом растворе. Очень важно, конечно, чтобы раствор свидетеля содержал все катионы, имеющиеся в исследуемом растворе.

Существует и другой способ качественной оценки разделения элементов, основанный на измерении величины R_f для каждого исследуемого вещества в определенном растворителе. Идентификация элементов этим способом может быть осуществлена, если проводить хроматографирование и определение R_f для стандартного и исследуемого растворов в одной камере на одинаковых полосках бумаги. После проявления обеих хроматограмм определяют значения R_f исследуемого и стандартного растворов. Сопоставляя эти значения, делают заключение о наличии в исследуемом растворе тех или иных катионов. В табл. 10 приведены значения R_f для некоторых катионов в различных растворителях.

Таблица 10. Значения R_f некоторых элементов

Элементы	R_f	Подвижный растворитель	Элементы	R_f	Подвижный растворитель
Zn	0,70	n-Бутанол +HCl	Ni	0,17	Этанол
Be	0,25		Bi (III)	0,73	+HCl
Cd	0,39		Mn (II)	0,32	Ацетон
Al	0,04		Co	0,54	+HCl
Hg (II)	0,72		Cu	0,74	
			Fe (III)	0,97	

Для проявления хроматограмм в большинстве случаев используют неорганические и органические реактивы, хорошо известные в качественном анализе. Наиболее часто используются 8-оксихинолин, алizarин в этаноле, 0,05%-ный раствор дитизона в CCl_4 или 0,5%-ный раствор рубеоноводородной кислоты в 96%-ном спирте. Воздействие паров аммиака на хроматограмму, опрысканную реактивом, приводит к образованию хорошо различимых окрашенных зон.

Другими часто применяемыми реактивами являются растворы H_2S , KI, $K_4[Fe(CN)_6]$ и т. д.

Количественный анализ. В бумажной хроматографии расшифровку хроматограмм для количественного анализа осуществляют

двумя способами. После разделения смеси анализ проводят либо непосредственно на бумаге, либо после элюирования пятен с бумаги соответствующим растворителем (табл. 11). Поскольку размер пятен и интенсивность их окраски зависят от концентрации исследуемого вещества в них, количественный анализ хроматограмм можно проводить сравнением величины пятна или интенсивности его окраски с теми же параметрами пятен, полученных при хроматографировании стандартных растворов.

Таблица 11. Методы расшифровки бумажных хроматограмм в количественном анализе

Способ приготовления хроматограммы	Измеряемая величина	Техника проведения измерений
На бумаге	Размер пятна	Перенесение контуров пятна на миллиметровую бумагу. Оценка площади пятна в квадратных миллиметрах. Планиметрический метод. Визуальное сравнение с пятном эталона
	Интенсивность поглощения	Фотометрирование (денситометрия). Фотографирование бумаги — измерение затемненных пятен
	Радиоактивность	Измерение излучения различными методами
Разрушение бумажной полосы, элюирование разделенных веществ	Экстрагирование вещества	Различные методы микроанализа (полярография, кулонометрия, фотометрия)
Удерживание красителя на бумаге разделяемыми веществами	Площадь пробелов во фронте растворителя	Окрашенный раствор, реагирующий с разделяемыми веществами, подают на бумагу в направлении, перпендикулярном к первоначальному движению растворителя; в местах взаимодействия его с веществом образуется во фронте растворителя неокрашенное пятно, площадь которого пропорциональна количеству вещества

Одним из методов количественного анализа является метод измерения площади пятна. Если на полоску бумаги наносить постоянные объемы растворов, то площадь получающихся на хроматограмме пятен будет пропорциональна логарифму концентрации веществ в каждом пятне:

$$S = a \ln C + b,$$

где C — концентрация; a и b — эмпирические константы.

Для определения концентрации элемента на полоску бумаги с интервалом ~ 2 см наносят растворы, содержащие определенные концентрации катиона. После хроматографирования и проявления пятен очерчивают карандашом и определяют их площадь плани-

метром или пятна вырезают и взвешивают. На основании полученных данных строят градуировочные кривые, откладывая по оси абсцисс значения $\ln C$, а по оси ординат площадь пятна или его массу. Однако определения концентрации неорганических веществ с помощью этого метода весьма неточны.

Более точным является метод измерения интенсивности окраски пятна, для чего проводят фотометрирование непосредственно на бумаге с помощью специального прибора. Найденную оптическую плотность сравнивают с оптической плотностью пятен стандартных растворов.

Наиболее часто применяют метод элюирования пятна. Этот способ определения концентрации вещества в зоне, по-видимому, наиболее точный. Полученную хроматограмму разрезают на отдельные зоны, а вещество экстрагируют с бумаги соответствующим растворителем. Определяют концентрацию вещества в экстракте одним из инструментальных методов анализа: спектрофотометрическим, полярографическим или другим подходящим методом. Для получения достоверных данных очень важно полное отделение одного вещества от другого и правильный выбор метода детектирования очень малых количеств определяемого элемента.

3.4. ТОНКОСЛОЙНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

3.4.1. АППАРАТУРА И ТЕХНИКА РАБОТЫ

Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента. Весьма важной операцией в методе ТСХ является приготовление пластинок с тонким слоем сорбента. Эта операция заключается в выборе подложки, приготовлении суспензии сорбента и нанесении его на подложку. Остановимся на этих операциях.

Выбор подложки. Подложкой для сорбента могут быть пластинки из стекла, алюминиевой фольги или пластмассы. Обычно используют квадратные или прямоугольные пластинки различных размеров. Чаще применяют пластинки длиной 15—20 см, шириной 4—20 см и толщиной 0,1—10 мм. Для препаративных целей используют пластинки длиной 40—50 см, шириной 30—40 см, иногда до 100 см. В качестве микропластинок используют предметные стекла (2,5×7,6 см). Если в процессе получения хроматограммы пластинка подвергается нагреванию ($>150^\circ\text{C}$), рекомендуется применять пластинки из боросиликатного стекла. Стекланные пластинки имеют то преимущество, что их можно легко очистить и повторно использовать, работая с ними, применять самые различные среды, включая коррозионно-активные. Поверхность стеклнной пластинки перед нанесением сорбента должна быть тщательно вымыта, обезжирена и высушена.

При использовании подложек из пластмассы или алюминиевой фольги нужно проявлять хроматограммы при комнатной температуре, так как пластмассовые подложки при температуре вы-

ше 130°С, а алюминиевые даже при слабом нагревании необратимо деформируются.

Приготовление суспензии сорбента. Тонкий слой сорбента на пластинке может быть закреплен с помощью связующих веществ или остается незакрепленным, т. е. свободно насыпанным. Чаще используют закрепленные слои сорбента.

Для получения закрепленного слоя сорбент смешивают с каким-либо связующим материалом — фиксатором (медицинский гипс, рисовый крахмал и др.). Затем сорбент, содержащий 5% гипса, смешивают с дистиллированной водой в соотношении 1:2. Вначале добавляют к носителю только 70% необходимого количества воды, полученную массу хорошо перемешивают в фарфоровой ступке, затем добавляют еще 30% воды и полученную суспензию тотчас наносят на пластинку.

Приведем пример приготовления суспензии для получения закрепленного слоя сорбента. Берут 25,0 г силикагеля G (с 5% гипса), медленно перемешивают с 35 мл дистиллированной воды и растирают до получения однородной массы, затем вновь добавляют 15 мл воды и снова тщательно перемешивают. Время перемешивания 2 мин. Сорбент быстро наносят на пластинку (не более 4 мин с момента добавления воды, так как по истечении этого времени гипс затвердевает). Приготовленной суспензии достаточно для нанесения на 5 пластинок размером 20×20 мм с толщиной внешнего слоя 0,25 мм. Методики приготовления суспензий с другими сорбентами аналогичны.

Для получения незакрепленного слоя суспензию приготавливают из сорбента и воды без связующего вещества.

Встряхивают 27,5 г силикагеля с 60 мл воды в конической колбе вместимостью 250 мл. Этого количества суспензии достаточно, чтобы покрыть 5 пластинок размером 20×20 см с толщиной внешнего слоя 0,25 мм. Для покрытия того же количества пластинок внешним слоем толщиной 0,75 мм требуется 80 г сорбента и 180 мл воды.

Нанесение слоя сорбента на пластинку. В большинстве случаев сорбент наносят на пластинку в виде водной суспензии, после чего пластинки подсушивают. Для нанесения на пластинку тонких слоев носителя существует несколько способов. Наиболее простой способ — это разравнивание на пластинке сорбционной массы при помощи валика из нержавеющей стали, на концах которого сделаны утолщения. Расстояние между этими утолщениями должно быть на 10—12 мм меньше ширины пластинки. Вместо стального валика иногда используют стеклянную трубку с одетыми на ее концы кусочками резиновой трубки (рис. 49). При медленном перемещении валика по пластинке получается ровный слой носителя, а края ее (на 5—7 мм) свободны от сорбента. При осмотре на просвет слой носителя должен быть равномерным, без полос и неровностей. Для испытания на прочность сцепления по слою слегка проводят стеклянной палочкой, и он при этом не должен отрываться от пластинки.

Известны и другие способы нанесения слоя. Например, на пластинку наливают необходимое количество суспензии и разравнивают слой стеклянной палочкой или распыляют суспензию на

пластинке, или погружают пластинку в суспензию, затем вытаскивают ее и высушивают.

Кроме описанных выше используются способы нанесения сорбента на пластинку с применением специальных приборов. Наиболее распространен прибор Э. Шталя (фирма Дезага, ФРГ), изображенный на рис. 50. В этом приборе имеется лоток,

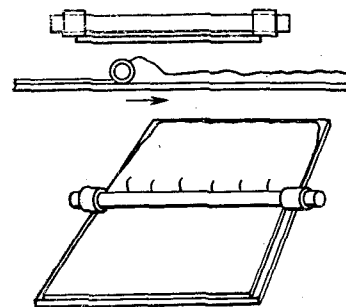


Рис. 49. Способ нанесения тонкого слоя сорбента с помощью валика и стеклянной трубки

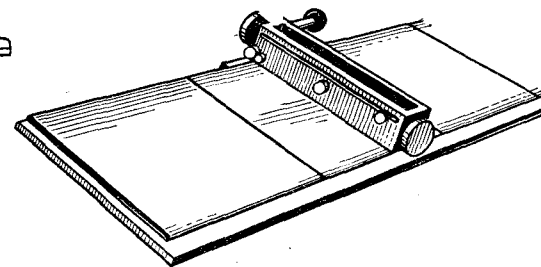


Рис. 50. Прибор Шталя для нанесения тонких слоев сорбента

который содержит суспензию и продвигается над серией пластинок, расположенных на пластмассовом шаблоне. Между лотком и пластинками устанавливается зазор, чтобы толщина слоя сорбента составляла 0,2 мм. С помощью этого устройства можно легко и быстро наносить слои суспензии.

Высушивание и хранение пластинок. Приготовленные пластинки оставляют на шаблоне или на столе на 15—30 мин до полного испарения воды, затем помещают в сушильный шкаф с хорошей вентиляцией при температуре 105—110°С. При анализе неорганических веществ сорбенты при повышенной температуре обычно не активируют.

Чтобы, работая с пластинкой, избежать нарушения слоя, целесообразно удалить по краям пластинки полоску сорбента шириной в 4 мм.

Приготовленные пластинки следует защищать от воздействия паров, влаги и т. д. Поэтому их рекомендуется хранить в герметически закрытых сосудах. Очень удобно использовать стандартные пластины с готовым слоем, т. е. с заранее нанесенным тонким слоем сорбента, выпускаемые промышленностью. Их подложка изготавливается в виде металлической фольги, пластмассовых листов, пропитанного стекловолокна или стеклянных пластинок. Такие подложки покрываются оксидом алюминия, целлюлозой, ионообменниками и другими сорбентами. В этом случае экономится время на приготовление пластинок, особенно при серийных анализах. Нет необходимости в фотографировании хроматограмм; проявленную и расшифрованную хроматограмму можно хранить длительное время.

Нанесение проб анализируемого вещества на пластинку с тонким слоем сорбента. Нанесение проб является одной из самых ответственных операций тонкослойной хроматографии, особенность которой состоит в том, что исследуемый раствор наносят непосредственно на слой сорбента. Неточное нанесение заданного объема и размывание пятен в точке нанесения являются причиной ошибок анализа.

Устройство для ввода пробы является наиболее важным инструментом ТСХ. Точность дозирования и воспроизводимость этой операции зависят от объема пробы, концентрации в ней анализируемого вещества, размера и формы нанесенного пятна, нанесения сорбента на пластинку, от его природы и т. д. Объем пробы должен быть минимальным, чтобы не ухудшилось разделение, но вместе с тем он должен быть достаточным, чтобы после хроматографического разделения смеси компонентов их можно было надежно и количественно определить.

Существенное влияние на разделение оказывает количество наносимой пробы. Оно во многом определяется емкостью слоя. Как правило, наибольшей емкостью обладает слой из силикагеля. Поэтому на тонкий слой сорбента (0,25 мм) можно наносить даже несколько миллиграммов вещества, а на такой же слой оксида алюминия — только десятые доли миллиграмма, как и на слой кизельгура.

Слишком большие количества наносимого вещества дают большие и плохой формы пятна и заниженное значение R_f .

На схеме, изображенной на рис. 51, видно, как уменьшается значение R_f с увеличением концентрации вещества C , особенно в области больших концентраций, где емкость сорбента превышена. Поэтому для получения отчетливых хроматограмм и точных результатов очень важно определить оптимальное количество исследуемого вещества. Для этого на пластинку наносят пробы, содержащие различные количества исследуемого вещества (1—10 мкг), на расстоянии друг от друга не менее 1 см. После хроматографирования изучают форму и

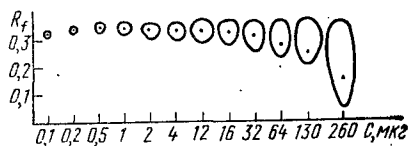


Рис. 51. Зависимость R_f , формы и размера пятна от количества вещества

размер пятен и выбирают наиболее подходящее количество пробы для получения четких хроматограмм.

Прежде чем наносить пробу на слой сорбента, рекомендуется смочить его смесью растворителей, которые будут использоваться в дальнейшем для разделения компонентов. Эта операция обеспечивает лучшую воспроизводимость и уменьшение размывания пятен во время хроматографирования.

Плохая воспроизводимость результатов в ТСХ иногда связана с используемым устройством для ввода проб. Так, например, при нанесении с помощью стеклянных пипеток ошибка составляет

около $\pm 0,5\%$ для объемов 1—20 мкл и 0,1% для 45—75 мкл. Капилляр позволяет получить наиболее высокую точность, особенно, если он располагается под углом 90° к поверхности сорбента. Лучшие результаты получаются, если из капилляра или пипетки вводится весь объем пробы, а не часть его.

Тщательная калибровка, использование одной и той же пипетки, капилляра, шприца значительно снижают погрешности. Источником ошибок (до 20%) является растекание жидкости по внешней поверхности кончика капилляра или иглы при нанесении капель способом свободного падения. Капля не всегда свободно падает и бывает необходимо прикоснуться к поверхности сорбента каплей. При этом, как правило, вытекает дополнительное количество жидкости из капилляра.

В последнее время операция нанесения пробы полностью или частично автоматизирована. Так, например, предложен полностью автоматизированный прибор для нанесения на слой сорбента проб в форме полос, т. е. рядом капля за каплей.

В микро-ТСХ диаметр пятна, наносимого на слой сорбента, должен быть $< 0,5$ мм. Для нанесения нанोगраммовых количеств разработаны специальные устройства, например самозаполняющийся платиноиридиевый капилляр, с которым воспроизводимость результатов повышается до 0,7%.

Методика нанесения пробы показана на рис. 52. Пластинку с тонким слоем сорбента (приготовленную вручную или стан-

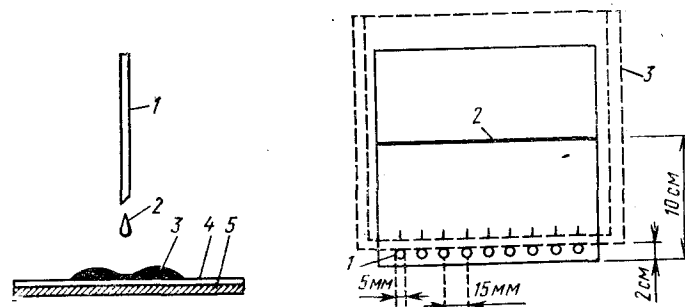


Рис. 52. Схема нанесения пробы на слой:

1 — игла; 2 — капля пробы; 3 — проба на поверхности сорбента; 4 — подложка; 5 — стекло

Рис. 53. Расположение пробы на пластинке:

1 — пятна пробы; 2 — фронт растворителя; 3 — пластмассовая покровная пластинка

дартную) помещают на 5—10 ч в камеру, содержащую насыщенный водный раствор с растворителем (подвижная фаза). Затем пластинку вынимают, кладут на стол и закрывают пластмассовым шаблоном, так что он не доходит до края пластинки на 2 см (рис. 53). Затем пипеткой или капилляром наносят пробу 10 мкл в виде серии пятен, отстоящих на 1,5 см от нижнего края пластинки (стартовая линия) (рис. 53). Диаметр пятен 3—5 мм,

и центры пятен должны отстоять друг от друга на 10—15 мм. Расстояние между стартовой линией и линией фронта растворителя обычно составляет 10 см, что соответствует оптимальным условиям для хорошего разрешения и небольшого времени анализа.

Для количественного анализа пробу и раствор сравнения наносят одним и тем же устройством, размеры пятен исследуемого раствора и «свидетеля» должны быть одинаковыми.

Камеры для получения хроматограмм. К основной аппаратуре, используемой в ТСХ, относится разделительная камера, или камера для получения хроматограмм. Такие камеры, применяемые для метода хроматографии в тонком слое, близки по конструкции к камерам, используемым в хроматографии на бумаге. Имеются специальные камеры для 1) восходящей хроматографии, 2) нисходящей хроматографии, 3) проточной, горизонтальной и круговой хроматографии.

Камеры для получения хроматограмм в закрепленном слое носителя показаны на рис. 54—56. Это может быть любой сосуд

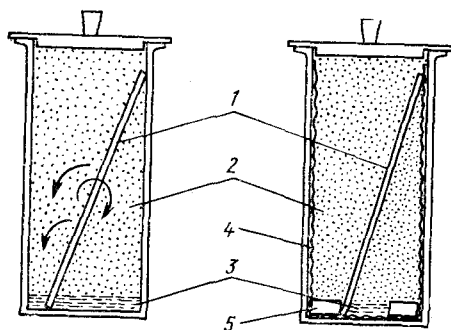


Рис. 54. Камера для получения восходящей хроматограммы в незакрепленном слое:

1 — пластинка со слоем сорбента; 2 — пары растворителя; 3 — растворитель; 4 — фильтровальная бумага; 5 — стеклянная подставка

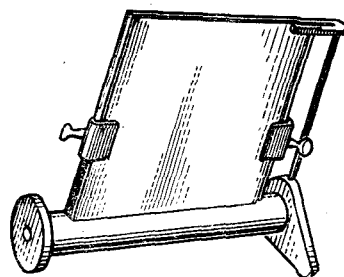


Рис. 55. С-камера

с плоским дном, по размеру немного больше пластинки. В сосуд наливают растворитель, так чтобы пластинка, поставленная в нем вертикально, была погружена в растворитель на 5 мм (рис. 54). При погружении пластинки в подвижную фазу необходимо следить, чтобы пятно в точке старта находилось выше уровня растворителя в камере, иначе проба будет размываться. Пластинку с закрепленным слоем поддерживают в вертикальном положении при помощи подставки. Сверху камеру закрывают пришлифованной крышкой.

С целью уменьшения объема камеры и объема подвижной фазы используют так называемую С-камеру или сэндвич-камеру, разработанную Шталем (рис. 55). В этой камере две противо-

положные стенки образованы пластинками, одна из которых содержит слой неподвижной фазы с нанесенными пробами исследуемого вещества. Боковыми стенками и крышкой являются три узкие стеклянные полоски толщиной 2—3 мм, припаянные к чистой пластинке — подложке; все эти пластинки, образующие С-камеру, удерживаются с помощью зажимов. Такая камера устанавливается в лоток с подвижной фазой. Разделение веществ происходит при комнатной температуре. Специального насыщения камеры не требуется и влияние паровой фазы на воспроизводимость хроматограмм меньше, чем в обычных камерах.

Если проводят разделение методом нисходящей хроматографии, то небольшую пластинку с закрепленным слоем опускают в пробирку с прищипанной сбоку колбой для растворителя. Пробирку закрывают пробкой, к которой

прикреплена на крючке пластинка. Пластинка соединяется с растворителем при помощи бумажной полоски, один конец которой закреплен на носителе, а другой опущен в растворитель (рис. 56).

Можно получить хроматограмму и способом, который применяют в бумажной хроматографии, т. е. вверху камеры подвешивают лодочку с растворителем. Пластинка находится в

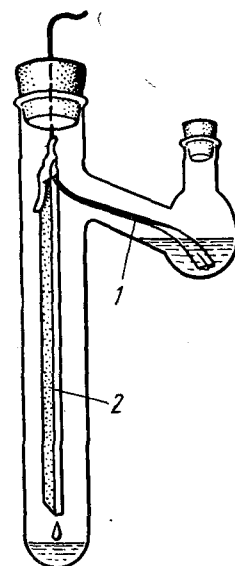


Рис. 56. Прибор для получения нисходящей хроматограммы на закрепленном слое:

1 — полоска фильтровальной бумаги; 2 — пластинка для ТСХ

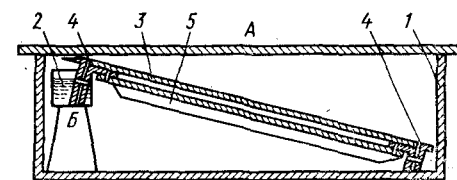


Рис. 57. Прибор для получения нисходящей хроматограммы на незакрепленном слое:

1 — кристаллизатор; 2 — резервуар для растворителя; 3 — рама; 4 — щели с полоской фильтровальной бумаги для подачи и слива растворителя; 5 — стеклянная пластинка

вертикальном положении, а растворитель попадает на нее при помощи бумажной полоски. После разделения смеси веществ проводят анализ хроматограмм.

Камеры для получения хроматограмм в незакрепленном слое носителя — это эксикатор или кристаллизатор, подходящий по размеру к пластинке. При работе методом восходящей хроматографии пластинку опускают в растворитель на 1—1,5 см под углом 15—20°; чтобы получить такой угол наклона, под пластинку подкладывают пробку или другой предмет. Для такого способа

получения хроматограммы требуется довольно много растворителя.

Для получения хроматограммы нисходящим методом служит камера (кристаллизатор диаметром 34 см и высотой 10 см), в которую помещен сосуд с растворителем на подставке (высотой 4 см) (рис. 57). Пластику на специальной раме помещают в камеру так, чтобы верхний ее конец с нанесенной пробой находился в резервуаре с растворителем, а нижний — на дне камеры. Растворитель из резервуара подается на пластинку при помощи бумажной полоски, затем он проходит вниз через пластинку и стекает на дно камеры. После хроматографирования смеси проводят анализ хроматограммы.

3.4.2. НОСИТЕЛИ И РАСТВОРИТЕЛИ

Носители. В качестве носителей в ТСХ наиболее широко используют силикагель и несколько реже оксид алюминия, целлюлозу, кизельгур. Для хроматографии с обращенной фазой кизельгур пропитывают неполярными высококипящими органическими жидкостями. Адсорбенты для ТСХ получают в виде частиц диаметром 1—40 мкм. Эти адсорбенты могут содержать добавки связующего вещества, флуоресцентные индикаторы; их иногда подвергают обработке для изменения поверхностных свойств, придания им специальных сорбционных свойств.

Силикагель. Этот носитель образует довольно прочно прилипающий к пластинке слой и пригоден для разделения не слишком гидрофильных веществ. Активность его понижается при добавлении воды. Поэтому активность принято выражать по процентному содержанию воды в силикагеле. Для получения носителя с нужной активностью к обезвоженному силикагелю добавляют соответствующее количество дистиллированной воды, встряхивают смесь в банке с притертой пробкой и оставляют на ночь. Кроме того, активность носителя зависит от зернения и от диаметра пор: чем меньше частицы, тем больше поверхностная активность.

Для улучшения разделения некоторых веществ иногда готовят так называемый модифицированный силикагель — вместо воды к нему добавляют растворы кислот, щелочей, буферных веществ. Для получения силикагеля с флуоресцирующими свойствами обычно вместо воды добавляют водные растворы флуоресцирующих веществ. За рубежом в ТСХ чаще используют силикагель Н без связующего вещества и силикагель G с добавкой гипса, а также силикагель «Вёльм» (ГДР). В СССР наиболее часто используют силикагель марки КСК — крупнопористый, 150—200 меш, с диаметром частиц 0,10—0,07 мм.

Силикагель должен быть тщательно очищен от примесей железа. Для этого его многократно кипятят с новыми порциями HCl (1:1) до отрицательной реакции на железо (III) с роданидом аммония и тщательно отмывают от хлорид-ионов дистиллирован-

ной водой (проба с AgNO_3). Затем силикагель сушат в сушильном шкафу при 120°С 24—48 ч и хранят в плотно закрытых склянках.

Оксид алюминия. Свойства этого сорбента также можно изменять подбором растворителя, высушиванием и добавлением определенного количества воды или других веществ для получения модифицированной формы. Для анализа неорганических веществ чаще всего применяют оксид алюминия. Его, как и силикагель, очищают от примесей железа, для чего кипятят с концентрированной соляной кислотой, затем отмывают дистиллированной водой до полного отсутствия ионов хлора, сушат в течение 48 ч при 300—400°С. После этого добавляют определенное количество воды до нужной активности.

Другие носители. В качестве носителей в ТСХ применяют также кизельгур, гипс, целлюлозу, в последнее время — ионообменные смолы, силикат магния, гидроксид кальция и др.

Растворители. При разделении веществ методом тонкослойной хроматографии пригодны практически все растворители, используемые в хроматографии на бумаге, и требования, предъявляемые к ним, такие же. Разделение смесей веществ может производиться одним растворителем или их смесью, состоящей из трех и даже четырех растворителей. Для каждой пластинки систему растворителей следует готовить заново, так как после хроматографирования может сильно измениться состав растворителя.

Для выбора растворителя рекомендуется применение микроциркулярного способа. На стеклянную пластинку с носителем несколько проб одной и той же исследуемой смеси веществ наносят на расстоянии 2 см друг от друга. Через несколько минут после этого в центр каждой пробы наносят тонким капилляром растворитель; хроматограмму подсушивают и проявляют. Если пятно представляет собой четкое кольцо, разделение и выбор растворителя считаются наиболее удачными. В Приложении I приведены системы растворителей, которые наиболее часто используются в бумажной и тонкослойной хроматографии для разделения неорганических веществ.

3.4.3. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ

В тонкослойной хроматографии, как известно, хроматограммы получают в закрепленном или в незакрепленном слое сорбента. Для обоих указанных способов применимы методы восходящей и нисходящей хроматографии.

В каждом варианте пластинку с нанесенными пробами помещают определенным образом в камеру для хроматографирования. После продвижения по пластинке растворителя на 10—15 см ее вынимают из камеры, отмечают линию фронта, сушат в сушильном шкафу или осторожно над электрической плиткой и проявляют полученную хроматограмму соответствующим раствором, как и в бумажной хроматографии.

Для получения воспроизводимых результатов важно проводить эксперимент в стандартных условиях. Таковыми являются следующие:

1. Размер пластинок 20×20 см.
2. Толщина слоя носителя перед сушкой 0,25 мм.
3. Хранение пластинок в эксикаторах над растворителем.
4. Линия старта должна отстоять от края пластинки на 1,5 см, а нанесенные пробы друг от друга — на 1—2 см.
5. Длина пути продвижения пятен — 10 см.
6. Камеры должны быть насыщены парами растворителя.
7. Пластинка погружается в растворитель на 0,5 см.
8. Сорбенты должны быть строго стандартизированы.
9. Необходима очистка растворителей.
10. Следует иметь хорошо разделяемые эталонные вещества, по разделению которых можно выбирать условия хроматографирования.

После соответствующей обработки полученных хроматограмм можно проводить анализ смеси веществ и их идентификацию.

Качественный анализ хроматограмм осуществляется проявлением пятен подходящим проявителем. Для этого пластинку с хроматограммой опрыскивают из пульверизатора раствором какого-нибудь реактива, дающего цветные реакции с разделяемыми веществами. Опрыскивание нужно проводить осторожно, чтобы не нарушался слой сорбента и не изменялась форма пятна. После опрыскивания иногда подсушивают пластинку в сушильном шкафу. Проявленные пятна обводят острым предметом (иглой) и измеряют величину R_f , как было описано выше. Для обнаружения на хроматограмме пятен бесцветных веществ иногда опрыскивают хроматограмму растворами реагентов, дающих с разделяемыми ионами флуоресцирующие соединения.

В табл. 17 и 20 приведены примеры использования различных проявителей для обнаружения неорганических ионов.

Количественный анализ осуществляют непосредственно на слое или анализируемое вещество (пятно) вымывают из слоя сорбента и анализируют либо одним из физико-химических методов, либо методом газовой или жидкостной хроматографии.

Количественный анализ непосредственно на слое сорбента можно осуществлять по размеру пятна, так как площадь пятна зависит от количества определяемого вещества. Площадь пятна зависит от активности сорбента, от толщины его слоя и объема наносимого раствора. Поэтому для сравнения на эту же пластинку наносят известные количества определяемого вещества. Площадь пятна определяют как и в хроматографии на бумаге. Метод прост в исполнении и не требует специального оборудования. Однако его скорее можно считать полуколичественным методом вследствие недостаточной точности измерения площади пятна и нарушения линейности соотношения $S = a \ln C + b$, если концентрация вещества больше 80 мкг.

Кроме того, данный метод требует много времени и погрешность его результатов не превышает 5—10%.

В сочетании с другими методами и при использовании приборов этот метод иногда позволяет быстро получить воспроизводимые результаты. Так, после проявления пятен на хроматограмме окрашенные зоны компонентов можно количественно охарактеризовать денситометрическим методом. С его помощью измеряется суммарная функция площади пятна и его интенсивность менее чем за 10 мин, однако в этом случае необходим прибор. Метод включает сканирование конечного пятна на хроматограмме пучком света. Отраженный или прошедший свет попадает на фотоумножитель, и разность в интенсивностях прошедшего и отраженного света измеряется по электрическому сигналу и записывается в виде хроматографических кривых, как при элюировании с колонки. Хроматограммы сканируют на двухлучевом саморегистрирующем и интегрирующем денситометре «Хромоскон». Количество вещества определяют по градуировочным графикам, построенным в координатах высота пика — масса вещества в пятне. Массу вещества в пятне получают измерением площади под хроматографической кривой с использованием интегратора. Чтобы уменьшить ошибку, которая может составить $\pm 1,7$ — $\pm 2,8\%$, необходим тщательный подбор проявляющих реагентов: интенсив-

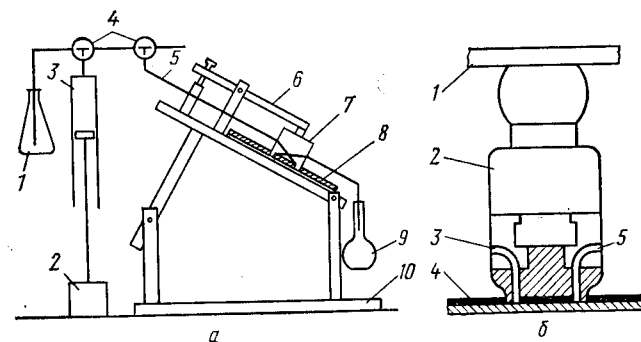


Рис. 58. Устройство для извлечения анализируемого вещества непосредственно из слоя сорбента:

а — принципиальная схема; 1 — сосуд с растворителем; 2 — электромотор; 3 — насос; 4 — клапаны; 5 — коммуникация; 6 — прижимное устройство; 7 — ячейка извлечения; 8 — ТСХ-система; 9 — приемник раствора; 10 — штатив; б — ячейка для элюирования; 1 — прижимное устройство; 2 — корпус ячейки; 3 — ввод растворителя; 4 — ТСХ-пластинка; 5 — вывод раствора

ность окраски должна быть воспроизводима и пропорциональна количеству вещества.

Известны методы количественной флуориметрии тонкослойных хроматограмм без разрушения слоя, а также радиометрический метод, позволяющий с помощью специальной аппаратуры определять содержание элементов в зонах.

Количественный анализ хроматограмм можно осуществлять после извлечения разделенных веществ из слоя сорбента различными физико-химическими методами. Для этого вещества отбирают вместе с сорбентом, затем извлекают его экстракцией. Обычно слой сорбента счищают с пластинки точно по контуру пятна и количественно переносят его в сосуд для экстракции. В полученном растворе вещество определяют одним из инструментальных методов, чаще всего спектрофотометрически. Существуют установки для автоматического отбора сорбента с пластинки (рис. 58, а) и специальные ячейки для элюирования (рис. 58, б). Принцип работы установки заключается в создании герметичной полости вокруг зоны анализируемого вещества и прокачивания через эту полость соответствующей системы растворителей, которые поступают непосредственно в детектирующее устройство (полярографическое, кондуктометрическое, кулонометрическое, потенциометрическое и т. д.).

Иногда можно определять вещество в зоне без его извлечения из слоя сорбента. Для этого слой с пятном снимают с подложки и помещают в отражательную ячейку спектрофотометра или в камеру масс-спектрометра. Так можно проводить анализ веществ, устойчивых при температурах 150—200°С и имеющих давление паров более $1,3 \cdot 10^{-8}$ кПа.

Глава 4

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

4.1. АППАРАТУРА

В отличие от других хроматографических методов газохроматографический анализ практически всегда выполняют на приборах заводского изготовления. Блок-схема газового хроматографа приведена на рис. 59. При помощи определенного устройства (спе-

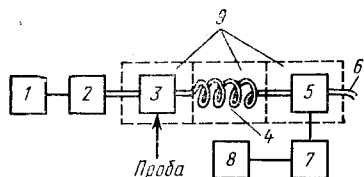


Рис. 59. Блок-схема газового хроматографа:

1 — баллон; 2 — блок подготовки газа; 3 — испаритель; 4 — колонка; 5 — детектор; 6 — выход газа; 7 — усилитель; 8 — самописец; 9 — термостатируемые зоны

циальных клапанов) устанавливается постоянное входное давление газа-носителя. Скорость потока зависит от размера колонки и обычно составляет 25—50 мл·мин⁻¹. Пробу дозируют, испаряют и вводят в верхнюю часть колонки. В термостатированной колонке происходит разделение пробы на компоненты. Поток газа-носителя, включая десорбированный компонент, проходит че-

рез чувствительный детектор, сигнал которого регистрируется ленточным самопишущим прибором. Самописец дает изображение внешней хроматограммы. Анализ хроматограммы позволяет получить сведения о качественном и количественном составе пробы.

Линейность изотермы гарантируется только работой с малыми пробами. Поэтому пробу дозируют в зависимости от параметров колонки и чувствительности детектора. Обычно доза составляет 0,5—10 мкл. Вещество вводят в дозатор специальными инъекционными шприцами через мембрану — небольшой диск из силиконовой резины — в поток газа-носителя на первую теорети-

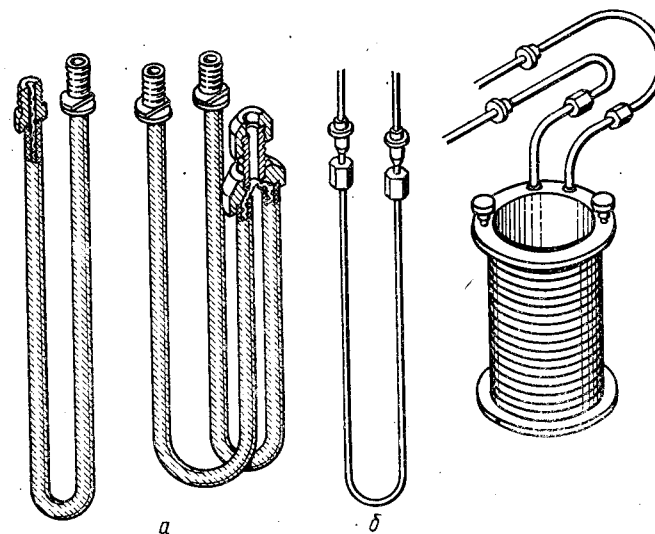


Рис. 60. Хроматографические колонки:

а — насадочные; б — капиллярные

ческую тарелку. Испарение пробы должно происходить практически мгновенно, в противном случае наблюдается расширение пиков на хроматограмме, что снижает точность определения. Поэтому дозирующее устройство имеет нагреватель. Температура дозатора должна быть примерно на 50° выше, чем колонки.

В газовой хроматографии применяют разделительные колонки двух типов: спиральные (или насадочные, набивные) и капиллярные (рис. 60). Около 80% всех применяемых колонок составляют спиральные колонки; только такие колонки используют при хроматографировании комплексов металлов. Их изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или металла; диаметр колонок 2—6 мм и длина от 0,5 до 20 м. В колонку помещают стационарную фазу. В адсорбционной газовой хроматографии это адсорбент, а в газовой распределительной хроматографии это инерт-

ный носитель с тонким слоем жидкой фазы. Степень заполнения носителя жидкой фазой выражают в процентах как отношение массы жидкой фазы к массе носителя. Обычно она составляет от 0,5 до 5%. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен определений.

Капиллярные колонки изготовляют из различных материалов — нержавеющей стали, меди, дедерона, стекла; диаметр капилляров 0,2—0,5 мм. Стационарная фаза находится в виде тонкой пленки жидкости (тонкопленочный капилляр) на внутренней поверхности капилляров. Описаны также тонкослойные капилляры, на внутреннюю поверхность которых нанесен пористый слой твердого вещества, выполняющий функцию сорбента или носителя жидкой фазы.

Главное отличие капиллярных колонок от спиральных — отсутствие «набивки» их сорбентом. Кроме того, для проведения анализа в капиллярных колонках требуется меньше времени, несмотря на их большую длину (от 10 до 100 м). При работе с ними необходимо использовать высокочувствительный детектор, так как пробы очень малы.

Температура колонок определяется главным образом летучестью пробы и может изменяться в широких пределах — от -196°C (температура жидкого азота) до $+350^{\circ}\text{C}$. Крайние значения используются редко, так как большинство жидких фаз испаряется при температуре 250°C , а при слишком низких температурах наблюдается размывание полосы, увеличение времени элюирования и времени выполнения анализа.

4.2. ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ

Подвижная фаза в газовой хроматографии выполняет только транспортную функцию, не взаимодействует с разделяемыми веществами, т. е. не влияет на селективность колонки. Взаимодействие ее с неподвижной фазой также незначительно. В начале развития метода газовой хроматографии в качестве газа-носителя служил воздух. В наше время это обычно водород, гелий, аргон, азот, углекислый газ. Выбор газа-носителя часто определяется типом детектора. Падение давления на выходе из разделительной колонки пропорционально вязкости газа-носителя, поэтому он должен обладать малой вязкостью. Кинетическая теория хроматографии объясняет зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, H от скорости подвижной фазы. При оптимальной скорости газа-носителя для аналитических колонок с внутренним диамет-

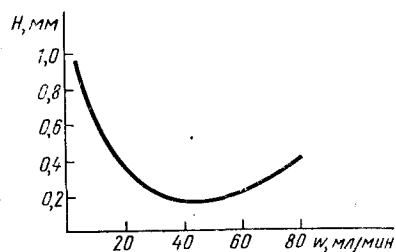


Рис. 61. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя

ром 2,5 мм обычно $H=0,4$ мм (рис. 61). Скорость газа-носителя должна быть максимально возможной, так как этим сокращается время анализа без потерь в разрешении.

4.3. НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ

Чрезвычайно важно правильно выбрать стационарную жидкую фазу, так как ее взаимодействие с компонентами пробы должно быть различным, что обеспечивает селективность колонки. Выбор неподвижной фазы до сих пор осуществляется эмпирически и определяется природой разделяемых веществ и рабочей температурой.

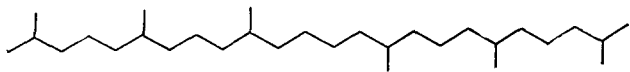
Стационарная жидкая фаза должна удовлетворять следующим требованиям: нелетучесть, химическая инертность, небольшая вязкость, способность образовать равномерную пленку, прочно связанную с носителем. Разделительная способность стационарной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной. Время удерживания растворенного вещества прямо зависит от коэффициента распределения, который, в свою очередь, определяется свойствами стационарной жидкой фазы. Коэффициент распределения не должен быть ни слишком высоким, ни слишком низким, так как если значение его велико, то время удаления вещества из колонки увеличивается, при низких значениях коэффициента распределения вещество проходит через колонку слишком быстро и разделения не происходит.

Чтобы время удерживания было оптимальным для анализа, полярности стационарной фазы и анализируемой пробы должны быть близкими. Для растворенных веществ с близкой полярностью порядок элюирования обычно согласуется с температурами кипения и, если разность температур достаточно велика, возможно полное разделение. Для разделения близкиокпящих веществ разной полярности используют стационарную фазу, селективно удерживающую один или несколько компонентов вследствие дипольного взаимодействия или образования аддуктов. Существует много возможных механизмов взаимодействия анализируемого вещества с жидкой фазой. Жидкую фазу, обладающую способностью разделять вещества с одинаковыми температурами кипения, называют селективной. Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (сквалан), умеренно полярные (динонилфталан) и полярные (диметилформамид). Неполярные вещества распределяются в неполярной жидкой фазе в соответствии со значениями температур кипения. Полярные вещества быстрее элюируются из неполярных жидких фаз, чем неполярные с такой же температурой кипения. С увеличением полярности жидкой фазы происходит увеличение времени удерживания полярных соединений.

Для разделения хелатов металлов выбор жидких фаз сравнительно невелик. Жидкие фазы, содержащие полярные функциональные группы (полиэтиленгликоли, полиэфиры), мало пригод-

ны. Часто используют полиметилсилоксановые, полиметилфенилсилоксановые и полиметилтрифторпропилсилоксановые масла и каучуки типа ОУ-101; SE-30, E-301 и др., нанесенные на твердый носитель (2—5%). Иногда используют и углеводородные жидкие фазы — апиезон, апиезон-Н, полиэтиленовый воск, парафин. В настоящее время наилучшей насадкой для разделения термостойких хелатов металлов является хромосорб-750, содержащий 2—5% карборанполиметилсилоксана дексила-300. В табл. 12 приведены структуры некоторых стационарных жидких фаз и максимально возможные температуры колонки при работе с ними.

Таблица 12. Химические структуры различных фаз и максимальные температуры, при которых их можно использовать

Название	Структура жидкой фазы	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
Сква-лан		(125)
Апие-зон	Смешанные углеводороды	300
SE-30	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \left(-\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{O}- \right)_n -\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{CH}_3$	325
ОУ-17	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \left(-\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} -\text{O}- \right)_n -\text{Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{CH}_3$	325
Карбо-вакс 20 М	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	210
DEGS	$\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	200

4.4. НОСИТЕЛИ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

Как указывалось выше, в капиллярных колонках носителем жидкой фазы могут быть внутренние стенки капилляра. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны иметь умеренную поверхность и быть достаточно инертными, чтобы на их поверхности не происходила адсорбция, так как в этом случае у пиков на хроматограмме появляются «хвосты». Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорба, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер).

В газовой хроматографии хелатов металлов в качестве твердого носителя чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители — хромосорб W, газохром Q, хроматон N и др., а также стеклянные шарики и тефлон. Зерна носителей, как и в жидкостной колоночной хроматографии, сортируют просеиванием, чтобы получить фракцию примерно одного зернения. Используемые в газо-жидкостной хроматографии размеры частиц фракций и диаметры колонок приведены в табл. 13. Чем меньше фракции, тем равномернее набивка колонки и поток между зернами носителя (уменьшение вихревой диффузии); при этом размывание зон минимально.

Таблица 13. Размеры зерен твердых сорбентов и носителей для газо-жидкостной хроматографии и их соотношение с диаметром колонки

Размер фракций			Внутренний диаметр соответствующей колонки, мм
ситовые шкалы, меш		диаметр зерен, мкм	
максимальный	минимальный		
45	60	250—350	> 10
60	80	177—250	5,5
80	100	149—177	2,5—5,5
100	120	125—149	2,5

4.5. ДЕТЕКТОРЫ

Детектор — прибор для непрерывного измерения содержания растворенного вещества в потоке газа-носителя. Основные характеристики детекторов: чувствительность, предел детектирования, линейность и воспроизводимость (см. 3.1.1). Чувствительность детекторов, применяемых в газовой хроматографии, часто выше достигнутой в жидкостной хроматографии, что объясняется различием в природе подвижных фаз, применяемых в газовой и жидкостной хроматографии. Главные требования к детекторам, применяемым в газовой хроматографии: простота конструкции, небольшой измерительный объем, возможность обнаружения ми-

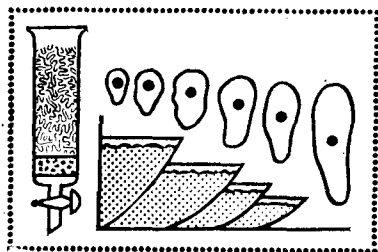
нимум 10^{-6} г вещества в 1 мл газа-носителя; постоянство нулевой линии относительно изменения рабочих параметров; линейная зависимость показаний измерительного прибора от концентрации; универсальность — т. е. возможность применения для любых газов-носителей и анализируемых веществ.

Таких детекторов, которые бы удовлетворяли всем перечисленным требованиям, нет. Поэтому детектор выбирают, исходя из поставленной задачи. Используют дифференциальные детекторы, которые измеряют либо концентрацию компонента на выходе из колонки в данный момент времени, либо скорость его выхода также в данный момент времени. При выходе чистого газа-носителя такой детектор дает нулевой сигнал. Применяют и интегральные детекторы, которые регистрируют общее количество компонента, элюируемого за какой-то промежуток времени. В большинстве приборов используют дифференциальные детекторы. Их, в свою очередь, можно разделить на две большие группы: высокочувствительные ионизационные детекторы (предел чувствительности 10^{-12} М) и детекторы низкой чувствительности (предел около 10^{-6} М).

Летучие хелаты металлов детектируются всеми газохроматографическими детекторами универсального назначения — детектором по теплопроводности (катарометром) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Катарометр вследствие малой чувствительности применяется реже; предел обнаружения хелатов металлов этим детектором около 1 мкг. Недостатками ПИД являются его большая чувствительность к органическим растворителям (пик растворителя мешает определению малых количеств хелатов), а также к свободным β -дикетонам.

Электронно-захватный детектор (ЭЗД) обладает высокой чувствительностью и селективностью к β -дикетонам металлов. Максимальная достигнутая до сих пор чувствительность соответствует пределу обнаружения $4 \cdot 10^{-14}$ г хелата (трифторацетил-ацетоната бериллия). Чувствительность ЭЗД к нефторированным хелатам металлов на 1—2 порядка ниже. Недостатком ЭЗД является его высокая чувствительность к свободным фторированным β -дикетонам, поэтому перед хроматографированием необходимо отделять хелат от избытка свободного β -дикетона. Этот детектор невозможно использовать и при применении газа-носителя, содержащего пары свободного β -дикетона. За последние годы в газовой хроматографии хелатов металлов нашли применение спектральные детекторы — пламенно-фотометрический (ПФД), микроволновый плазменный детектор (МПД), спектральный атомно-абсорбционный детектор и масс-спектрометрический детектор. Преимуществами этих детекторов являются высокая селективность, нечувствительность к органическим растворителям, в том числе и к β -дикетонам, что позволяет определять малые количества летучих комплексов металлов в растворах без отделения избытка свободного β -дикетона и работать с газом-носителем, содержащим пары β -дикетонов.

После детектора газ-носитель и проба или продукты ее разложения поступают в атмосферу. Сигнал детектора усиливается и самописец рисует график зависимости потока определяемого вещества от времени — хроматограмму. Компоненты идентифицируют по их хроматографическому поведению и определяют количественно (см. 3.1.4). Следует иметь в виду, что в качественной газовой хроматографии надежная идентификация компонентов может быть обеспечена лишь сочетанием с другими независимыми аналитическими методами. Количественный газохроматографический анализ может рассматриваться как самостоятельная аналитическая дисциплина, дающая достоверные результаты.



1. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Подготовка ионообменников к работе

В аналитической практике, как правило, применяют монофункциональные сильнокислые катионо- и сильноосновные анионообменники со средней степенью набухания, монодисперсные (оптимальный размер зерен для обычных аналитических работ 0,1—0,2 мм), отмытые от растворимых примесей и железа. Использованию ионообменника всегда предшествует проведение подготовительного цикла.

Фракционирование. При необходимости крупнозернистый ионообменник измельчают в ступках, мельницах типа кофейных или в шаровой мельнице. Для отбора нужной по размерам частиц фракции ионообменника пользуются просеиванием. Просеивание может быть «сухим» или «мокрым». При сухом просеивании ионообменник высушивают на воздухе и просеивают через набор стандартных сит. Для мокрого просеивания ионообменник помещают на наиболее грубое сито и промывают его циркулирующим потоком дистиллированной воды. Мокрое просеивание обеспечивает большую однородность частиц по размеру. Не следует просеивать катионообменник в Н-форме, поскольку это приводит к сильной коррозии сит и загрязнению сорбента тяжелыми металлами.

Очистка от растворимых примесей и железа. После отбора нужной фракции ионообменники, загрязненные примесями органических или неорганических веществ, подвергают очистке.

Катионообменник помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлорида натрия для набухания. Набухший катионообменник переносят в делительную воронку, заливают 5%-ным раствором гидроксида натрия и оставляют на 3—4 ч, потом щелочь сливают, приливают новую ее порцию и повторяют обработку до исчезновения окраски в щелочном растворе. От щелочи катионообменник отмывают примерно 10 объемами (по отношению к объему катионообменника) воды и последовательно промывают его 5; 10; 15%-ными растворами соляной кислоты до отрицательной реакции на ион Fe^{3+} в промывных растворах. Иногда для более полной и быстрой очистки катионообменника от железа, которое является обычной примесью, его промывают растворами комплексообразующих веществ (лимонная кислота, ЭДТА и т. д.). После промывания дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- -ион высушивают катионообменник на воздухе и сохраняют в банках с притертыми пробками. Таким способом получают катионообменник в Н-форме.

Анионообменник помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлорида натрия. Набухший анионообменник переносят в делительную воронку и обрабатывают 2%-ным раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ион Fe^{3+} в промывных растворах и тщательно отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- -ион. Полученный в Cl^- -форме анионообменник высушивают на воздухе и сохраняют в банках с притертыми пробками. Если нужно получить анионообменник в ОН-форме, то после промывания водой его обрабатывают вначале 5%-ным, а потом 10%-ным раствором гидроксида натрия до отрицательной реакции на Cl^- -ион. Щелочь отмывают дистиллированной водой. Нужно иметь в виду, что сильноосновные анионообменники в ОН-форме склонны к поглощению углекислого газа, поэтому вода, применяемая для их промывания, не должна содержать углекислоты, а высушивать их нужно при комнатной температуре либо в токе азота, либо в токе воздуха, очищенного от CO_2 . Сохраняют их в тщательно закрытых банках.

Переведение в солевые формы. Солевая форма — это такая ионная форма ионообменника, в которой противоионами не являются ионы водорода или гидроксила. Переведение из Н- и ОН-форм в солевую слабокислотных катионообменников и слабоосновных анионообменников в отличие от сильнокислотных и сильноосновных требует большего времени; кроме того, время переведения зависит от размера зерен ионообменника.

Переведение ионообменника в любую солевую форму осуществляют в хроматографической колонке путем пропускания через нее раствора соответствующего электролита. Полнота переведения проверяется качественно (по отсутствию в вытекающем

из колонки растворе иона, первоначально находившегося в сорбенте) или количественно (состав исходного раствора и эфлюента должен быть идентичным).

Для перевода сильнокислотных катионообменников из Н-формы в солевую форму их обрабатывают 0,5—2 М растворами соответствующих солей: KCl — для перевода в К-форму, NH₄Cl — для перевода в NH₄-форму, CaCl₂ — для получения Са-формы катионообменника и т. д. Для перевода слабокислого катионообменника из Н-формы в Na-форму его следует обрабатывать раствором гидроксида натрия. После пропускания раствора электролита следует тщательно промыть сорбент водой и высушить на воздухе. Избыточного промывания водой, однако, следует избегать, если противоион катионообменника легко вступает в кислотно-основные взаимодействия.

Для перевода анионообменников из OH- в солевые формы, например в SO₄-форму, CH₃COO-форму и т. д., анионообменник в OH-форме обрабатывают избытком соответствующей кислоты (0,5—2 М), а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Избыточного промывания водой следует избегать, как и при промывании солевых форм катионообменников, по тем же причинам.

Работа 2. Определение влажности ионообменников

Содержание влаги в воздушно-сухих ионообменниках может колебаться в широких пределах. В ряде случаев это необходимо учитывать, например, чтобы точнее оценить обменную емкость. Определение влажности катионообменников и анионообменников проводят одним и тем же способом.

В бюкс помещают взятую на аналитических весах навеску ионообменника (1,5—2 г). Открытый бюкс помещают в сушильный шкаф и выдерживают его при температуре 90—95°С до постоянной массы.

Расчет влажности x производят по формуле

$$x = \frac{m - m_1}{m} \cdot 1000\%,$$

где m — масса ионообменника до высушивания, г; m_1 — масса высушенного ионообменника, г.

Работа 3. Определение статической обменной емкости (COE) ионообменников

Статическим методом определяют 1) полную обменную емкость, которая определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионообменной смолы, и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену ионогенных групп; 2) обменную емкость

по отдельным однотипным группам, которая соответствует предельному насыщению ионогенных групп только одного типа и также является постоянной величиной; 3) равновесную обменную емкость, которая зависит от многих факторов, определяющих равновесие, и является переменной величиной.

Наиболее распространенными ионообменными реакциями, лежащими в основе методов определения емкости статическим методом, являются следующие:

Для катионообменников

1. $RH + NaOH \rightleftharpoons RNa + H_2O$
2. $2RH + CaCl_2 \rightleftharpoons R_2Ca + 2HCl$
3. $2RNa + CaCl_2 \rightleftharpoons R_2Ca + 2NaCl$

Для анионообменников

1. $R'OH + HCl \rightleftharpoons R'Cl + H_2O$
2. $R'OH + NaCl \rightleftharpoons R'Cl + NaOH$
3. $2R'Cl + Na_2SO_4 \rightleftharpoons R'_2SO_4 + 2NaCl$

По реакции 1 определяют полную обменную емкость, по реакции 2 — емкость по сильнокислотным (для катионообменника) и сильноосновным (для анионообменника) группам; по реакции 3 — равновесную обменную емкость.

1. Определение статической обменной емкости катионообменника

Реактивы и оборудование

Хлорид кальция, 0,05 М раствор
Гидроксид натрия, 0,1 М раствор
Соляная кислота, 0,1 М раствор
Катионообменник в Н-форме

Методика. Две навески (по 1 г) предварительно подготовленного катионообменника с известной влажностью помещают в конические колбы вместимостью 200 мл. Точность взятия навески до $\pm 0,01$ г. Затем в одну колбу помещают 100 мл 0,05 М раствора хлорида кальция, в другую — 100 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия, после чего колбы закрывают и оставляют стоять примерно на 10 ч. Содержимое колб периодически осторожно взбалтывают. Затем из колб отбирают по 25 мл раствора и титруют в присутствии метилового оранжевого

- а) раствор хлорида кальция — 0,1 М раствором NaOH;
 - б) раствор едкого натра — 0,1 М раствором соляной кислоты.
- Расчет производят по формулам:

$$COE_{NaOH} = \frac{100M_{NaOH} - 4V_{HCl}M_{HCl}}{m} \frac{мэкв}{г},$$

где M_{HCl} — молярность HCl; M_{NaOH} — молярность NaOH; V_{HCl} —

объем соляной кислоты, мл; m — масса сухого катионообменника, г,

$$\text{COE}_{\text{CaCl}_2} = \frac{4M_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{m} \frac{\text{мэкв}}{\text{г}},$$

где M_{NaOH} — молярность NaOH; V_{NaOH} — объем раствора NaOH, мл; m — масса сухого катионообменника, г.

Определение статической обменной емкости анионообменника

Реактивы и оборудование

Хлорид натрия, 0,1 М раствор
Соляная кислота, 0,1 М раствор
Гидроксид натрия, 0,1 М раствор
Анионообменники в OH-форме

Методика. Две навески (по 1 г) предварительно подготовленного анионообменника с известной влажностью помещают в конические колбы вместимостью 200 мл. Точность взятия навески — до $\pm 0,01$ г. Затем в одну колбу помещают 100 мл 0,1 М раствора NaCl, в другую — 100 мл 0,1 М раствора HCl, после чего колбы закрывают и оставляют стоять примерно на 10 ч. Периодически содержимое колб осторожно взбалтывают. Затем из колб отбирают по 25 мл раствора и титруют в присутствии метилового оранжевого а) раствором NaCl — 0,1 М раствором HCl; б) раствором соляной кислоты — 0,1 М раствором щелочи.

Обменную емкость COE рассчитывают и выражают в мэкв/г. Расчет производят по формулам:

$$\text{COE}_{\text{HCl}} = \frac{100M_{\text{HCl}} - 4V_{\text{NaOH}}M_{\text{NaOH}}}{m} \text{ мэкв/г},$$

$$\text{COE}_{\text{NaOH}} = \frac{4V_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}}}{m} \text{ мэкв/г}.$$

Работа 4. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионообменников

Емкость слоя катионообменника до проскока — практическая емкость слоя катионообменника (ДОЕ) — определяется количеством ионов, поглощенных в колонке при заданных условиях, до обнаружения их в эфлюенте. Емкость до проскока может быть выражена в миллиэквивалентах, миллимолях и миллиграммах вещества, поглощенных 1 г ионообменника или 1 см³ его слоя. Полная обменная емкость ионообменника в динамических условиях выражается в тех же единицах и соответствует полному насыщению ионогенных групп ионообменника в данных условиях. ДОЕ всегда меньше, чем ПДОЕ.

Реактивы и оборудование

Сульфат меди, 0,25 М раствор
Серная кислота, 1 М раствор
Иодид калия, 20%-ный раствор
Тиосульфат натрия, 0,1 М раствор
Крахмал, 1%-ный раствор
Сульфит натрия, твердая соль
Аммиачный буферный 1 М раствор
Катионообменники в H-форме
Хроматографическая стеклянная колонка, 20×1 см
Полярограф ППТ-1

Методика. Навеску кондиционного катионообменника (2,5 г) помещают в химический стакан, заливают водой для набухания и оставляют примерно на 30 мин. Заполнение колонки взвесью набухшего ионообменника в воде показано на рис. 62. Колонку укрепляют вертикально, примерно наполовину заполняют дистиллированной водой. Густую взвесь добавляют порциями по стеклянной палочке и внутренней стенке колонки, не дожидаясь полного оседания предыдущей порции. При этом жидкость вытекает через нижнее отверстие колонки — кран открыт. После заполнения колонки ионообменник промывают водой до прекращения усадки слоя. Надо следить за тем, чтобы воздух не попадал в колонку с ионообменником, а уровень жидкости в колонке не опускался ниже верхнего уровня сорбента. Наличие пузырьков воздуха в колонке нарушает однородность потока жидкости и снижает эффективность использования ионообменника.

Через подготовленную колонку пропускают 0,25 М раствор CuSO₄ со скоростью 1 капля в секунду. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерные колбы вместимостью 25 мл (первые 1—1,5 мл отбрасывают). В каждой порции вытекающего раствора определяют количество меди:

1) титриметрическим иодиметрическим методом. Для этого из мерной колбы раствор количественно переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 4 мл 1 М H₂SO₄, 2 г KI (или 10 мл 20%-ного раствора KI) и титруют 0,1 М Na₂S₂O₃ до желтой окраски раствора, затем добавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски;

2) полярографическим методом. Из мерной колбы отбирают 1 мл эфлюента в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 3—5 лопаточек (~1,5 г) сульфата натрия и аммиачный буферный раствор до метки; раствор тщательно перемешивают и полярграфируют. Потенциал максимума пика соответствует потенциалу восстановления меди на ртутном каплющем электроде,



Рис. 62. Заполнение колонки навеской взвесью ионообменника

$E = -0,28$ В, высота пика (h , мм) пропорциональна концентрации ионов меди в растворе.

Пропускание раствора CuSO_4 через колонку продолжают до тех пор, пока концентрация вытекающего из колонки раствора (C) не станет практически равной концентрации исходного раствора (C_0).

Результаты анализа эфлюента записывают в форме таблицы:

Иодиметрическое определение					Полярграфическое определение		
№ колбы	общий объем эфлюента, мл	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл на 25 мл эфлюента	найдено Cu		h , мм	найдено Cu	
			в эфлюенте	в сорбенте		в эфлюенте	в сорбенте
1	25	0					
2	50	0					
3	75	0,5					
4	100	...					
5	125	...					
6	150	...					
7	175	11,5					
8	200	11,5					

На основании данных таблицы вычисляют содержание ионов меди в мэкв, поглощенное катионообменником до проскока (ДОЕ) и соответствующее полному насыщению ионогенных групп в данных условиях (ПДОЕ), а также строят выходную кривую, откладывая по оси ординат отношение C/C_0 , а по оси абсцисс общий объем эфлюента, мл. На графике штрихами выделяют площади, соответствующие ДОЕ и ПДОЕ.

Работа 5. Метод потенциометрического определения обменной емкости ионообменников

Емкость сильнокислотных катионообменников и сильноосновных анионообменников мало зависит от рН раствора. Но для ионообменных смол, содержащих в структуре слабокислые или слабоосновные ионогенные группы, емкость весьма заметно изменяется с изменением рН. Для катионообменников со слабокислыми группами она возрастает с увеличением рН, для анионообменников со слабоосновными группами с увеличением рН уменьшается. Проводя потенциометрическое титрование навески ионообменника щелочью (или кислотой) и измеряя значение рН раствора, можно установить характер ионогенных групп, содержащихся в структуре смолы, и определить ее обменную емкость.

Реактивы и оборудование

Гидроксид натрия, 0,25 М раствор
Хлорид натрия, 0,25 М раствор
Соляная кислота, 0,25 М раствор
Катионообменная смола в Н-форме
Анионообменная смола в ОН-форме
рН-метр рН-340

В конические колбы вместимостью 150—200 мл вносят по 0,5000 г воздушно-сухого ионообменника. В колбы наливают при определении емкости катионообменников 0,25 М раствор NaOH , а при определении емкости анионообменников — 0,25 М раствор HCl в соответствии с табл. 14 и раствор NaCl до достижения объема раствора 50 мл.

Таблица 14. Объемы 0,25 М растворов при определении емкости ионообменников

№ колбы	$V_{\text{NaOH}(\text{HCl})}$, мл	V_{NaCl} , мл	№ колбы	$V_{\text{NaOH}(\text{HCl})}$, мл	V_{NaCl} , мл
1	—	50	6	8	42
2	1	49	7	10	40
3	2	48	8	12	38
4	5	45	9	16	34
5	6	44			

* 1 мл соответствует 0,25 мэкв.

Колбы с растворами оставляют на 24 ч, после чего измеряют рН каждого из растворов. Результаты измерений записывают в форме таблицы.

№ колбы	Объем HCl или NaOH , мэкв	рН

и строят кривую, выражающую зависимость рН от объема кислоты или щелочи (мэкв). На основании этой кривой делают качественные заключения о рК ионогенных групп и определяют максимальную емкость ионообменника.

Работа 6. Определение набухания катионообменника КУ-2 \times 8

Как известно, ионообменник в контакте с водным или водноорганическим раствором набухает, т. е. поглощает определенное количество воды и органического растворителя. Ионообменники в разных солевых формах набухают в разной степени.

Набор катионообменников КУ-2×8 в Н- и солевых формах
Водноорганические растворы, содержащие 20—60% органического растворителя (ацетон, этанол, пропанол или диоксан)

Методика. В склянку вместимостью 50 мл помещают 1,5 г воздушно-сухого ионообменника и 25—30 мл дистиллированной воды или водноорганического раствора. Ионообменник оставляют в контакте с водой или раствором в течение 4—6 ч, а затем ионообменник отделяют от воды или водноорганического раствора центрифугированием и осторожно подсушивают фильтровальной бумагой. Берут точную навеску набухшего ионообменника (0,8 г). Взвешивание производят в бюксе, доведенном до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°С. Затем бюкс с ионообменником доводят в сушильном шкафу до постоянной массы при той же температуре.

Расчет набухания ω_{H_2O} производят по формуле

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2},$$

где m_1 — масса набухшей смолы, г; m_2 — масса высушенной смолы, г.

Работа 7. Определение факторов разделения элементов

Для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения элементов определяют фактор разделения $\alpha_{A/B} = D_A/D_B$ (см. 1.3.1).

Коэффициент распределения D определяют путем встряхивания точной навески воздушно-сухого ионообменника с определенным объемом исследуемого раствора до достижения равновесия. Затем в аликвотной части раствора определяют количество не поглощенного сорбентом элемента. Вычисление производят по формуле

$$D = \frac{M_1}{M - M_1} \frac{V}{m},$$

где M_1 — содержание элемента в ионообменнике, г; M — общее количество элемента, содержащегося в первоначальном растворе, г; V — объем раствора, мл; m — масса ионообменника, г.

1. Определение фактора разделения цинка и кадмия

Реактивы и оборудование

Хлорид цинка, раствор, содержащий 1 мг цинка в 1 мл
Хлорид кадмия, раствор, содержащий 1 мг кадмия в 1 мл
Соляная кислота, 0,05; 0,5; 1,0 М растворы
ЭДТА, 0,01 М раствор
Аммиачный буферный раствор
Эриохром черный Т
КУ-2-Н

Методика. В склянки вместимостью 50 мл помещают по 10 мл раствора кадмия или цинка, по 15 мл соляной кислоты соответствующей концентрации (0,05; 0,5 или 1,0 М) и по 0,20 г воздушно-сухого катионообменника КУ-2 в Н-форме. Склянки плотно закрывают и ставят на механический встряхиватель на 3 ч. После встряхивания в аликвотной части растворов (в двух параллельных пробах) определяют содержание цинка или кадмия комплексонометрическим методом. Для этого к 10 мл раствора прибавляют 15 мл воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, на кончике шпателя немного индикатора эриохром черного Т, после чего титруют 0,01 М раствором ЭДТА до перехода окраски из фиолетовой в синюю.

На основании экспериментальных данных рассчитывают коэффициент распределения элементов и строят график зависимости коэффициентов распределения от концентрации соляной кислоты в растворе (с учетом разбавления). Определяют факторы разделения цинка и кадмия при одинаковых концентрациях соляной кислоты и прогнозируют возможность разделения этих элементов.

Результаты расчетов представляют в виде таблицы:

C_{HCl}	D_{Zn}	D_{Cd}	$\alpha_{Zn/Cd}$
0,02			
0,04			
...			

2. Определение факторов разделения железа (III) и титана (IV)

Реактивы и оборудование

Сульфат титана, раствор, содержащий 2 и 0,5 мг титана в 1 мл
Сульфат железа (III), раствор, содержащий 1 и 0,1 мг железа в 1 мл
Серная кислота, 0,5; 0,25 М и 5%-ный растворы
Пероксид водорода, 3%-ный раствор
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор
Аммиак, 10%-ный водный раствор
КУ-2×8-Н
ФЭК-56

Методика. Для определения коэффициентов распределения титана в 0,5 и 1 М растворе серной кислоты в четыре склянки с притертыми пробками вносят по 0,5 г КУ-2×8-Н, по 2 мл стандартного раствора титана и по 23 мл серной кислоты (в две склянки 0,25 М, а в две другие 0,5 М раствор серной кислоты). Склянки закрывают пробками и встряхивают на механическом вибраторе в течение 3 ч. Затем в каждой из склянок определяют количество не поглощенного ионообменником титана. Для этого отбирают из склянки пипеткой 10 мл раствора и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 30 мл и 5%-ного раствора серной кислоты, 3 мл пероксида водорода и доводят объем до метки 5%-ным раствором серной кислоты. Измеряют оптическую плотность раствора на ФЭК-56, $\lambda_{опт} =$

$\lambda = 410$ нм, $l = 2$ см. Предварительно готовят серию стандартных растворов титана с концентрацией элемента от 0,5 до 2,0 мг в 50 мл и строят градуировочный график. На основании полученных данных рассчитывают коэффициенты распределения титана в растворах серной кислоты. Для определения коэффициента распределения железа в растворе серной кислоты используют аналогичную методику. В склянки для встряхивания вносят 0,5 г КУ-2 \times 8-Н, 1 мл стандартного раствора железа и 24 мл 0,5 или 0,25 М раствора серной кислоты. Время встряхивания 3 ч. В каждой склянке определяют количество непоглощенного железа. Для этого отбирают пипеткой 10 мл равновесного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 5 мл сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиака и объем доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора на ФЭК-56, $\lambda_{\text{опт}} = 416$ нм, $l = 2$ см. Концентрацию железа определяют по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы железа с содержанием элемента 0,05, 0,1; 0,15, 0,20 и 0,25 мг в 50 мл. На основании полученных данных рассчитывают коэффициенты распределения железа в сернокислых растворах. Затем находят факторы разделения $\alpha_{\text{Fe(III)/Ti}}$ для 0,5 и 0,25 М раствора H_2SO_4 и прогнозируют возможность разделения этих элементов.

Результаты оформляют в виде таблицы, как указано выше.

Работа 8. Разделение ионов железа (III) и меди

Сущность одного из эффективных методов разделения ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} заключается в переводе этих ионов в комплексные соединения противоположных знаков. Если к раствору, содержащему ионы железа (III) и меди, добавить лимонной кислоты и затем раствор аммиака, то железо в растворе будет находиться в виде анионного цитратного комплекса, а медь — в виде катионного аммиачного комплекса. Поэтому при пропускании исследуемого раствора через колонку с катионообменником ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будут задерживаться на колонке, а железо останется в растворе.

Реактивы и оборудование

Растворы солей железа (III) и меди (II), содержащие в 1 мл по 10 мг элемента

Лимонная кислота, 20%-ный раствор
Аммиак, 10%-ный раствор
Соляная кислота, 1 М раствор
Тиосульфат натрия, 0,1 М раствор
Иодид калия, 20%-ный раствор
Крахмал, 1%-ный раствор
Серная кислота (1:4)
КУ-1- NH_4

Хроматографическая стеклянная колонка 200 \times 10 мм

Методика. Катионообменник помещают на 25—30 мин в стакан с раствором элюента (лимонная кислота и аммиак в объемном отношении 1:2). Затем с помощью этого раствора катионообменник переносят в колонку, как показано на рис. 62. Катионообменник

промывают в колонке раствором элюента до прекращения усадки слоя.

К раствору, содержащему железо и медь, добавляют 5 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты и 10 мл 10%-ного раствора аммиака. Полученный раствор пропускают через колонку, наполненную катионообменником КУ-1, в NH_4 -форме со скоростью 5 мл/мин. Эф-флюент, содержащий ионы железа, собирают в мерную колбу на 100 мл (качественно проверяют отсутствие ионов меди в эф-флюенте). Колонку промывают 10%-ным раствором NH_3 (около 30 мл), раствор собирают в ту же колбу. Концентрация ионов Fe^{3+} в растворе может быть определена фотометрически после доведения объема раствора до метки водой. Ионы меди с катионообменника элюируют 1 М раствором HCl отдельными порциями по 10 мл. Количество меди (в мг) определяется в каждой порции иодиметрически. По данным титрования строят выходную кривую для меди; на оси ординат откладывают содержание ионов меди в каждой собранной фракции эф-флюента (мэкв), а по оси абсцисс — объем эф-флюента (мл). Рассчитывают общее количество ионов меди в растворе.

Иодиметрическое титрование меди проводят следующим образом: к 10 мл исследуемого раствора добавляют 10 мл 20%-ного раствора KI и 2—3 мл H_2SO_4 и, накрыв часовым стеклом, дают постоять около 5 мин. После этого раствор титруют тиосульфатом натрия до бледно-желтой окраски, затем прибавляют 1—2 мл раствора крахмала и титруют до обесцвечивания синей окраски.

Работа 9. Разделение ионов цинка и меди на анионообменнике ЭДЭ-10П

Разделение ионов цинка и меди основано на различной сорбируемости хлоридных комплексов элементов анионообменниками. Из 2 М раствора соляной кислоты ЭДЭ-10П-Cl сорбирует только цинк; медь остается в растворе. Понижение концентрации соляной кислоты приводит к понижению прочности анионного комплекса цинка, и он десорбируется с колонки.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 2 М раствор
Хлорид цинка, раствор, содержащий 20—40 мг цинка в 1 мл
Хлорид меди, раствор, содержащий 20—40 мг меди в 1 мл
Иодид калия, 20%-ный раствор
Тиосульфат натрия, 0,04 М раствор
Крахмал, 1%-ный раствор

Аммиачный буферный раствор: 67,5 г хлорида аммония растворяют в 200 мл воды, добавляют 570 мл концентрированного раствора аммиака и объем доводят до 1 л

ЭДТА, 0,05 М раствор
ЭДЭ-10П в Cl-форме
Хроматографическая стеклянная колонка 200 \times 10 мм

Методика. 4 г ЭДЭ-10П помещают на 25—30 мин в стакан для набухания в растворе 2 М HCl . Затем сорбент переносят в колонку, как показано на рис. 62. Анионообменник промывают в колонке

2 М НСl до прекращения усадки слоя. В колонку вводят раствор 2 М НСl, содержащий медь и цинк (от 10 до 60 мг каждого из элементов). Его пропускают через колонку со скоростью 1—2 капли в 1 с. После пропускания исходного раствора колонку промывают 2 М НСl. Эффлюент собирают в мерную колбу на 100 мл до метки. В полученном растворе определяют медь иодиметрически (отбирают две пробы по 20—25 мл раствора в колбы для титрования, добавляют 10 мл 20%-ного раствора KI и титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1—2 мл крахмала и титруют до обесцвечивания синей окраски).

После извлечения меди колонку промывают дистиллированной водой со скоростью 1—2 капли в 1 с для извлечения цинка. Эффлюент собирают в мерную колбу на 100 мл до метки. В полученном растворе определяют цинк комплексонометрическим титрованием (в колбы для титрования отбирают две пробы раствора по 20—25 мл, добавляют 50 мл воды, 5 мл аммиачного буферного раствора и на шпателе немного индикатора эриохром черного Т, затем титруют 0,05 М раствором ЭДТА до чистого синего цвета).

Работа 10. Разделение кобальта и никеля

В основу метода разделения положено различие в сорбции кобальта и никеля катионообменником КУ-2 из водноацетонового раствора соляной кислоты. Никель сорбируется КУ-2-Н из раствора 0,5 М НСl, содержащего 90 об. % ацетона, на 72%, а кобальт в этих условиях практически не сорбируется.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, пл. 1,17
Соляная кислота, 3 М раствор
Стандартные растворы хлоридов никеля и кобальта, содержащие 0,01 мг элемента в 1 мл
Иод, 0,05 М раствор
Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 20%-ном растворе щелочи
Роданид аммония, сухой
Ацетон
Катионообменник КУ-2×8-Н зернением 0,1—0,25 мм
Хроматографическая стеклянная колонка 20×1 см
Фотоэлектроколориметр ФЭК-56

Методика. Готовят 200 мл элюента: к 180 мл ацетона добавляют 11 мл воды и 9 мл НСl пл. 1,17. Навеску в 3 г катионообменника КУ-2×8-Н в стакане обрабатывают 20 мл элюента, т. е. раствором 0,5 М НСl, содержащим 90 об. % ацетона, и катионит оставляют в контакте с элюентом на 15 мин для набухания. Затем с помощью этого же раствора катионит переносят в хроматографическую колонку (высота слоя катионита около 7 см).

К исследуемому раствору, содержащему хлориды никеля и кобальта, приливают 10 мл элюента и пропускают этот раствор через колонку, наполненную катионообменником. После пропускания раствора колонку несколько раз промывают элюентом: элюент добавляют небольшими порциями; жидкость не должна опускаться ниже

верхнего уровня ионообменника; скорость пропускания раствора и последующего промывания колонки элюентом не более 1 мл/мин. Вытекающий из колонки раствор (эффлюент), содержащий кобальт, собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл до метки. Ионы никеля десорбируются с катионообменника раствором 3 М НСl в мерную колбу вместимостью 50 мл до метки.

Определение кобальта. Отбирают аликвотную часть (10 мл) раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл. Туда же добавляют 1 г сухого роданида аммония, 8 мл воды и после полного перемешивают. Определяют содержание кобальта на ФЭК-56 с красным светофильтром (λ 390 нм) в кювете 3 см. Предварительно строят градуировочный график со стандартным раствором кобальта. Для этого готовят пять эталонных растворов кобальта, содержащих 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 мг Co^{2+} в колбе вместимостью 25 мл. В колбы со стандартным раствором добавляют воду так, чтобы объем растворов во всех колбах был 10 мл. Затем добавляют 1 г сухого роданида аммония и ацетон до объема 25 мл. После перемешивания измеряют интенсивность окраски на ФЭК-56, строят график, по которому определяют концентрацию анализируемого раствора.

Определение никеля. Отбирают аликвотную часть (5 мл) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 15 мл воды, 0,5 мл раствора иода, 0,5 мл раствора диметилглиоксима, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Предварительно готовят пять эталонных растворов никеля, содержащих 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 мг в колбах вместимостью 50 мл. Измерение оптической плотности эталонных и контрольного растворов проводят на ФЭК-56 с зеленым светофильтром (λ 630 нм) в кювете 2 см. Строят график и по нему определяют содержание никеля.

Работа 11. Анализ бериллиевой бронзы (разделение бериллия и меди)

Сущность предлагаемого метода разделения ионов бериллия и меди заключается в том, что аммиачный раствор, содержащий ионы меди, бериллия и карбонат аммония, пропускают через колонку с катионообменником в NH_4 -форме. При этом медь, входящая в состав комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, сорбируется катионитом, а бериллий в составе $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ остается в растворе.

Реактивы и оборудование

Хлорид аммония, 5%-ный раствор
Карбонат аммония, 2%-ный раствор
Соляная кислота (1 : 1)
Азотная кислота, концентрированный раствор
Аммиак, концентрированный раствор
Гидроксид натрия, 0,1 М раствор (без CO_3^{2-})
Бериллон, 0,01%-ный раствор
Нитрат бериллия, раствор, содержащий 1 мг бериллия в 1 мл

Подготовка катионообменника и колонки. Около 15 г катионообменника КУ-2 в Н-форме обрабатывают в стакане 5%-ным раствором NH_4Cl (4—5 раз порциями по 50 мл) в течение 1—1,5 ч; затем 2—3 раза 2%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Помещают катионообменник в колонку (см. рис. 62) и промывают 3—4 раза 1%-ным раствором карбоната аммония.

Методика. Навеску сплава (0,05 г) растворяют при нагревании в 6—8 мл HCl (1:1) с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты. Раствор нагревают до полного растворения навески, затем осторожно выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 10 мл воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем до метки. Для исследования отбирают 2—3 мл полученного раствора, добавляют 2 капли концентрированного раствора NH_3 и 10—15 мл 1%-ного раствора карбоната аммония. Полученный раствор пропускают через колонку с катионообменником КУ-2 в NH_4 -форме со скоростью 30—40 капель в 1 мин. Эффлюент собирают в мерную колбу на 100 мл, после пропускания раствора колонку промывают 80—90 мл 1%-ного раствора карбоната аммония для полного извлечения бериллия.

В полученном растворе определяют бериллий следующим способом. Отбирают в стакан 2 мл раствора, добавляют 1—3 капли HCl (1:1) и выпаривают досуха; остаток растворяют в 5—6 мл воды, переносят в колбу вместимостью 25 мл, добавляют ~10 мл 0,1 М NaOH (без CO_3^{2-}), 2,5 мл 0,01%-ного раствора бериллона и доводят объем раствора до метки 0,1 М раствором NaOH . Раствору дают постоять 25 мин, после чего измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 (с красным светофильтром, λ 390 нм).

Предварительно строят градуировочный график. Для этого в колбы вместимостью по 25 мл помещают раствор бериллия (3 мкг, 8 мкг, 12 мкг), 10 мл 0,1 М NaOH (без карбоната) и 2,5 мл 0,01%-ного раствора бериллона и доводят объем раствора до метки 0,1 М раствором щелочи. Интенсивность окраски растворов измеряют на ФЭК-56 через 25 мин после приготовления. Строят градуировочный график.

Работа 12. Разделение катионов и анионов

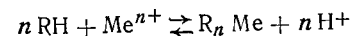
В аналитической практике нередко возникает задача разделения катионов и анионов. Например, при определении некоторых катионов необходимо удалить анионы, а некоторые катионы, присутствующие в анализируемом образце, могут мешать определению анионов. Простым и эффективным методом отделения катионов от анионов является метод ионного обмена.

1. Удаление фосфат-ионов с помощью КУ-2×8-Н

Фосфат-ионы препятствуют избирательному осаждению катионов в виде гидроксидов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и т. д.), поскольку

многие из этих элементов образуют труднорастворимые фосфаты. При определении многих катионов гравиметрическим, комплексонометрическим или атомно-абсорбционным методом также мешают фосфаты.

Сущность метода удаления фосфат-иона из раствора состоит в том, что исследуемый раствор пропускают через колонку с катионообменником; катионы при этом поглощаются, а фосфат-ион остается в растворе. Затем катионообменник надо промыть водой для удаления фосфат-иона и обработать кислотой, чтобы, сдвинув равновесие



влево, перевести поглощенные катионы опять в раствор.

При выполнении работы нужно учитывать следующее:

1) процесс ионного обмена обратим, поэтому решающую роль играет рН исходного раствора. Если кислотность исследуемого раствора слишком высока, то катионы могут остаться в растворе, следовательно, этот раствор должен иметь максимальное значение рН, но не содержать осадка основных солей. Если раствор содержит осадок, то рекомендуется перед пропусканием раствора через катионообменник растворить осадок в минимальном количестве 2 М раствора HCl ; если исследуемый раствор кислый, следует добавить аммиак до появления слабой мути, которую растворить в нескольких каплях 2 М HCl ;

2) исследуемый и регенерирующий растворы, а также воду следует прибавлять в колонку небольшими порциями, спуская каждый раз уровень жидкости до уровня катионообменника;

3) после каждого удаления фосфат-иона катионообменник должен быть регенерирован, т. е. полностью отмыт от катионов 2 М HCl и затем водой до отрицательной реакции на хлорид-ион.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 2 М и 4 М растворы

Молибденовая жидкость

Аммиак, 10%-ный раствор

КУ-2×8-Н

Хроматографическая стеклянная колонка 200×10 мм

Методика. В колонку загрузить набухший катионообменник КУ-2×8-Н (см. рис. 62). Он должен быть полностью покрыт водой. В исследуемом растворе создают нужную кислотность (см. выше), доводят его объем до 30 мл и пропускают через слой катионообменника со скоростью 1—2 капли в 1 с. В вытекающем из колонки растворе проверяют полноту сорбции катионов с помощью насыщенного раствора карбоната натрия. Если катионы поглотились не полностью, следует нейтрализовать эффлюент и еще раз пропустить его через колонку. Затем промыть катионообменник водой до отрицательной реакции на фосфат-ион. Затем довести уровень жидкости в колонке до уровня катионообменника и ввести в колонку

5—10 мл 4 М НСl, пропуская ее со скоростью 1—2 капли в 1 с для десорбции катионов. Перед обнаружением катионов кислый раствор следует упарить до объема 10 мл.

2. Отделение катионов от анионов для обнаружения анионов в растворе

Если исследуемый на анионы раствор содержит катионы тяжелых металлов, то их необходимо отделить. Вместо осаждения катионов (содовая вытяжка для обнаружения анионов) для этого можно использовать метод ионного обмена.

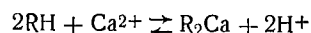
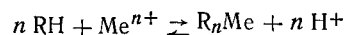
Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 2 М раствор
Аммиак, 10%-ный раствор
Универсальный индикатор
КУ-2×8-Н

Методика. Исследуемый на анионы раствор (рН 2,5—3) пропускают через колонку, заполненную катионообменником КУ-2×8-Н, со скоростью 1—2 капли в 1 с. После этого колонку промывают водой до рН 5 по универсальному индикатору. Эффлюент собирают в стакан, упаривают и обнаруживают анионы.

Работа 13. Определение общей солевой концентрации растворов

Для определения общей солевой концентрации растворов можно использовать как катионо-, так и анионообменники. В случае применения катионообменников определение основано на реакции обмена между катионами раствора и ионами водорода сильнокислотного катионообменника:



Выделяющуюся кислоту титруют щелочью.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 6 М раствор
Гидроксид натрия, 0,1 М раствор
КУ-2×8-Н
Универсальный индикатор
Хроматографическая стеклянная колонка 200×10 мм

Методика. Навеску 5 г катионообменника КУ-2×8-Н переносят в стакан, заливают для набухания ~30 мл дистиллированной воды. Помещают катионообменник в колонку (высота столба ионообменника должна составлять 20—25 см) и промывают его в колонке водой до значения рН, которое имеет вода. После этого опускают уровень воды в колонке до верхнего уровня катионообменника, пипеткой вносят в колонку 20—25 мл раствора соли и пропускают этот раствор через колонку со скоростью 1,5—2,5 мл/мин. Эффлюент собирают в колбу для титрования на 250 мл, затем добавляют в колонку по 2—3 мл воды (каждый раз спуская уровень воды до уров-

ня смолы) и пропускают с той же скоростью (всего 25—30 мл воды). Затем пропускают через колонку воду (75—100 мл воды) со скоростью 5—8 мл/мин до получения в вытекающем растворе рН, равного рН воды. Полученный раствор титруют щелочью по фенолфталеину.

Расчет солевой концентрации проводят по формуле

$$m_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} V_2}{V_1},$$

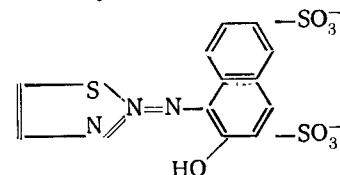
где V_1 — объем пипетки; V_2 — объем мерной колбы, в которой находится исследуемый раствор.

Определение солевой концентрации в контрольном растворе повторяют трижды. Берут среднее арифметическое из трех определений.

Работа 14. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств меди

Применение модифицированных сорбентов, способных к селективным химическим реакциям, позволяет избирательно концентрировать элемент за счет образования прочного внутрикомплексного соединения с модификатором в фазе ионообменника и количественно определять его прямой фотометрией концентрата. Сочетание сорбционного концентрирования микроколичеств элементов с фотометрическим методом анализа обеспечивает снижение пределов обнаружения и устраняет мешающее влияние катионов и анионов.

Для сорбционно-фотометрического определения микроколичеств меди использован анионообменник АВ-17×8, модифицированный 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (ТАН-3,6 S). Реагент в интервале рН 11—7 существует в форме



ТАН-3,6 S выбран в качестве модификатора в связи с тем, что он прочно удерживается анионообменником АВ-17×8-Cl и образует с медью в широком интервале рН (1—9) достаточно прочное внутрикомплексное соединение состава 1 : 1 ($\beta = 1,01 \cdot 10^{11}$). Это позволяет концентрировать элемент за счет образования соединений с модификатором в фазе АВ-17×8 и количественно определять его в концентрате прямой фотометрией ионообменника.

Реактивы и оборудование

ТАН-3,6S, водный $5 \cdot 10^{-2}$ М раствор
Хлорид меди, стандартный раствор, содержащий 10 мкг Си в 1 мл
Хлорид натрия, 1 М раствор
Соляная кислота, 1 М раствор

Гидроксид натрия, 1 М раствор
Ацетон
AB-17×8-Cl зернением 0,1—0,25 мм
Спектрофотометр СФ-16

Методика. Приготовление модифицированного сорбента. Навеску 10 г анионообменника АВ-17×8-Cl зернением 0,1—0,25 мм встряхивают в течение 20 мин на механическом вибраторе с 50 мл $6,4 \cdot 10^{-4}$ М раствора ТАН-3,6 S при $\mu=0,1$, создаваемой NaCl, и pH 5—6. Анионообменник декантацией отделяют от раствора, промывают водой, высушивают на воздухе. Полученный модифицированный сорбент содержит $0,32 \cdot 10^{-5}$ М ТАН-3,6 S в 1 г.

Построение градуировочного графика. Готовят стандартные растворы общим объемом 20 мл, содержащие от 1 до 40 мкг меди, 10 мл ацетона*, 0,1 мл 1 М HCl (pH 2), 2 мл 1 М NaCl и воду ($\mu=0,1$). В каждый раствор вносят 0,5 г модифицированного сорбента, перемешивают в течение 30 мин. Сорбент декантацией отделяют от раствора, помещают с помощью пипетки в кювету с $l=1$ мм и измеряют оптическую плотность сорбента, содержащего комплексную соль меди с модификатором, относительно модифицированного ионообменника АВ-17×8, при 582 нм.

Определение меди в контрольном растворе. В мерную колбу вместимостью 50 мл к исследуемому раствору прибавляют 25 мл ацетона, создают pH 2, добавляют 5 мл 1 М NaCl и воду до метки. Отбирают две порции по 20 мл. В каждую из них вносят по 0,5 г модифицированного сорбента и далее поступают, как при построении градуировочного графика. Измерив оптическую плотность концентратов, содержание меди в контрольном растворе определяют по градуировочному графику.

Работа 15. Определение скорости ионного обмена статическим методом

Исследование кинетики ионного обмена позволяет получить сведения о механизме сорбции, охарактеризовать ионообменное равновесие, определить время достижения равновесия и рассчитать константу скорости реакции ионного обмена. При концентрации сорбируемого иона $\leq 10^{-3}$ М скоростью определяющей стадией процесса является диффузия через пленку, окружающую зерно ионообменника. Скорость ионообменных процессов на ионообменниках при замене воды органическими растворителями должна изменяться, так как при этом изменяются степень диссоциации, степень гидролиза растворенных веществ и ионообменника, радиусы ионов, степень набухания и другие параметры. При изменении природы органических растворителей существенно изменяется диэлектрическая проницаемость среды.

* Концентрирование проводят в водно-ацетоновых растворах, так как образование комплексного соединения меди с модификатором, сопровождающееся уменьшением объема зерен ионообменника, облегчается в присутствии органических растворителей, уменьшающих набухание АВ-17.

1. Водные растворы

Реактивы и оборудование

Хлорид кальция, 0,05 М раствор
Гидроксид натрия, 0,1 М раствор
КУ-2 в Н-форме

В восемь склянок с притертыми пробками помещают по 1 г воздушно-сухого катионообменника. Затем в каждую склянку приливают из бюретки по 100 мл раствора хлорида кальция. Склянки встряхивают на механическом встряхивателе различное время. Продолжительность встряхивания раствора ионообменником (в двух параллельных опытах) должна составлять:

Склянка	Время встряхивания, мин	Склянка	Время встряхивания, ч
1	5	5	2
2	10	6	3
3	30	7	4
4	60	8	24

Через указанные промежутки времени из соответствующей склянки отбирают две порции раствора по 25 мл и титруют каждую из них 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого. По полученным данным вычисляют степень достижения равновесия:

$$F = \frac{[Me]_t}{[Me]_{\infty}} \quad \text{и} \quad -\ln(1 - F) = K_c t,$$

где $[Me]_t$ — концентрация иона металла в ионообменнике в момент времени t ; $[Me]_{\infty}$ — концентрация иона металла в ионообменнике после достижения равновесия; t — время, мин; K_c — константа скорости.

Далее строят кинетические кривые в координатах $F-t$ и $-\ln(1-F)-t$. Для оценки прямолинейной зависимости $K_c t = -\ln(1-F)$ применяют метод наименьших квадратов. Поскольку один из коэффициентов регрессии имеет физический смысл константы скорости реакции ионного обмена [тангенс угла наклона прямой $-\ln(1-F) = K_c t$], находят дисперсию и доверительный интервал этого коэффициента.

2. Водно-органические растворы

Реактивы и оборудование

Хлорид железа (III), стандартный раствор, содержащий 1 мг Fe (III) в 1 мл
Соляная кислота, 10 М раствор
Пропанол
Ацетон

В двенадцать склянок с притертыми пробками помещают по 1 мл 10 М HCl, 1 мл раствора хлорида железа (III), 8—12 или 16 мл пропанола или ацетона (по указанию преподавателя). Общий объем раствора в каждой склянке доводят до 20 мл дистил-

лированной водой. Затем в каждую склянку вносят навеску (0,100 г) воздушно-сухого катионообменника КУ-2×8-Н. Склянки встряхивают на механическом встряхивателе различное время. Продолжительность встряхивания склянок в двух параллельных опытах должна составлять

Склянки	Время встряхивания, мин
1—2	5
3—4	10
5—6	20
7—8	30
9—10	45
11—12	24 ч

Через указанные промежутки времени из соответствующих склянок отбирают по 5 мл раствора в мерные колбы вместимостью 50 мл, где определяют количество несорбированного железа фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (см. работу 7, п. 2). Затем проводят расчет, как указано в п. 1 для водных растворов.

Работа 16. Определение состава и констант устойчивости комплексов методом катионного обмена

Метод катионного обмена можно использовать для определения состава и констант устойчивости лабильных комплексов в водных растворах. Большинство определений основано на установлении равновесия между раствором и катионообменником. В колбу вносят катионообменник, раствор, содержащий комплексант и комплексобразователь, электролит, поддерживающий постоянную ионную силу. Колбы встряхивают до установления равновесия. Измеряемая величина — это общая концентрация иона металла в растворе C_m или же в фазе ионообменника C_{mr} . Коэффициент распределения $D = C_{mr}/C_m$ является функцией констант устойчивости комплексов, образующихся в растворе, и концентрации лиганда:

$$D = \frac{D_0 + \sum D_i \beta_i [A]^i}{1 + \sum \beta_i [A]^i} \quad (1)$$

Это выражение используют для расчетов. Шуберт предположил, что $\sum D_i \beta_i [A]^i = 0$, т. е. в системе образуется один комплекс, не поглощающийся катионообменником. Простыми преобразованиями выражения (1) получаем

$$\lg \beta_1 = \lg (D_0/D - 1) - n \lg [A].$$

Построив логарифмическую зависимость, определяют число лигандов n по тангенсу угла наклона и константу устойчивости комплекса — отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат.

Реактивы и оборудование

Перхлорат железа (III) $Fe(ClO_4)_3$, стандартный раствор, содержащий 1 мг Fe (III) в 1 мл
 Соляная кислота, 10 М раствор
 Хлорная кислота, 9 М раствор
 Аммиак, 10%-ный раствор
 Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор
 КУ-2×8-Н зернением 0,1—0,25 мм
 ФЭК-56

Методика. В склянки с притертыми пробками вносят навески (0,1000 г) воздушно-сухого катионообменника КУ-2×8-Н, прибавляют туда же рассчитанные по табл. 15 количества комплексанта (соляная кислота), раствор хлорной кислоты для поддержания постоянной ионной силы ($\mu=1$), стандартный раствор перхлората железа и добавляют дистиллированную воду, устанавливая общий объем 20 мл:

Таблица 15. Состав серии растворов (в мл) с постоянной ионной силой

Состав раствора	Концентрация Cl^- , моль/л						
	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
HCl	0	0,4	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0
$HClO_4$	2,2	1,8	1,3	1,1	0,9	0,4	0
H_2O	16,8	16,8	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0
Fe^{3+}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Концентрация иона железа (III) во всех опытах составляет $9 \cdot 10^{-4}$ М, это гарантирует отсутствие гидролиза и полимеризации при выбранной кислотности $[H^+]=1$. Таким образом получают серию растворов с постоянной ионной силой и увеличивающейся концентрацией лиганда $[Cl^-]$ от 0 до 1,0 ион/л. Затем склянки встряхивают до установления равновесия в течение 4 ч. Через 4 ч отбирают из каждой склянки 5 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл. Количество непоглощенного ионообменником железа определяют фотометрически в виде трисульфосалицилата (см. работу 7, п. 2). На основании полученных данных вычисляют коэффициент распределения:

$$D = \frac{1000/\rho - \text{содержание элемента в растворе, \%}}{\text{содержание элемента в растворе, \%}} \cdot \frac{V}{m},$$

где V — объем раствора, мл; m — масса ионообменника, г.

Далее рассчитывают отношение D_0/D , где D_0 — коэффициент распределения железа в 1 М хлорной кислоте.

Экспериментальные и расчетные данные оформляют в виде таблицы

[Cl ⁻]	lg[Cl ⁻]	D	D ₀ /D	lg(D ₀ /D-1)
0,0				
0,2				
0,4				
...				
1,0				

и строят логарифмическую зависимость $\lg \beta_1 = \lg(D_0/D-1) - n \lg[A]$, где n — число лигандов.

Для оценки прямолинейной зависимости применяют метод наименьших квадратов; по графику определяют число лигандов и константу устойчивости комплекса, рассчитывают дисперсию и доверительный интервал полученной константы.

2. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 17. Разделение и обнаружение ионов висмута (III), железа (III), меди (II)

Разделение основано на различной растворимости гидроксидов висмута, железа и меди. В качестве носителя используют оксид алюминия в анионной форме, а в качестве осадителя — гидроксид натрия. Для проявления хроматограммы применяют растворы гексацианоферрата-(II) калия и иодида калия.

Реактивы и оборудование

Оксид алюминия в анионной форме
Гидроксид натрия, 0,025 М раствор
Сульфат железа (III), 0,3 М раствор
Сульфат висмута, 0,3 М раствор
Сульфат меди (II), 0,2 М раствор
Гексацианоферрат-(II) калия, 10%-ный раствор
Иодид калия, 5%-ный раствор
Хроматографические стеклянные колонки 100×4 мм — 2 шт.

Методика. Готовят смесь оксида алюминия с осадителем — гидроксидом натрия: 20 мг гидроксида натрия растворяют в 20 мл воды и смешивают с 2 г сухого носителя; смесь сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 50°C до сухого состояния. Полученной смесью заполняют две хроматографические колонки до половины их высоты. Заполнение проводят «сухим» способом. Колонки укрепляют в штативе. В одну из них вносят 5—6 капель раствора смеси равных объемов сульфатов висмута, железа и меди. Затем промывают небольшим количеством воды. По мере продвижения раствора вдоль колонки образуются окрашенные зоны гидроксидов

железа и меди. Гидроксид висмута (или его основная соль) дает бесцветную зону. Чтобы получить четкие зоны, различающиеся по окраске, в колонку вводят 5—6 капель 10%-ного раствора ферроцианида калия и снова промывают 2—5 каплями воды. При этом появляются окраски: синяя для зоны железа и коричнево-красная — для меди. Для проявления зоны висмута в колонку вводят 2—3 капли 5%-ного раствора иодида калия и 3—5 капель воды. Зона гидроксида висмута приобретает окраску от черной до оранжевой.

В другую колонку вносят 5—6 капель исследуемого раствора (контрольная задача) и все операции по разделению и обнаружению ионов повторяют, как описано выше. Далее устанавливают порядок расположения зон осадков и качественный состав смеси исследуемого раствора. Порядок расположения зон в колонке устанавливают также расчетным путем, используя величину ПР. Результаты работы оформляют в виде таблицы.

Разделяемые ионы	Окраска зон хроматограммы	Выводы

Работа 18. Разделение и обнаружение галогенидов

Методом осадочной хроматографии на колонке сравнительно легко и надежно галогениды могут быть обнаружены в растворе, содержащем их смесь. Обнаружение основано на различной растворимости галогенидов серебра.

Реактивы и оборудование

Оксид алюминия, безводный, с размером частиц 0,05—0,1 мм
Нитрат серебра, сухая соль, х. ч.
Хлорид натрия, 0,01 М раствор
Бромид натрия, 0,01 М раствор
Иодид натрия, 0,01 М раствор
Хроматографические стеклянные колонки 100×4 мм — 2 шт.

Методика. Готовят смесь безводного оксида алюминия с нитратом серебра: в фарфоровую ступку помещают 0,2 г нитрата серебра, 36,0 г оксида алюминия и тщательно перемешивают пестиком. Полученной смесью заполняют колонки «сухим» способом, тщательно уплотняя их. Высота слоя должна быть 90—95 мм. Колонки закрепляют в штативе. В одну колонку вводят 0,2 мл раствора, содержащего смесь галогенидов, в другую — столько же исследуемого раствора. После впитывания растворов промывают колонки 4—5 мл дистиллированной воды и оставляют на солнечном свете, под действием которого происходит проявление хроматограмм. Верхняя зона, принадлежащая иодиду серебра, остается желтой, средняя — зона бромидов серебра — становится серо-голубой и нижняя — зона хлорида серебра — фиолетово-серой. Проверяют порядок расположения зон расчетным путем, используя величину ПР. Определяют

качественный состав исследуемого раствора и результаты оформляют в виде таблицы.

Разделяемые ионы	Окраска зон хроматограммы	Выводы

Работа 19. Количественное определение железа (III)

Определение железа основано на образовании труднорастворимого ферроцианида железа.

Реактивы и оборудование

Оксид алюминия
Гексацианоферрат (II) калия, 1 М раствор
Хлорид железа (III), раствор, содержащий 50 мг Fe (III) в 1 мл
Градуированная колонка 100×3 мм

Методика. Готовят смесь осадителя ферроцианида калия и носителя оксида алюминия в соотношении 1:100, помещают в фарфоровую ступку 9 г носителя и 0,9 мл 1 М раствора осадителя; смесь тщательно растирают. Перед заполнением в колонку с помощью стеклянной или металлической палочки помещают на дно тампон из ваты, затем заполняют ее смесью и производят утрямбовку легким постукиванием колонки о твердую поверхность до прекращения усадки (верхняя граница наполнителя должна быть ровной). Затем колонку закрывают комочком ваты.

Построение градуировочного графика. Построение градуировочного графика осуществимо, если внутренний диаметр хроматографических колонок одинаков.

В 5 мерных колб вместимостью по 25 мл вносят стандартный раствор хлорида железа (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл). Растворы доводят до метки водой. С помощью микробюретки по 0,5 мл полученных растворов вносят в хроматографические колонки (носик микробюретки должен быть вставлен в колонку почти до поверхности наполнителя). Через 7—10 мин измеряют высоту полученных зон h и строят график в координатах h — содержание железа (III), мг/мл.

Исследуемый раствор железа (III) помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят его объем до метки водой. 0,5 мл полученного раствора вносят в хроматографическую колонку и через 7—10 мин измеряют высоту полученной зоны. По градуировочному графику находят количество железа.

Работа 20. Количественное определение никеля

Метод основан на получении труднорастворимого диметилглиоксимата никеля.

Реактивы и оборудование

Нитрат или сульфат никеля, раствор, содержащий 50 мг никеля на 1 мл
Карбонат кальция
Диметилглиоксим
Градуированная колонка 100×3 мм

Методика. Готовят смесь осадителя (диметилглиоксим) и носителя (карбонат кальция) в соотношении 1:200 (0,06 г диметилглиоксима и 12 г CaCO₃). Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке. С помощью металлической палочки помещают на дно колонки тампон из ваты, затем заполняют колонку смесью носителя и осадителя. После того как она полностью внесена в колонку, производят утрямбовку смеси легким постукиванием колонок о твердую поверхность до прекращения усадки, верхняя граница наполнителя должна быть ровной. Наконец, закрывают колонку небольшим комком ваты.

В 5 мерных колб вместимостью 25 мл вносят стандартный раствор соли никеля (0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5 мл) и доводят объем до метки водой. Затем по 0,5 мл полученных растворов вносят в хроматографические колонки, через 30 мин измеряют высоту зон (h) и строят градуировочный график, как описано в работе 19. Исследуемый раствор готовят в тех же условиях, что и стандартные, получают хроматограмму и, измерив h , находят концентрацию никеля по градуировочному графику.

3. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

3.1. КОЛОНОЧНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 21. Определение эффективности хроматографической колонки

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), является мерой эффективности колонки. При постоянном режиме хроматографического процесса, постоянном размере зерна носителя, одинаковых способе заполнения колонок, скорости пропускания подвижной фазы, температуре и т. д. величина ВЭТТ должна быть постоянной. Изменяя хотя бы один из перечисленных параметров, например состав подвижной фазы, можно изменить высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H), и оценить число теоретических тарелок (N) для данной колонки.

На примере хроматографического поведения хлорида цинка в зависимости от концентрации подвижной фазы (соляная кислота) можно проследить за изменением значения ВЭТТ и числа теоретических тарелок для данной колонки.

Расчет числа теоретических тарелок (N) и значения ВЭТТ (H) можно произвести по формулам:

$$N = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2 \text{ и } H = \frac{L}{N},$$

где x — время пребывания вещества в колонке; y — ширина пика.

Триоктиламин (ТОА), 0,1 М раствор в толуоле
Фторопласт-4, термообработанный порошок
Соляная или бромистоводородная кислота
Хлорид цинка или индия, стандартный раствор, содержащий 500 мкг металла в 1 мл
Полярограф ППТ-1
Хроматографическая колонка 120×3 мм

Методика. Готовят хроматографическую колонку следующим образом. Порошок фторопласта-4 (1 г) смешивают с 0,5 мл 0,1 М раствора триоктиламина в толуоле и с небольшой порцией подвижной фазы (~5—10 мл), т. е. соляной или бромистоводородной кислоты (по указанию преподавателя). Полученную суспензию вносят в закрепленную в штативе колонку небольшими порциями, чтобы заполнение было равномерным и слой сорбента не содержал пузырьков воздуха. Очень важно правильно заполнять колонку. После заполнения колонку промывают 0,1 М раствором соляной кислоты (2—5 мл) и вводят 1—2 мл стандартного раствора хлорида цинка или индия. Затем снова через колонку пропускают 0,1 М раствор соляной кислоты со скоростью 0,5—1 мл/мин. Собирают эфлюент порциями по 1 мл в мерные пробирки. Собирают до тех пор, пока в последних двух порциях не будет полностью отсутствовать распределяемый элемент. Количественное определение элемента в эфлюенте проводят полярографическим методом. Для этого каждую порцию эфлюента количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят до метки 5 М соляной кислотой и полярографируют в интервале от —0,4 В до —1,0 В при чувствительности 10. Предварительно через раствор пропускают азот для удаления кислорода. Полученные данные наносят на градуировочный график. Для его построения в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0,5, 1, 2 и 2,5 мл стандартного раствора определяемого элемента и разбавляют до метки 5 М соляной кислотой. Через 10 мин растворы полярографируют. Измеряют высоты полярографических волн и строят градуировочный график в координатах: высота волны — концентрация определяемого элемента. Используя градуировочный график, определяют содержание элемента в эфлюенте в микрограммах на миллилитр. По этим данным строят хроматограмму цинка в координатах: содержание металла в эфлюенте (мкг) — объем пропущенного элемента (мл) и рассчитывают число теоретических тарелок (N) по хроматограмме цинка (рис. 63). Зная длину слоя носителя (L) в см, рассчитывают величину ВЭТТ.

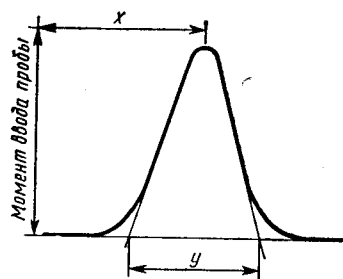


Рис. 63. Расчет числа теоретических тарелок $N=16(x/y)^2$

рассчитывают число теоретических тарелок (N) по хроматограмме цинка (рис. 63). Зная длину слоя носителя (L) в см, рассчитывают величину ВЭТТ.

Далее меняют состав подвижной фазы, например, берут 0,6 М раствор соляной кислоты, колонку промывают этим раствором (3—5 мл), вводят в нее 1 мл стандартного раствора хлорида цинка и все операции повторяют, как описано выше. По полученным данным находят величины H и N уже для этой подвижной фазы. Затем снова меняют состав подвижной фазы (0,8 М раствор соляной кислоты) и опять рассчитывают величины H и N . Полученные данные сводят в таблицу.

№ опыта	Состав подвижной фазы	Содержание металла в порциях эфлюента, мкг/мл	x	y	N	H
1	0,1 HCl	1) 2) 3) и т. д.				
2	0,6 М HCl	1) 2) 3) и т. д.				
3	0,8 М HCl	1) 2) 3) и т. д.				

По данным таблицы строят график зависимости ВЭТТ от концентрации соляной кислоты и находят оптимальную область кислотности подвижной фазы, для которой наблюдается наибольшая эффективность колонки (наименьшая ВЭТТ).

По указанию преподавателя эффективность хроматографической колонки можно изучить и на примере распределения индия. Подвижной фазой может быть бромистоводородная кислота.

Работа 22. Определение коэффициентов распределения элементов

Коэффициенты распределения (D) можно рассчитать по положению концентрационного максимума на кривых элюирования, используя уравнение, связывающее параметры статической и динамической экстракции:

$$V_{\text{макс}} = V_{\text{св}} \left(1 + D \frac{V_s}{V_m} \right),$$

где $V_{\text{макс}}$ — объем элюата, соответствующий максимуму на кривой элюирования; V_s и V_m — объем неподвижной и подвижной фаз соответственно; $V_{\text{св}}$ — свободный объем колонки.

Если принять, что $V_{\text{св}} = V_m$, то

$$D = \frac{V_{\text{макс}} - V_{\text{св}}}{V_s}.$$

Справедливость этого уравнения подтверждена в большом числе работ, однако следует помнить, что формула дает точный резуль-

тат только для кривых, форма которых соответствует или близка к кривым нормального распределения.

Для четкого разделения двух компонентов необходимо соблюдение условия

$$V_{\text{макс А}} + \frac{\Delta w_{\text{А}}}{2} < V_{\text{макс В}} - \frac{\Delta w_{\text{В}}}{2},$$

где $V_{\text{макс А}}$ и $V_{\text{макс В}}$ — объем элюента, прошедшего через колонку до максимума выходной кривой веществ А и В; $\Delta w_{\text{А}}$ и $\Delta w_{\text{В}}$ — ширина пика выходной кривой элюирования веществ А и В. В качестве неподвижной фазы можно использовать трибутилфосфат. Из литературных данных известно, что 1 г фторопласта-4 (носитель) удерживает 0,390 мл трибутилфосфата (V_s). Раствор сульфата меди, заполняющий в колонке промежутки между зернами носителя, представляет собой объем подвижной фазы или свободный объем колонки ($V_{\text{св}}$). При правильном заполнении колонки величина $V_{\text{св}}$ является постоянной для данной колонки. Свободный объем колонки определяют с помощью 1 М водного раствора сульфата меди, который не поглощается неподвижной фазой колонки. Появление его на выходе из колонки фиксируется. Для указанных в работе колонок с термообработанным порошком фторопласта $V_{\text{св}} \cong 0,50$ мл.

Реактивы и оборудование

Хлорид железа (III), раствор, содержащий 200 мг Fe (III) в 1 мл

Хлорид цинка, раствор, содержащий 200 мг цинка в 1 мл

Хлорид кадмия, раствор, содержащий 200 мг кадмия в 1 мл

Хлорид меди, раствор, содержащий 200 мг меди в 1 мл

Соляная кислота, 3 М раствор

Трибутилфосфат

Фторопласт-4, термообработанный порошок

ЭДТА, 0,01 М раствор

Аммиачный буферный раствор

Эриохром черный Т

ФЭК-56-2

Хроматографическая колонка 100×3 мм

Методика. Закрепляют колонку в штативе и заполняют ее суспензионным методом. Затем вводят в колонку 2 мл раствора 3 М соляной кислоты, содержащего по 100 мг каждого элемента: железа (III), цинка, кадмия и меди. Колонку промывают раствором 3 М HCl. Кислоту пропускают со скоростью 0,5 мл/мин, собирают порции эфлюента по 10 мл. В каждой порции определяют содержание элементов: железо (III) с сульфосалициловой кислотой фотометрическим методом, цинк и кадмий комплексометрически, а медь иодиметрически. Методики определения элементов см. в работах 4 и 7. По полученным данным строят хроматограмму в координатах: содержание элемента в эфлюенте (мг/мл) — объем пропущенной подвижной фазы (мл). По хроматограмме находят $V_{\text{макс}}$ для каждого элемента и коэффициент распределения D .

Зная коэффициенты распределения для каждого элемента, находят фактор разделения α . Полученные данные оформляют в виде таблицы.

Ион	$V_{\text{макс}}$	V_s	V_m	$V_{\text{св}}$	D	$\alpha = D_1/D_2$

Исходя из значения α , находят условия разделения пары элементов: железо (III) — цинк, железо (III) — кадмий, железо (III) — медь (II).

Работа 23. Определение емкости колонки

Для экстракционно-хроматографических систем емкость колонки (Q) характеризуется массой (мг) удерживаемого элемента на единицу массы обработанного неподвижной фазой носителя (г). Очевидно, емкость колонки с обращенной фазой пропорциональна массе экстрагента, нанесенного на носитель. Максимальная емкость определяется массой экстрагента, которая может еще сорбироваться носителем и не смывается при элюировании. Масса экстрагента, которую можно нанести на носитель, в свою очередь, определяется природой материала носителя, а также составом подвижной фазы. При изготовлении колонки обычно стремятся получить высокую разрешающую способность. При этом следует учитывать, что значение ВЭТТ повышается, если на носитель наносят большие количества экстрагента, так как увеличивается толщина слоя. Поэтому в каждом отдельном случае нужно тщательно подбирать необходимую массу экстрагента. Если экстрагент хорошо удерживается носителем даже после пропускания больших объемов подвижной фазы, то хроматографическая колонка может быть использована многократно.

Реактивы и оборудование

Хлорид железа (III), раствор, содержащий 0,1; 0,3 и 30 мг Fe (III) в 1 мл

Соляная кислота, 1, 3 и 5 М растворы

Трибутилфосфат (ТБФ)

Фторопласт-4, термообработанный порошок

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор

Аммиак, 10%-ный водный раствор

Хроматографическая колонка 120×3 мм

ФЭК-56

Методика. Заполнение колонки проводят следующим образом. Порошок фторопласта-4 (1 г) помещают в сухой стаканчик, смачивают его примерно 0,4 г ТБФ, т. е. таким количеством экстрагента, который удерживается носителем. Смесь тщательно растирают для лучшего распределения экстрагента по поверхности носителя. В стаканчик наливают 5—10 мл подвижной фазы (соляная кислота 1 М раствор), все перемешивают и суспензию переносят порциями в колонку. Затем через колонку пропускают стандартный раствор хлорида железа, содержащий 0,3 мг Fe(III) в 1 мл, до насыщения органической фазы, т. е. до тех пор, пока концентрация выходя-

щего из колонки раствора не станет равной концентрации исходного. Выходящий из колонки раствор собирают порциями по 1 мл в калиброванные пробирки. В каждой порции определяют содержание железа с сульфосалициловой кислотой на ФЭК-56 с синим светофильтром. Предварительно строят градуировочный график со стандартным раствором железа, содержащим 0,1 мг Fe(III) в 1 мл. Методика фотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой приведена в работе 7.

На основании полученных данных вычисляют количество железа, перешедшее в органическую фазу колонки, и находят полную емкость колонки в мг/г носителя. Емкость колонки зависит от состава подвижной фазы; различные ее значения можно найти для 2; 3 и 5М растворов соляной кислоты. По полученным данным строят графики зависимости емкости колонки Q от концентрации соляной кислоты и таким образом выбирают наиболее оптимальные условия распределения железа (III) в органическую фазу колонки.

Работа 24. Отделение следов галлия от больших количеств цинка

Для быстрого отделения следовых количеств галлия от макроколичеств цинка используют метод колоночной распределительной хроматографии.

В качестве неподвижной фазы (экстрагента) используют трибутилфосфат (ТБФ), в качестве подвижной фазы — 3 М соляную кислоту, насыщенную ТБФ.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 3 М раствор
Хлорид цинка, раствор, содержащий 500 мг цинка в 1 мл
Хлорид галлия, раствор, содержащий 10 мкг галлия в 1 мл
Трибутилфосфат
Фторопласт-4, термообработанный порошок
ЭДТА, 0,01 М раствор
Аммиачный буферный раствор
Эриохром черный Т
1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,025%-ный водный раствор
Аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 5,8 (в 5 л дистиллированной воды растворяют 370 мл 25%-ного раствора аммиака и 290 мл концентрированной х. ч. уксусной кислоты)
ФЭК-56-2
Хроматографическая колонка 100×3 мм

Методика. Хроматографическую колонку заполняют порошком фторопласта (0,6 г) в виде взвеси с 0,5 мл ТБФ, слабо спрессовывая стеклянной палочкой после прибавления каждой порции. Избыток ТБФ удаляют пропусканием через колонку водного раствора 3 М соляной кислоты (около 20 мл), насыщенного органическим растворителем (ТБФ). Таким образом, на фторопласте остается слой органической фазы, который и служит затем экстрагентом.

Через заполненную колонку пропускают исследуемый раствор в подвижной фазе, содержащий галлия 50 мкг и цинка 1 г, со ско-

ростью 0,6 мл/мин. При дальнейшем промывании колонки 3 М HCl галлий полностью задерживается органической фазой, а цинк количественно элюируется с колонки. Собирают эфлюент в мерные колбы вместимостью 25 мл и в каждой определяют содержание цинка комплексонометрическим методом.

Затем галлий элюируется с колонки 0,1 М соляной кислотой в мерную колбу вместимостью 25 мл. Концентрацию галлия определяют фотометрическим методом с реактивом ПАР. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 1,25 мл 0,025%-ного раствора реактива (ПАР), добавляют аликвотную часть (10 мл) исследуемого раствора галлия и доводят раствор до метки аммиачно-ацетатным буферным раствором, хорошо перемешивают. Определяют оптическую плотность раствора на ФЭК-56 с зеленым светофильтром (λ 630 нм), размер кювет 20 мм.

Предварительно строят градуировочный график для эталонного ряда с содержанием галлия в 25 мл (мкг): 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0; 18,0; 20,0.

Находят оптическую плотность для всех растворов и определяют содержание галлия в исследуемом растворе.

Работа 25. Определение микроколичеств индия в свинце особой чистоты

При производстве полупроводниковых материалов к чистоте металлов (олова, индия, свинца, кадмия и др.) предъявляются высокие требования. В частности, возникает проблема определения примеси индия в металлическом свинце. Для успешного проведения анализа необходимо предварительное отделение основного количества свинца. Эта задача может быть решена методом экстракционной хроматографии.

Для концентрирования индия и отделения его от основы свинца эффективным является использование системы триоктиламин (неподвижная фаза) — 0,1 М HCl — 6,5 М LiCl (подвижная фаза), в которой наблюдается существенное различие коэффициентов распределения индия и свинца (фактор разделения $\alpha = 180$): индий количественно удерживается на хроматографической колонке, а свинец элюируется 10—15 мл 6,5 М LiCl в 0,1 М HCl.

В качестве носителя неподвижной фазы используется порошок фторопласта-4.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, о. ч., конц.
Азотная кислота, о. ч., конц.
Хлорид лития, х. ч., 6,5 М раствор в 0,1 М растворе соляной кислоты, насыщенный триоктиламином
Триоктиламин. (ТОА)
Стандартные растворы индия, содержащие 100 мкг в 1 мл и 10 мкг в 1 мл
Фторопласт-4, термообработанный порошок
Хроматографические колонки 120×5 мм
Полярограф ППТ-1

Методика. Для приготовления хроматографической колонки порошок фторопласта-4 (1 г) смешивают с ТОА (0,5 мл) и добавляют к этой смеси ~ 10 мл 6,5 М раствор хлорида лития в 0,1 М растворе соляной кислоты. Полученную суспензию вносят в колонку, слабо спрессовывая стеклянной палочкой после прибавления каждой порции суспензии.

Навеску свинца о. ч. 2,5 г растворяют в азотной кислоте (1:1). Раствор выпаривают досуха и трижды обрабатывают 8—10 мл концентрированной HCl для удаления HNO₃. Сухой остаток растворяют в 100 мл 6,5 М раствора LiCl в 0,1 М HCl. Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр с синей лентой, фильтр трижды промывают 3 мл раствора LiCl. Полученный раствор пропускают через подготовленную колонку со скоростью 0,5 мл/мин. После пропускания анализируемого раствора колонку промывают с той же скоростью 15 мл 6,5 М раствора LiCl в 0,1 М HCl для полного элюирования свинца.

Индий реэкстрагируют из органической фазы колонки 10—15 мл 0,01 М HCl, собирая эффлюент в мерную пробирку вместимостью 15 мл.

Для полярографического определения индия 5 мл эффлюента переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки 5 М раствором соляной кислоты. Промывают ячейку полярографа подготовленным раствором, заливают раствор в ячейку и полярографируют от —0,4 до —1,0 при чувствительности 10. Определение содержания индия проводят по методу добавок, для чего к одной порции (5 мл) эффлюента добавляют 5, а к другой 10 мкг стандартного раствора индия, затем обе порции разбавляют 5 М HCl до 25 мл и полярографируют.

При расчете концентрации индия (C_x) используют формулу

$$C_x = \frac{hV_{ст}C_{ст}}{hV_{ст} + (h_1 - h)V},$$

где h — высота пика полярограммы (мм) для раствора без добавки; h_1 — высота пика полярограммы (мм) для раствора с добавкой; V — объем (мл) аликвотной части раствора определяемого вещества (без добавки); $V_{ст}$ — объем (мл) стандартного раствора определяемого вещества (объем добавки); $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора определяемого вещества (мг/мл). С учетом разбавления в процессе приготовления растворов и массы навески рассчитывают процентное содержание примеси индия в металлическом свинце.

Работа 26. Концентрирование микропримесей железа из металлической меди, ее солей, из бронз и латуней

Для концентрирования микропримесей железа из металлической меди, ее солей и сплавов методом экстракционной хроматографии эффективным является использование системы трибутилфосфат (ТБФ)—4М соляная кислота, в которой железо (III) количественно

извлекается органической фазой, а медь (II) полностью элюируется сравнительно небольшим объемом 4 М HCl, что связано с природой образуемых элементами анионных хлоридных комплексов $FeCl_4^-$ и $CuCl_4^{2-}$.

2-зарядный анион $CuCl_4^{2-}$ практически не экстрагируется ТБФ независимо от концентрации HCl в водной фазе, в то время как $FeCl_4^-$, начиная с 4 М концентрации HCl (в области доминирующего существования отрицательно заряженного комплекса), количественно переходит в органическую фазу.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, о. ч., конц., 4 М раствор, насыщенный ТБФ
Азотная кислота, о. ч., конц.
Фторопласт-4, термообработанный порошок
Трибутилфосфат (ТБФ)
Аммиак, 10%-ный раствор
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор
1,10-фенантролин, 0,25%-ный раствор в 0,1 М HCl
Цитрат натрия, 10%-ный раствор
Аскорбиновая кислота, 5%-ный раствор
Стандартные растворы железа (III), содержащие 0,1 мг и 10 мкг Fe (III) в 1 мл
ФЭК-56
Кварцевые колонки 100×6 мм

Методика. Порошок фторопласта-4 (1 г) смачивают ТБФ (0,4 мл) и в виде суспензии в 4 М HCl вводят в колонку, слабо спрессовывая стеклянной палочкой после прибавления каждой порции.

Навеску металлической меди или ее сплава (0,1—1 г) в кварцевом стакане растворяют при нагревании в азотной кислоте. Раствор трижды выпаривают досуха, добавляя по 8—10 мл конц. HCl для удаления HNO₃. Сухой остаток растворяют в 5 мл 4 М HCl и полученный раствор количественно переносят в заранее подготовленную хроматографическую колонку, пропуская его со скоростью 0,6—0,8 мл/мин.

Для концентрирования микропримесей железа из солей меди навеску соли растворяют в минимально возможном объеме 4 М HCl и вводят раствор в колонку.

После пропускания анализируемого раствора колонку промывают с той же скоростью 30 мл 4 М HCl для полного извлечения меди, собирая раствор в колбу.

Железо (III) реэкстрагируют из органической фазы колонки 5—20 мл 0,1 М HCl, собирая эффлюент в мерную колбу вместимостью 50 мл. Параллельно с основным ведут холостой опыт, используя все указанные реактивы.

Определение железа в эффлюенте проводят фотометрическим методом: а) при содержании железа в объекте более 0,1% по реакции с сульфосалициловой кислотой и градуировочному графику (см. работу 7) в интервале концентраций 0,1—0,3 мг;

б) при содержании железа менее 0,1% по реакции с 1,10-фенантролином.

Фотометрический метод определения железа по реакции с 1,10-фенантролином. К слабокислому анализируемому раствору железа добавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и раствор цитрата натрия до pH 3—4 (по индикаторной бумаге). Вводят 5 мл раствора 1,10-фенантролина, разбавляют раствор водой до 50 мл, перемешивают и через 10 мин измеряют светопоглощение окрашенного раствора на ФЭК-56 с зеленым светофильтром ($\lambda=620$ нм) в кюветах с $l=50$ мм, используя воду в качестве раствора сравнения.

Градуировочный график строят по стандартным растворам, содержащим от 10 до 50 мкг железа (III) в 50 мл.

После определения железа (III) в эффлюенте рассчитывают процентное содержание его в анализируемой навеске образца. Концентрирование и определение микроколичеств железа (III) проводят не менее трех раз, результаты обрабатывают методом математической статистики.

Работа 27. Концентрирование и определение следов железа в алюминии высокой чистоты

Для концентрирования следов железа и отделения его от алюминия методом колоночной распределительной хроматографии используют в качестве носителя органической фазы порошок фторопласта-4, неподвижной фазой является трибутилфосфат (ТБФ), подвижной фазой—6 М соляная кислота, насыщенная ТБФ.

Реактивы и оборудование

Алюминий металлический
Соляная кислота, о. ч., конц.
Трибутилфосфат
Фторопласт-4 (порошок) термообработанный
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор
Стандартный раствор железа (III), содержащий 10 мкг железа в 1 мл ФЭК-56
Колонка 150×5 мм

Методика. Хроматографическую колонку заполняют порошком фторопласта (0,6 г) в виде взвеси в ТБФ (0,3 мл, см. работу 23).

Навеску металлического алюминия (5—10 г) в кварцевых стаканах растворяют в 5 М соляной кислоте. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и концентрацию кислоты доводят до 6—7 М. Затем раствор пропускают через колонку со скоростью 0,6—0,8 мл/мин. Эффлюент собирают в мерную колбу вместимостью 200 мл. После пропускания основного раствора колонку промывают еще 50 мл 7 М соляной кислоты для полного извлечения следов алюминия, собирая раствор в ту же колбу. Концентрацию алюминия можно не определять.

Железо (III) количественно элюируют 0,1 М HCl в две мерные колбы вместимостью 25 мл. В каждой из них определяют его концентрацию фотометрически с сульфосалициловой кислотой. Градуировочный график строят в интервале концентраций железа от 10 до 100 мкг/мл (см. работу 7).

Данная методика может быть использована для концентрирования следов железа и очистки от его примеси таких солей, как $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ и др., а также для очистки соляной кислоты.

После определения железа (III) в эффлюенте находят его содержание в навеске металлического алюминия. Результаты выражают в процентах. Концентрирование и определение железа проводят не менее трех раз, результаты обрабатывают методом математической статистики.

3.2. БУМАЖНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 28. Определение разделительной способности хроматографической бумаги

Как известно, бумагу, применяемую в хроматографии, характеризуют: масса 1 м² бумажного листа в граммах, толщина листа в миллиметрах, скорость движения растворителя в единицу времени (см/ч).

Реактивы и оборудование

Сульфаты кобальта (II), никеля (II), меди (II), растворы, содержащие 2 мг соответствующего металла в 1 мл

Ацетон
Соляная кислота, конц.
Аммиак, 25%-ный водный раствор
Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор
Гексацианоферрат-(II) калия, 1%-ный раствор
Роданид аммония, 10%-ный раствор
Образцы хроматографической бумаги
Разделительная камера

Методика. Масса бумаги. Вырезают квадраты разных образцов бумаги размером 10×10 см и взвешивают на аналитических весах. Рассчитывают массу 1 м² в граммах для каждого образца бумаги.

Толщина бумаги. При помощи микрометра определяют толщину этих же образцов бумаги. Для этого измеряют толщину каждого образца в нескольких местах и берут среднее значение толщины в миллиметрах.

Скорость движения воды и растворителя. Вырезают по две полоски каждого образца бумаги шириной 2,5—3 см, длиной 20 см и помещают в разделительную камеру. Камера представляет собой цилиндр с притертой крышкой, на дно которого налита смесь, состоящая из 87% ацетона, 5% ди-

стиллированной воды и 8% концентрированной соляной кислоты пл. 1,19. Нижние концы полосок бумаги должны только касаться растворителя. Через 40—50 мин вынимают полоски бумаги из камеры и измеряют путь, пройденный растворителем. Определяют скорость подъема растворителя в см/ч.

Можно аналогичным образом определить скорость движения растворителей в направлении, перпендикулярном первому. Рассчитывают скорость движения растворителя в этом направлении. Сравнивая скорости движения растворителя в двух направлениях, определяют, на сколько процентов скорость движения растворителя вдоль волокон бумаги больше, чем в поперечном направлении.

Разделительная способность бумаги. Для определения разделительной способности разных образцов бумаги готовят смесь стандартных растворов двух или трех солей, например сульфатов кобальта, меди (II) и никеля. В 1 мл содержится 2 мг каждого металла. Затем вырезают полоски бумаги шириной 2—3 см и длиной 15—20 см. Каплю исследуемого стандартного раствора наносят на полоску бумаги на 2,5 см выше ее края — так, чтобы она не растекалась, затем высушивают на воздухе. Помещают полоску бумаги в разделительную камеру для получения восходящей хроматограммы. На дно камеры наливают ту же смесь растворителей, которая употреблялась при определении скорости движения растворителя. Через 40—50 мин вынимают полоску бумаги, сушат и проявляют. Определяют значение R_f ионов для различных образцов бумаги, сравнивают их с табличными данными (см. Приложение I) и делают заключение о разделительной способности изученных образцов бумаги. Полученные данные сводят в таблицу.

Номер образца бумаги	Масса бумаги, г	Толщина бумаги, мм	Скорость движения растворителя, см/ч	Элемент	R_f

Работа 29. Идентификация некоторых элементов

Хроматография на бумаге является простым и эффективным средством обнаружения ионов в многокомпонентных смесях. Зная R_f для определенной системы растворителей и характерную окраску пятен, можно идентифицировать исследуемые вещества. Идентификацию элементов можно осуществлять с помощью хроматографирования стандартного раствора-«свидетеля» и исследуемого раствора на одинаковых полосках бумаги в одной и той же смеси растворителей. Важно, чтобы раствор-«свидетель» содержал все ионы, содержащиеся в исследуемом растворе.

Для подвижного растворителя HCl — ацетон (8% конц. HCl, 5% воды, 8% ацетона) значения R_f приведены в табл. 16.

Таблица 16. Значения R_f для некоторых элементов

Элемент	R_f	Элемент	R_f	Элемент	R_f
Cr (III)	0,02	Co	0,54	Cd	1,0
Ni	0,13	Pb	0,70	Bi	1,0
Al	0,15	Cu	0,77	Fe (III)	1,0
Mn (II)	0,25	Zn	0,94		

Разделение двух катионов практически возможно, если $R_{f(1)} - R_{f(2)} \geq 0,01$.

Эффективность бумажной хроматографии зависит также от избирательности и чувствительности реагентов, используемых для проявления компонентов. Обычно используют реагенты, образующие с определяемыми ионами окрашенные или флуоресцирующие соединения (табл. 17).

Таблица 17. Реагенты для обнаружения элементов на хроматограмме

Элемент	Реагенты	Цвет зоны
Al	Ализарин, пары аммиака	Розовый
Ni	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Mn (II)	2 М NaOH, бензидин	Синий
Co	Роданид калия, насыщенный раствор, твердая соль	Синий
Cu (II)	Гексацианоферрат-(II) калия	Буро-красный
Pb	Иодид калия	Желтый
Zn	Дитизон в CCl_4	Красный
Cd	Сульфид натрия	Желтый
Fe (III)	Гексацианоферрат-(II) калия	Синий
Bi	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	Оранжевый
Cr (III)	2 М NaOH, 30% H_2O_2 , бензидин	Синий

На основании значений R_f и характерной окраски пятен можно определить элементы, присутствующие в одной из следующих комбинаций:

1. Ni, Co, Cu, Cd
2. Ni, Mn(II), Pb, Zn
3. Cr(III), Ni, Co, Zn
4. Al, Mn(II), Pb, Bi
5. Mn(II), Co, Cu, Cd
6. Ni, Co, Pb, Zn
7. Al, Mn(II), Co, Bi
8. Cr(III), Al, Cu, Bi

Ацетон

Соляная кислота, пл. 1,19

Стандартные растворы хлоридов никеля, кобальта, марганца (II), меди (II), цинка, кадмия, железа (III), хрома (III), алюминия, содержащие 2 мг металла в 1 мл

Стандартные растворы нитратов висмута (III) и свинца (II), содержащие 2 мг металла в 1 мл

Бумага хроматографическая

Разделительные камеры — 2 шт.

Реагенты для обнаружения катионов (см. табл. 17)

Методика. Разделение катионов методом бумажной хроматографии проводят в закрытых камерах, чтобы избежать испарения растворителя с полоски бумаги.

Растворитель (HCl — ацетон) должен быть внесен в камеру для хроматографирования заранее, чтобы атмосфера в ней была насыщена парами растворителя. Затем готовят раствор-«свидетель». Для этого в пробирку вносят по одной капле стандартных растворов хлоридов соответствующих катионов. Катионы свинца и висмута используют в виде нитратов. Раствор может быть с осадком.

На расстоянии 2 см от края бумажной полосы карандашом проводят стартовую линию. В центр этой линии из капилляра наносят каплю раствора-«свидетеля». При этом следует слегка прикоснуться капилляром к бумаге, т. е. нанести раствор так, чтобы капля не расплывалась. Диаметр пятна обычно составляет 2—3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают над песчаной баней. Эту операцию повторяют 2—3 раза.

Затем полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей раствора-«свидетеля» опускают в камеру, так чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно остается выше растворителя! Бумажная полоса не должна касаться стенок цилиндра. На другую полосу бумаги такого же размера наносят исследуемый раствор и помещают ее в тот же цилиндр или в другой, но с тем же растворителем.

Время хроматографирования составляет обычно 1,5—2 ч. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого обе бумажные полосы вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают над песчаной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя для хроматограммы раствора-«свидетеля» ($L_{ст}$) и исследуемого раствора (L). Затем, зная состав катионов раствора-«свидетеля», значения $L_{ст}$ и R_f катиона (см. табл. 16), вычисляют $l_{ст}$ — высоту подъема зоны каждого катиона из заданной комбинации (1—8). Тот же расчет l_x проделывают на полосе бумаги с исследуемым раствором.

Большинство катионов образует невидимые зоны, поэтому хроматограмму проявляют действием определенных органических или неорганических реагентов проявителей (см. табл. 17).

Для обнаружения катиона капилляром с реагентом прикаса-

ются только к участку хроматограммы, соответствующему рассчитанному значению l , т. е. на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает наличие катиона в исследуемом растворе.

Сопоставляя величины $l_{ст}$ и l_x , делают заключение о присутствии в исследуемом растворе катионов. Результаты анализа оформляют в виде таблицы.

Номер комбинации катионов	$L_{ст}$, см	L , см	Проявитель и цвет зоны	R_f	$l_{ст}$, см	l_x , см	Ион

Ниже приведены реакции обнаружения некоторых катионов и их идентификации.

Марганец. Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2 М NaOH. Образующийся $Mn(OH)_2$ быстро окисляется кислородом воздуха или H_2O_2 до $MnO(OH)_2$; затем действуют 1 каплей бензидина; $MnO(OH)_2$ окисляет его, пятно синее.

Кобальт. При выполнении реакций на кобальт следует учитывать, что комплекс $[Co(NCS)_4]^{2-}$ неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток роданида. Для проявления зоны катиона кобальта на определенный участок полосы бумаги наносят 1 каплю насыщенного раствора роданида аммония, несколько кристаллов твердой соли и одну каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

Хром. Окисляют хром (III) в хром (IV). Для этого готовят в пробирке окислительную смесь: к одной капле 2 М NaOH прибавляют 1 каплю 3%-ного пероксида водорода. Одну каплю смеси наносят на участок хроматограммы, соответствующий размещению зоны хрома; прибавляют 1 каплю бензидина, пятно синее.

Работа 30. Разделение некоторых катионов и определение R_f

Реактивы и оборудование

Сульфаты железа (III), кобальта, меди (II), никеля, кадмия и висмута, растворы, содержащие 2 мг соответствующего металла в 1 мл

Растворители:

а) смесь 87% ацетона, 5% воды и 8% HCl, конц.,

б) смесь 90 мл этанола, 90 мл изопропанола и 20 мл 5 М HCl

Проявители:

аммиак, 25%-ный водный раствор

диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор

гексацианоферрат-(II) калия, 10%-ный раствор

роданид аммония, 10%-ный раствор

сульфит натрия, 10%-ный раствор

Хроматографическая бумага

Разделительная камера

Пульверизатор

Методика. В качестве разделительных камер для хроматографирования используют цилиндры высотой 20—30 см, закрытые герметично и насыщенные парами растворителя (24 ч). Из хроматографической бумаги вырезают полоску шириной 2 см и длиной 14—15 см. Каплю исследуемого раствора наносят на полоску бумаги на расстоянии 2,5 см от одного из краев (так, чтобы капля не растекалась), обводят ее карандашом и высушивают на воздухе. Опускают полоску бумаги в камеру с растворителем, но так, чтобы пятно с исследуемым веществом находилось над уровнем растворителя. Вверху камеры полоса бумаги подвешивается на специальном держателе. Камеру плотно закрывают крышкой и дают растворителю подняться по полосе бумаги вверх примерно на 10 см (40—50 мин). Затем полоску вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают в сушильном шкафу при температуре 110°С. После этого полоску опрыскивают раствором проявителя и снова высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие того или иного иона (табл. 18).

Таблица 18. Примеры разделения смесей, состоящих из двух ионов

Разделяемые пары ионов	Проявитель	Цвет зоны
	растворитель а)	
Co (II) Ni (II)	Диметилглиоксим, спиртовой раствор	Голубая Розовая
Fe (III) Cu (II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Синяя Буро-красная
Fe (III) Co (II)	NH ₄ NCS	Красная Голубая
	растворитель б)	
Fe (III)	NH ₄ NCS	Красная
Cu (II) Ni (II)	K ₄ [Fe(CN) ₆] Диметилглиоксим	Буро-красная Розовая
Cd (II) Bi (III) Fe (III)	Na ₂ S Na ₂ NH ₄ NCS	Желтая Черная Красная
Bi (III) Cd (II) Cu (II)	Na ₂ S Na ₂ S K ₄ [Fe(CN) ₆]	Черная Желтая Буро-красная

Место обнаружения пятна отмечают карандашом и рассчитывают R_f по формуле $R_f = l/L$, где l — длина пути, пройденного веществом, и L — путь, пройденный растворителем.

Выполняют контрольную работу, идентифицируя катионы по значению R_f и окраске зон.

Работа 31. Определение коэффициентов распределения некоторых элементов

Для определения коэффициентов распределения в бумажной хроматографии используют формулу

$$D = \frac{A_n}{A_p} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right),$$

где A_p и A_n — соответственно поперечное сечение бумаги, удерживающей подвижный и неподвижный растворители.

Отношение A_n/A_p можно найти экспериментально, если заметить его отношением массы подвижной фазы Q_p к массе неподвижной фазы Q_n для данного отрезка хроматографической бумаги.

Тогда

$$D = \frac{Q_p}{Q_n} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

Q_n находят экспериментально, зная массу полосы хроматографической бумаги до хроматографирования (P) и процентное содержание в ней влаги (a):

$$Q_n = \frac{Pa}{100}.$$

Величину Q_p можно найти, зная массу бумажной полосы (P_n) после хроматографирования:

$$Q_p = P_n - P.$$

Вначале определяют коэффициент R_f экспериментально. Для проведения эксперимента берут четыре полосы бумаги, взвешивают их, наносят на каждую каплю исследуемого раствора соответствующей соли. После подсушивания капли две полосы бумаги помещают в хроматографическую камеру для получения хроматограммы. Оставшиеся две полосы высушивают в сушильном шкафу для определения процента влажности при температуре около 100°С. После прохождения растворителя до конца бумажных полос их вынимают и быстро взвешивают в закрытом бюксе. Затем обе полосы бумаги подсушивают и проявляют соответствующим проявителем. По полученной хроматограмме рассчитывают значение R_f . Рассчитывают D для исследуемого иона по приве-

денной выше формуле. Экспериментальные данные сводят в таблицу.

Исследуемое вещество	A, г	Q, %	$\frac{Q_n}{Q_H}$	L, см	l, см	R _f	D

По указанию преподавателя коэффициенты распределения могут быть определены на различных образцах хроматографической бумаги, для разных катионов и систем растворителей.

Работа 32. Разделение и количественное определение микроколичеств кобальта и никеля

Разделение микроколичеств кобальта и никеля является одной из важных задач аналитической химии, ее можно решить с помощью метода распределительной хроматографии на бумаге.

Реактивы и оборудование

Стандартные растворы никеля, содержащие 2, 4, 6 и 8 мг в 1 мл
Стандартные растворы кобальта: 2, 4, 6 и 8 мг в 1 мл
Роданид аммония, твердая соль
Диметилглиоксим, 0,05%-ный раствор
Иод, 0,05 М спиртовой раствор
Гидроксид натрия, 1 М раствор
Хроматографическая бумага
Разделительная камера
ФЭК-56
Пультверизатор

Методика. Микропипеткой отбирают 0,005 мл исследуемого раствора и наносят на стартовую линию полосы хроматографической бумаги. Пятно высушивают. Затем получают хроматограмму, как описано в работе 30. Время хроматографирования 1,5—2 ч. Строят градуировочные графики для определения никеля и кобальта.

Градуировочный график для определения никеля. В мерные колбы на 25 мл вносят по 0,005 мл стандартных растворов никеля, 12 мл воды, 0,025 мл раствора иода, 0,025 мл раствора диметилглиоксима и 1,5 мл щелочи, воду до метки. Оптическую плотность (A) стандартных растворов никеля измеряют относительно воды на ФЭК-56, светофильтр № 5, кювета 1 см. Строят градуировочный график.

Градуировочный график для определения кобальта. В пробирки вместимостью 10 мл с делениями вносят по 0,005 мл стандартных растворов кобальта, 0,3 г сухого роданида аммония, 2 мл воды и ацетон до объема 5 мл. После перемешивания измеряют оптическую плотность относительно воды

на ФЭК-56, светофильтр № 9, кювета 1—3 см. Строят градуировочный график.

Обработка хроматограммы. После того как фронт растворителя пройдет не менее 10 см от линии старта, хроматограмму вынимают из цилиндра, подсушивают на воздухе и проявляют парами аммиака. Пятно никеля (на линии старта) и пятно кобальта (примерно на высоте 5 см от линии старта) обводят простым карандашом, затем вырезают ножницами, разрезают на мелкие полоски и их помещают в колбу вместимостью 25 мл для определения никеля и в пробирку на 10 мл для определения кобальта. В мерную колбу и в пробирку добавляют воду, энергично встряхивают для извлечения элементов из бумаги, далее проводят фотометрирование, как указано при построении градуировочных графиков для определения никеля и кобальта.

Содержание кобальта и никеля в исследуемом растворе определяют по градуировочному графику.

Работа 33. Разделение катионов методом электрохроматографии на бумаге

При наложении разности потенциалов на полоску бумаги, смоченную раствором того или иного комплексобразующего лиганда, ионы металлов (комплексные или простые) передвигаются по полосе бумаги с различными скоростями (часто в противоположных направлениях в зависимости от знака заряда иона). Скорость движения зон зависит от констант устойчивости комплексных соединений разделяемых ионов и от специфического сродства ионов к целлюлозе.

Реактивы и оборудование

Полосы бумаги (марки «Б») размером 33×1,5 см
Соляная кислота, 0,5 М раствор
Хлорид висмута, раствор, содержащий 1 мг висмута в 1 мл
Хлорид меди, раствор, содержащий 1 мг меди в 1 мл
Хлорид кадмия, раствор, содержащий 1 мг кадмия в 1 мл

Поперек полосы на ее середине проводят простым карандашом стартовую линию. На нее наносят небольшое пятно исследуемого раствора смеси солей висмута, меди и кадмия и подсушивают на воздухе или в сушильном шкафу. Осторожно смачивают полосу раствором соляной кислоты и опускают ее концы в два сосуда с раствором соляной кислоты, в которые погружены электроды. Электрофорез проводят при 110 В в течение 2 ч. После этого бумажную полосу высушивают и обрабатывают проявителем для обнаружения зон элементов (см. табл. 17).

Работа 34. Изучение эффективности хроматографического разделения

В качестве критерия степени разделения двух компонентов и более широко используются две величины: ВЭТТ и R_f . Эти величины в свою очередь связаны с коэффициентами распределения элементов (см. работу 31). Меняя систему растворителей или природу сорбента, можно найти наибольшую разницу в значениях R_f двух компонентов и выбрать параметры эффективного хроматографического разделения с учетом ВЭТТ. Чем меньше значения ВЭТТ, тем эффективнее будет разделение.

Реактивы и оборудование

Нитрат меди, 0,2 М раствор
Нитрат кадмия, 0,2 М раствор
Растворители:
смесь, состоящая из 18 мл *n*-бутанола, 12 мл ацетона и 0,6 мл концентрированной азотной кислоты
смесь, состоящая из 100 мл *n*-бутанола, 20 мл 1,5 М HCl и 0,5 мл ацетониллацетона
Соляная кислота, 1,5 М раствор
Азотная кислота, конц.
Силикагель марки КСК
Гипс
Сульфид аммония, 10%-ный раствор
Разделительные камеры
Пластины 20×20 см — 2 шт.
Готовые пластины для ТСХ силуфол: подложка — алюминиевая фольга, сорбент — широкопористый силикагель, связывающее вещество — крахмал
Пультверизатор для опрыскивания пластинок проявителем

Приготовление пластинки с закрепленным слоем сорбента. Берут вымытые и высушенные стеклянные пластинки. Сорбционную массу готовят из силикагеля марки КСК. В конической колбе на 100—150 мл смешивают 4 г силикагеля, 0,08 г гипса и 36 мл воды. Половину полученной массы наносят на поверхность пластинки при помощи прибора или без него. В последнем случае сорбционную массу выливают на стекло и разравнивают слой при помощи шпателя и встряхивания. После нанесения слоя сорбента пластинку оставляют на 20 мин на горизонтальной поверхности, затем активируют нагреванием в сушильном шкафу при 110°C в течение 30 мин. Таким же образом готовят и вторую пластинку.

Методика. На пластинках отмечают стартовые линии на расстоянии 1,5 см от края пластинок. На стартовую линию наносят три пробы (по 2 мкл), содержащие смесь меди и кадмия в равных отношениях (0,2 М раствор). Пробу наносят осторожным прикосновением калиброванного капилляра. Очень важно, чтобы капли не растекались и имели одинаковый диаметр — от 2 до 4 мм. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее

1 см. После этого дают каплям подсохнуть и пластинки помещают в камеры для хроматографирования. Разделительная камера представляет собой соответствующий размеру пластинки стеклянный сосуд любой формы (например, обычный стеклянный кристаллизатор) с плоским дном. Высота камеры примерно 25 см при размере пластинки 20×20 см. В нее наливают растворитель в таком количестве, чтобы поставленная вертикально пластинка с нанесенным веществом была погружена в него на 5 мм. Пластинку поддерживают в вертикальном положении при помощи подставки — стеклянной палочки. На задней стенке камеры прикрепляют смоченный растворителем листок фильтровальной бумаги, доходящий до дна сосуда, для лучшего насыщения камеры парами растворителя. Сверху камеру закрывают пришлифованной крышкой или стеклом.

В одну камеру наливают растворитель, состоящий из 18 мл *n*-бутанола, 12 мл ацетона и 0,6 мл азотной концентрированной кислоты. В другую камеру наливают растворитель, состоящий из 100 мл *n*-бутанола, 20 мл 1,5 М раствора соляной кислоты и 0,5 мл ацетониллацетона, который способствует лучшему формированию пятен. В обе камеры помещают по пластинке с идентично нанесенными каплями раствора меди и кадмия. Капли не должны быть погружены в растворитель! Камеры герметично закрывают. Подъем жидкости по слою сорбента не должен превышать 10 см — это расстояние соответствует оптимальным условиям хорошего разделения. После подъема жидкости на указанную высоту пластинки вынимают, отмечают линию фронта, сушат в вытяжном шкафу на воздухе. Опрыскивают обе пластинки 10%-ным раствором сульфида аммония. На хроматограмме появляются пятна: желтые — сульфид кадмия и черные — сульфид меди. Пластины подсушивают и простым карандашом обводят края пятен. По хроматограммам обеих пластинок, полученным для разных растворителей, определяют ВЭТТ: $H = L/N$, где L — расстояние, пройденное фронтом растворителя, N — число теоретических тарелок. N в ТСХ рассчитывают по формуле $N = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2$, где x — расстояние, пройденное элементом от

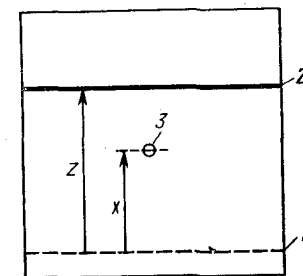


Рис. 64. Определение числа теоретических тарелок по хроматограмме в тонком слое:

1 — линия старта; 2 — фронт растворителя; 3 — пятно определяемого вещества; $R_f = x/L$

стартовой линии до линии образования пятна, y — диаметр пятна. Записывают по три значения H_{Cu} и H_{Cd} для разных растворителей. Затем рассчитывают все значения R_f для меди и кадмия, исходя из полученных хроматограмм, как показано на рис. 64.

На две пластинки с готовым слоем сорбента (силуфол) наносят те же растворы, содержащие смесь меди и кадмия, и все опе-

рации по разделению ионов повторяют, как описано выше. Каждую пластинку помещают в камеру с указанным растворителем. Полученные хроматограммы обрабатывают, как описано выше, и для них рассчитывают значения H_{Cu} , H_{Cd} и R_{fCu} и R_{fCd} . Полученные результаты обрабатывают методом математической статистики и сводят в таблицу.

Система растворителей	Вид подложки-пластинки	$H + \Delta H$		$R_f + \Delta R_f$		R_{fCu}/R_{fCd}
		Cu	Cd	Cu	Cd	

Работа 35. Разделение смеси некоторых катионов

Реактивы и оборудование

Ацетат меди, 0,1 М раствор
Нитрат свинца, 0,1 М раствор
Ацетат кадмия, 0,1 М раствор
Нитрат висмута, 0,1 М раствор
Нитрат ртути (II), 0,1 М раствор
n-Бутанол
Соляная кислота, 1,5 М раствор
Иодид калия, 20%-ный раствор
Ацетонилацетон
Аммиак, 25%-ный водный раствор
Силикагель марки КСК
Гипс

Проявители:

гексацианоферрат-(II) калия, 1%-ный раствор (1)
сульфид аммония, 10%-ный раствор (2)
8-оксихинолин, насыщенный спиртовой раствор, содержащий 2 г иодида калия в 100 мл (3)
Разделительная камера
Пульверизатор

Методика. Готовят пластинки с закрепленным слоем, как показано в работе 34. Отмечают стартовую линию на расстоянии 1,5 см от края пластинки. Пробу исследуемого раствора (2 мкл) наносят с помощью микрошприца или капилляра. Расстояние между отдельными каплями должно быть не менее 1 см. После этого ждут, пока капля подсохнет, и пластинку помещают в камеру для хроматографирования. Одновременно с исследуемой смесью на пластинку наносят пробы «свидетеля» — 2 мкл 0,1 М раствора Hg(II), Cd, Bi, Pb, Cu (для надежности идентификации компонентов).

Положение пятен на пластинке соответствует величине $R_f = R_{f \text{ исслед. в-ва}}/R_{f \text{ свид.}}$

В камеру для хроматографирования наливают смесь растворителей, состоящую из 100 мл n-бутанола, 20 мл 1,5 М соляной кислоты и 0,5 мл ацетонилацетона. Пластинку погружают в раство-

ритель на 0,5 см, поддерживая ее в вертикальном положении при помощи подставки. Сверху камеру закрывают шлифованной крышкой или стеклом. Подъем жидкости по слою сорбента не должен превышать 10—11 см. Разделение продолжается около 2 ч. Затем пластинку вынимают, отмечают линию фронта; сушат в вытяжном шкафу в токе воздуха.

Для обнаружения пятен хроматограмму опрыскивают соответствующим проявителем и сушат (табл. 16). Пятна на хроматограмме располагаются по величине R_f сверху вниз в следующем порядке:

Hg (II), Bi, Cd, Pb, Cu (II)

Место обнаружения пятна отмечают карандашом и рассчитывают R_f .

Разделяемые пары ионов	Цвет зоны	Проявитель	Разделяемые пары ионов	Цвет зоны	Проявитель
Bi	Оранжевая	3	Cu (II)	Буро-красная	1
Hg (II)	Черная	2	Cd	Желтая	2
Cu (II)	Буро-красная	1	Cd	»	2
Bi	»	3	Pb	Черная	2

Количественно определить каждый компонент в исследуемой смеси можно, измерив площадь пятен «свидетеля» и анализируемого вещества, по уравнению

$$S = a \ln C + b, \quad (2)$$

где S — площадь пятна, мм; C — количество нанесенного вещества, мг; a , b — константы.

На основании количества взятого «свидетеля» (мг) и найденного размера площади пятна (мм²) строят градуировочный график для эталонных образцов. Зная площадь пятна анализируемого компонента, по градуировочному графику находят его концентрацию.

Работа 36. Разделение и идентификация катионов магния, стронция, бария и кальция

Методом ТСХ обнаружение неорганических ионов осуществляется просто и быстро. Разделение основано на различии значений R_f . На основании известных значений R_f для каждого иона данной хроматографической системы и характерной окраски зоны под УФ-излучением легко идентифицировать катионы в анализируемом растворе.

Стандартные растворы магния, стронция, бария, кальция, содержащие 100 мкг соответствующего металла в 1 мл
 Соляная кислота, конц.
 Аммиак, 25%-ный водный раствор
 8-Оксихинолин, 0,5%-ный этанольный раствор
 Целлюлоза, порошок — 15 г
 Пластика 20×20 см
 Разделительная камера
 Ртутно-кварцевая лампа (с УФС-3)
 Пульверизатор

Методика. Готовят 2 пластинки размером 20×20 см (см. работу 34). Для приготовления суспензии носителя берут 15 г порошка целлюлозы и 70 мл дистиллированной воды. Смесь гомогенизируют в колбе на 100 мл с помощью электромешалки. После приготовления пластинок их высушивают, и на стартовую линию слоя сорбента наносят каплю 0,1 мл анализируемого раствора, содержащего смесь катионов (см. работу 34). После подсушивания пятен пластинку помещают в разделительную камеру, содержащую растворитель — смесь 58 мл диоксана, 12 мл концентрированной соляной кислоты (пл. 1,19), 30 мл дистиллированной воды. Оставляют пластинку в камере на 60 мин. Затем ее вынимают, высушивают, насыщают парами аммиака, опрыскивают этанольным раствором 8-оксихинолина и рассматривают под УФ-излучением. Таким же способом получают хроматограммы стандартных растворов и сравнивают полученные значения R_f двух хроматограмм. Цветные реакции ионов и значения R_f для них приведены в табл. 19.

Таблица 19. Окраска пятен под УФ-излучением и значения R_f

Ион	Окраска под УФ-излучением	Значение R_f	Определяемый минимум, мкг
Mg ²⁺	Желтая	0,77	0,1
Ca ²⁺	»	0,50	0,5
Ba ²⁺	Зеленова- то-голубая	0,30	0,2
Sr ²⁺	Голубая	0,12	0,5

Параллельное хроматографирование катионов следует провести не менее трех раз. После окончания анализа, используя данные табл. 18, опишите хроматографическое разделение методом ТСХ следующим образом:

- 1) тип образца, его размеры и концентрация,
- 2) неподвижная фаза, толщина слоя,
- 3) подвижная фаза и камера для разделения,
- 4) использованный метод определения элементов и его чувствительность,

- 5) полученные значения R_f разделенных ионов,
- 6) проведите идентификацию ионов по известным значениям R_f .

Работа 37. Количественное определение кобальта, свинца (II) и магния в сточных водах

Метод ТСХ применяется для определения в воде следовых количеств металлов. Количественное определение кобальта, свинца и магния основано на измерении площадей пятен на хроматограмме.

Реактивы и оборудование

Стандартные растворы хлоридов магния, кобальта, свинца с содержанием соответствующих металлов 100 и 0,5 мкг в 1 мл
 Азотная кислота, ос. ч.
 Соляная кислота, ос. ч.
 Аммиак, 25%-ный водный раствор
 Метилэтилкетон
 8-Оксихинолин, 2,0%-ный этанольный раствор
 Пластики размером 20×20 см
 Целлюлоза, порошок, 15 г (или силикагель марки КСК)
 Разделительная камера
 Ртутно-кварцевая лампа (с ЦФС-3)
 Пульверизатор

Методика. Пробу воды 100 мл помещают в плоскодонную термостойкую колбу вместимостью 250 мл, подкисляют азотной кислотой и упаривают досуха. Остаток растворяют и доводят до объема 10 мл соляной кислоты (1:1). Соответствующие (по 10 мл) объемы стандартных растворов упаривают и обрабатывают так же, как и пробу. Пластики готовят, как описано в работе 34. Рекомендуется пробу анализируемого раствора с содержанием катионов 3—5 мкг и стандартную наносить на одну пластинку, так чтобы исходные пятна не превышали в диаметре 7 мм. Пластику помещают в разделительную камеру, содержащую растворитель (смесь метилэтилкетон — HCl — дистиллированная вода в соотношении 60:12:8). Элюент можно хранить в течение 5 дней. Насыщение камеры проводят в течение часа с использованием листов фильтровальной бумаги, смоченных элюентом. Разделение проводят до тех пор, пока фронт элюента не продвинется на 13 см. Большинство органических веществ не мешает определению. После высушивания пластинки ее опрыскивают 2,0%-ным этанольным раствором 8-оксихинолина.

Количественное определение исследуемых ионов можно провести денсиметрически или измерить площадь пятна свидетеля ($S_{ст}$) и анализируемого вещества (S_x) и использовать линейную зависимость между площадью зоны и логарифмом концентрации катиона [см. уравнение (2) в работе 35]. Вполне приемлемые результаты можно получить, сравнивая интенсивность окраски зон

анализируемых ионов и соответствующих стандартов под УФ-излучением. Результаты анализа следует оформить в виде таблицы.

Элемент	R_f	$S_{от} + \Delta S_{от}$ мм ²	$S_x + \Delta S_x$ мм ²	$C_{от} + \Delta C_{от}$ мкг/мл	$C_x + \Delta C_x$ мкг/мл

Рассчитайте содержание найденных металлов в процентах. Проведите не менее трех параллельных анализов. Результаты работайте методом математической статистики.

Работа 38. Разделение и определение следов металлов в воде

Содержание следов элементов в сточных водах, в почвах часто определяют методом ТСХ с обращенной фазой. Для этого органическую фазу вместе с сорбентом наносят на подложку. Разделение элементов, как и в колоночной хроматографии с обращенной фазой, основано на различии их коэффициентов распределения. Чем больше коэффициент распределения вещества, тем меньше значение R_f . Используя различную селективность органической фазы к элементам, можно их разделить на отдельные группы и обнаружить в сточных водах и других объектах.

Реактивы и оборудование

Соляная кислота, 0,1 М, 5 М и 9 М растворы
Стандартные растворы хлорида натрия, калия, содержащие 100 мкг металла в 1 мл
Стандартные растворы хлоридов кальция, стронция, бария и алюминия, содержащие 100 мкг металла в 1 мл
Стандартные растворы хлорида марганца (II), никеля, цинка, кадмия, индия, ртути (II), железа (III), содержащие 100 мкг в 1 мл
Целлюлоза, порошок — 15 г
Трибутилфосфат, 5%-ный раствор в тетрахлориде углерода
Пластины размером 20×20 см
Разделительная камера
Ртутно-кварцевая лампа (с УФС-3)
Пулверизатор
Проявители:
морин, 0,1%-ный раствор в этаноле (1)
8-оксихинолин, 2%-ный раствор в хлороформе (2)
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН-2), 0,1%-ный раствор в этаноле (3)

Методика. Готовят смесь 15 г порошкообразной целлюлозы с 70 мл 5%-ного раствора трибутилфосфата (ТБФ) в тетрахлориде углерода. Полученную однородную суспензию наносят на стеклянную подложку размером 20×20 см слоем толщиной 0,3 мм (см. работу 34).

Для удаления тетрахлорида углерода пластинку высушивают в течение 1 ч в вытяжном шкафу. Растворы образцов по 1 мкл наносят с помощью микрошприца на стартовую линию слоя сорбента и высушивают.

Затем пластинку помещают в разделительную камеру с соляной кислотой (концентрацией от 0,1 до 9 М по указанию преподавателя). Разделение проводят в течение 1—1,5 ч, после чего пластинку выдерживают 20 мин в сушильном шкафу при $100 \pm 2^\circ\text{C}$ для удаления кислоты и большей части ТБФ. Затем пластинку последовательно опрыскивают одним из указанных в табл. 20 проявителей и определяют группу металлов, содержащуюся в исследуемом образце.

Разделяют следы металлов на следующие группы: 1) щелочные, 2) щелочно-земельные и алюминий, 3) хром (III), марганец (II), никель, медь (II), цинк, кадмий и 4) индий, ртуть (II), железо (III). Определение повторяют 2—3 раза, используя новые пластинки.

Таблица 20. Методы обнаружения в ТСХ некоторых неорганических компонентов почвы

Способ обработки пластинок проявителями	Окраска зон	Определяемые металлы
Опрыскивание морином, выдерживание в парах NH_3 , рассмотрение хроматограмм под УФ-излучением	Желтая флуоресцирующая	Щелочные
Опрыскивание оксихинолином, выдерживание в парах NH_3 , рассмотрение под УФ-излучением	То же	Щелочно-земельные
Опрыскивание смесью ПАН-2 и <i>n</i> -диметиламинобензилиденроданина (1:1) и определение расположения зон под УФ-излучением	Красная Серая	Mn (II), Ni, Cu, Zn, Cd In, Hg (II), Fe (III)

Полученные данные сводят в таблицу.

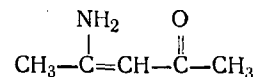
Образец	Проявитель	Определенная группа металлов

4. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

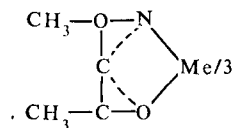
Работа 39. Разделение и количественное определение алюминия и хрома (III) в виде аминокетонацетонатов

Хелаты хрома и алюминия с большинством исследованных β -дикетонатов обладают прекрасными хроматографическими свойствами — прочностью и летучестью. Поэтому β -дикетонаты алюминия и хрома применяют для разделения и определения этих металлов газохроматографическим методом.

Аминоацетилацетон



является бидентатным лигандом, образующим с хромом и алюминием летучие β-кетоаминаты состава



Аминоацетилацетонаты хрома и алюминия имеют планарную структуру с делокализованными двойными связями в цикле. Летучесть этих β-кетоаминатов различна, что может быть использовано для их разделения и количественного определения. Для количественного определения можно использовать метод абсолютной калибровки (внешней стандартизации). Хроматограммы могут быть интерпретированы по высотам пиков. В качестве стандартного вещества применяют стандартные растворы хелатов аминокетилацетонатов алюминия и хрома.

Приборы и оборудование

Стандартный раствор аминокетилацетоната хрома, 10 мг/мл в CCl_4
Стандартный раствор аминокетилацетоната алюминия, 12 мг/мл в CCl_4
Исследуемая смесь хелатов алюминия и хрома
Хроматограф «Цвет-100»
Микрошприц типа МШМ на 10 мкл

Условия проведения анализа

Длина хроматографической колонки 1 м
Носитель — хромосорб W
Неподвижная фаза — апиезон L, 15%
Газ-носитель гелий; расход газа 40 мл/мин
Температура термостата колонок 190°C
Температура термостата детектора 230°C
Температура испарителя 250°C
Ток моста катарометра 120 мА
Чувствительность (множитель шкалы) 5
Скорость движения диаграммной ленты 10 мм/мин

Методика. Хроматографируют стандартный раствор аминокетилацетоната алюминия. Микрошприцем в хроматографическую колонку вводят последовательно 1,5; 3,0; 4,5 и 6,0 мкл стандартного раствора. Измеряют высоту каждого из полученных хроматографических пиков и строят градуировочный график $h=f(m_{\text{Al}})$. Используя полученные хроматограммы, определяют время удерживания аминокетилацетоната алюминия t_R .

Хроматографируют стандартный раствор аминокетилацетоната хрома: в хроматографическую колонку вводят последовательно 3,0; 4,5; 6,0 и 7,5 мкл стандартного раствора. Полученные хрома-

тограммы обрабатывают так же, как указано выше. Строят градуировочный график $h=f(m_{\text{Cr}})$. Определяют время удерживания аминокетилацетоната хрома.

Трижды хроматографируют контрольную смесь аминокетилацетонатов алюминия и хрома (6,0 мкл). Определяют высоты хроматографических пиков аминокетилацетонатов алюминия и хрома и по градуировочным графикам определяют содержание алюминия и хрома в смеси. Используя данные хроматографического анализа, рассчитывают число теоретических тарелок $N=5,54 \times$

$\times \left(\frac{t_R}{\mu} \right)^2$ (где t_R — время удерживания хелатов хрома или алюминия, μ — ширина пика на половине высоты) и ВЭТТ: $H = \frac{L}{N}$ мм (где L — длина хроматографической колонки, N — число теоретических тарелок).

Работа 40. Определение содержания воды в ацетоне

В практике аналитической химии широко используются органические растворители, например, в качестве экстрагентов, разбавителей или среды для проведения хроматографических разделений. Поэтому задача определения воды в органических растворителях актуальна и может быть решена методом газо-жидкостной хроматографии. Следует учитывать, что как при использовании полярных, так и неполярных неподвижных жидких фаз и твердых носителей, не обладающих абсолютной инертностью, пики воды на хроматограммах получаются неправильной формы, т. е. не вполне симметричными. Ошибка при измерении площади пика зависит от формы пика. Для определения площадей пиков неправильной формы применяют метод вырезания и взвешивания хроматографируемого вещества. Определение содержания воды в ацетоне проводят методом абсолютной калибровки.

Приборы и оборудование

Вода дистиллированная
Водно-ацетоновые смеси (исследуемые растворы)
Хроматограф «Цвет-100»
Микрошприц на 1 мкл и на 10 мкл

Условия проведения анализа

Длина хроматографической колонки 1 м
Носитель — хромосорб W
Неподвижная фаза — апиезон L, 15%
Газ-носитель — гелий; расход газа-носителя 40 мл/мин
Температура термостата колонок 85°C
Температура термостата детектора и испарителя 160°C
Ток моста катарометра 190 мкА
Чувствительность (множитель шкалы) 10
Скорость движения диаграммной ленты 10 мм/мин

Методика. Микрошприц на 1 мкл промывают водой и затем последовательно в хроматографическую колонку вводят пробы воды объемом 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 и 0,6 мкл. Полученные хроматограммы вырезают и взвешивают на аналитических весах. Строят градуировочный график $S=f(V_{\text{пробы}})$.

Микрошприцем на 10 мкл вводят в хроматографическую колонку 5 мкл анализируемого раствора ацетона. На диаграмме записываются два хроматографических пика — первый, зашкаленный — ацетон, второй — вода. Анализ повторяют три раза. Определяют время удерживания воды, отмечая момент введения пробы при помощи секундомера, и момент появления максимума на хроматограмме. Определяют число теоретических тарелок и ВЭТТ в условиях разделения (см. работу 39). Хроматографические пики воды вырезают и взвешивают на аналитических весах, определяют среднее арифметическое значение массы пика. Пользуясь градуировочным графиком, находят количество воды в анализируемой пробе ацетона. Процентное содержание воды в ацетоне рассчитывают по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} 100}{V} (\%).$$

После выполнения работы микрошприцы тщательно промывают спиртом.

Работа 41. Качественный и количественный анализ смеси спиртов

При широком использовании органических растворителей в аналитической практике возникает проблема их идентификации и проверки чистоты, в частности определение содержания примесей — представителей того же гомологического ряда. Для решения этих задач может быть использована газо-жидкостная хроматография. В качестве примера приведена задача по идентификации и количественному определению спиртов в смеси. Идентификация спиртов проводится по времени удерживания t_R , которое определяют двумя способами: 1) при помощи секундомера, засекая момент введения пробы и момент появления максимума каждого пика на хроматограмме; 2) измеряя расстояние от начала хроматограммы до максимума пика l_R , вычисляют t_R по формуле $t_R = l_R/v$, где v — скорость движения диаграммной ленты.

Расчет процентного содержания спиртов в исследуемой смеси проводят методом внутренней нормализации, используя для расчета площади пиков. При расчете методом внутренней нормализации высоты пиков не используют.

Реактивы и оборудование

Спирты: пропиловый, бутиловый, изобутиловый, амиловый
Исследуемая смесь спиртов
Хроматограф «Цвет-100»
Микрошприцы объемом 1 или 10 мкл
Секундомер

Условия проведения анализа

Длина хроматографической колонки 1 м
Носитель — хроматон, неподвижная фаза — 15% карбовакс 1500
Газ-носитель — гелий, расход газа 40 мл/мин
Температура термостата колонок 85°C
Температура термостата детектора 150°C
Температура испарителя 150°C
Ток моста катарометра 190 мА
Чувствительность (множитель шкалы) 20
Скорость движения диаграммы 100 мм/мин

Методика. Хроматографируют пробы индивидуальных спиртов. Находят время удерживания для каждого спирта. Строят полулогарифмическую зависимость $\lg t_R = f(T_{\text{кип}})$.

Трижды хроматографируют неизвестную смесь спиртов. Вычисляют средние значения t_R для каждого компонента смеси и идентифицируют пики на хроматограмме смеси спиртов неизвестного состава. Расчет процентной концентрации спиртов в смеси определенного состава проводят методом внутренней нормализации:

$$\%A = \frac{f_A S_A}{\sum_{i=1}^n f_i S_i},$$

где S_i — площадь i -го пика, f_i — коэффициенты, определяющие чувствительность катарометра к данному компоненту (стандарт — бензол). Ниже приведены поправочные коэффициенты — мольные f_m и массовые f_v — для изучаемых спиртов относительно бензола:

Спирт	f_m	f_v
Пропиловый	1,75	1,34
Бутиловый	1,15	1,09
Изобутиловый	1,15	1,09
Амиловый	0,88	0,99

Результаты анализов представляют в виде таблицы

Компонент	Пропиловый спирт	Бутиловый	Изобутиловый	Амиловый
Содержание, %				

Пользуясь хроматограммой смеси спиртов, рассчитывают число теоретических тарелок N и ВЭТТ для каждого спирта:

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{\mu} \right)^2, \text{ ВЭТТ} = L/N \text{ (мм)}.$$

На основании полученных значений ВЭТТ оцените, для какого спирта условия хроматографирования оптимальны.

5. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 42. Разделение и количественное определение следовых количеств никеля, железа (III), меди и кобальта в виде хелатов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом

При выполнении хроматографического разделения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (см. с. 72 и далее) большое внимание уделяется химическим свойствам элементов. Наиболее удобными соединениями для ВЖХ являются хелаты металлов. Чаще всего для разделения хелатов используется адсорбционная хроматография с различными твердыми носителями, как, например, силикагели с удельной поверхностью более 200 м²/г и диаметром частиц от 5—10 до 30—40 мкм.

Кроме адсорбционного варианта для разделения хелатов может использоваться обращенно-фазовая и распределительная ВЖХ.

В качестве подвижных фаз подбирают различные органические растворители или их смеси, растворяющие хелаты металлов. Для увеличения элюирующей способности растворителя к нему добавляют небольшое количество более полярного компонента (пентан — пиридин или хлороформ — изопропанол).

Разделение хелатов в этом случае основано на адсорбционных эффектах, связанных с взаимодействием адсорбента, комплексного соединения металла и подвижной фазы. Адсорбция на силикагеле идет за счет взаимодействия его полярной поверхности и полярных групп хелатного комплекса. Удерживание комплекса на поверхности сорбента определяется природой функциональных групп и возможностью приближения этих функциональных групп к поверхности адсорбента. Чаще всего в адсорбционной хроматографии высокого давления используют такие хелаты, как дитизонаты, дитиокарбаматы, ацетилацетонаты, 8-оксихинолинаты, пиридилазо-нафтолаты. Они должны хорошо растворяться в органических растворителях, не вступать в химические взаимодействия с носителем и подвижной фазой и быть устойчивыми. Предварительно металлы экстрагируют из анализируемого раствора в виде соответствующих хелатов. Полученный экстракт вводят в колонку и хроматографируют. Иногда из экстракта отгоняют растворитель, а сухой хелат растворяют в том органическом растворителе, который служит подвижной фазой.

Метод пригоден для экспрессного анализа следов и группового разделения элементов за одну операцию.

Никель, железо (III), медь и кобальт образуют с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН-2) окрашенные, устойчивые, хорошо растворимые в органических растворителях комплексы, которые можно использовать в ВЖХ. Селективная адсорбция хелатов обусловлена конкуренцией между молекулами разделяемых комплексов и подвижной фазой за поверхность носителя. Для проведения качественного анализа получают хроматограммы индивидуальных хелатов и сравнивают их с хроматограммами анализируемой смеси. При количественном анализе концентрацию компонентов смеси

можно рассчитать по высоте пиков, построив градуировочный график, как и в газовой хроматографии (см. работу 39).

Реактивы и оборудование

Стандартные растворы пиридилазо-нафтолатов никеля, железа (III) и меди, 250 мкг/мл в СНСl₃

Контрольная смесь хелатов

Подвижная фаза: гептан — изопропанол (1 : 1)

Хроматограф жидкостной со спектрофотометрическим детектором (254 нм)

Хроматографическая колонка, стеклянная, 200×2 мм, заполненная Силасор-бом 600, 5—10 мкм

Микрошприц типа МШМ на 10 мкл

Методика. Идентификация смеси хелатов. После того как хроматограф подготовлен к работе, для определения «мертвого» времени колонки t_0 в хроматографическую колонку вводят микрошприцем стандартное вещество ССl₄ (внутренний стандарт), а затем аликвотную часть смеси стандартных растворов (1—10 мкл). На самописце получают соответствующие хроматограммы внутреннего стандарта и хелатов. Давление на входе в колонку 2—6 МПа и длина волны детектора 254 нм. Используя полученные хроматограммы, определяют время удерживания внутреннего стандарта (t_0) и трех хелатов (t_R), коэффициент емкости (K'), величины R_s и N . Полученные данные оформляют в виде таблицы.

Соединение	Время удерживания t_R , мин	Коэффициент емкости K'	R_s	N

Проводят анализ контрольной смеси хелатов и по известным хроматографическим характеристикам индивидуальных хелатов устанавливают ее состав.

Количественный анализ хелатов. Хроматографируют стандартный раствор пиридилазо-нафтолата никеля. Для этого в колонку вводят последовательно 2, 4, 6, 10 мкл стандартного раствора хелата никеля. Получают хроматограммы хелата никеля. Высоты пиков пропорциональны концентрации. Измерив высоту каждого из полученных пиков, строят градуировочный график $R=f(m_{Ni})$ (см. работу 39, п. 3).

Затем хроматографируют контрольную пробу, в которой определяют никель на фоне меди и кобальта, и по градуировочному графику находят содержание никеля. Хроматографирование проводят 3—4 раза.

Инструкция к работе на хроматографе «Цвет» с детектором теплопроводности (ДТП)

Все задачи по газовой хроматографии выполняют на отечественном хроматографе «Цвет-110», предназначенном для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с температурами кипения до +450°C.

Выбор газа-носителя зависит от используемого детектора. Для детектора по теплопроводности (ДТП) пригодны азот, аргон, гелий, углекислый газ.

Колонки — стальные, фторопластовые, стеклянные. Температура термостатирования колонок от +50 до +400°C. Возможно линейное программирование температуры колонок в этом интервале температур. Скорость программирования от 1 до 32° в 1 мин.

Температура испарителя может изменяться от 50 до 450°C.

Детектор по теплопроводности (катарометр) (рис. 65) предназначен для преобразования концентрации компонентов газовых и парогазовых смесей на выходе хроматографической колонки в электрический сигнал. Принцип действия его основан на сравнении теплопроводностей чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым веществом.

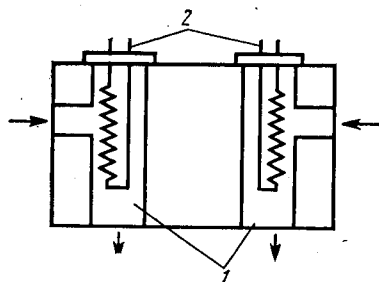


Рис. 65. Схема детектора по теплопроводности (катарометра):

1 — камеры; 2 — чувствительные элементы (вольфрамовые нити)

ДТП состоит из 4 камер: через две (сравнительные) проходит чистый газ-носитель, через две другие (измерительные) — газ-носитель из хроматографической колонки (рис. 65).

Термостат колонок ТК-15 предназначен для обеспечения заданного температурного режима хроматографических колонок.

Регулятор температуры РТ-09 автоматически регулирует температуру термостата колонок.

Термостат детектора ТД-16 предназначен для обеспечения температурного режима детектора.

Регулятор температуры термостата РТ-17 автоматически регулирует температуру ТД-16.

Блок питания детекторов БПД-19 позволяет осуществить контроль за температурой термостатов, а также служит для установки и стабилизации температуры испарителя.

Блок питания катарометра БПК-20 осуществляет питание ДТП стабилизированным напряжением постоянного тока, служит для установки пределов измерения сигнала детектора и сигнала на КСП-4.

Запись сигналов производится с помощью электронного автоматического потенциометра КСП-4. При использовании ДТП требуется дополнительная шкала на 2 мВ.

Блок подготовки газа-носителя БПГ-37 предназначен для очистки, редуцирования и стабилизации двух потоков газа-носителя. Обеспечивает максимальный расход газа не менее 6 л/ч в каждой линии (при входном давлении $p = 2 \text{ кгс/см}^2$ по шкале прибора).

Порядок работы на приборе. 1. Открыть баллон, на БПГ-37 установить давление $p = 2,5\text{—}3,0 \text{ кгс/см}^2$. Проверить, проходит ли газ через детектор. Для этого подсоединить один конец резинового шланга поочередно к нижним отверстиям ТД-16, а второй к расходомеру, заполненному мыльным раствором. Отрегулировать скорости прохождения газа через обе камеры детектора так, чтобы они были одинаковыми. Ручки «больше» на БПГ-37 служат для установки давления, ручки «меньше» — для регулировки расхода газа.

2. Температуру термостата колонок установить на РТ-17, она должна быть выше на 30—50°C, чем температура термостата колонок, например 150°C.

3. Включают прибор в следующем порядке: а) РТ-09, включают в сеть, нагреватель; б) ТР-17, включают в сеть, нагреватель; в) БПД-19, включить, установить нужную температуру испарителя.

4. Включить КСП-4.

5. Перед включением БПК-20 еще раз проверить несущие газы. Установить величину рабочего тока ручками «грубо», «плавно». Если несущий газ — азот, то ток равен 100 мА (при выборе величины тока руководствуются табл. 1 в инструкции «Детектор теплопроводности»). На этом же блоке имеется «множитель шкалы» — загрубитель, который служит для подбора нужной чувствительности; чем меньше цифра, тем больше чувствительность прибора, тем больше высота пика.

На этом же блоке ручкой «уст. нуля» устанавливается на нужный уровень перо самописца.

6. Примерно через 2 ч после всех операций, когда работа прибора стабилизируется, можно вводить пробу.

Выключение прибора. Баллон отключают в последнюю очередь только после отключения всех остальных блоков. Если колонки в рабочем состоянии, то после окончания работы их нужно заглушить винтами.

I. Метод бумажной хроматографии

Системы растворителей, пригодные для группы Co, Ni, Mn, Zn, Mo (нисходящий метод — 1, 3; восходящий метод — 2)

№	Системы растворителей	R_f				
		Co	Ni	Mn	Zn	Mo
1	Ацетон 5% H ₂ O и 8% HCl	0,60	0,07	0,30	0,90	—
2	Ацетон, 20%-ная HCl (88 : 12)	0,51	0,03	0,26	0,82	—
3	Метилизобутилкетон с 15% 10 М HCl	0,52	0,04	0,13	0,58	0,9

Системы растворителей, пригодные для группы Fe, Cr, Al, Ti, V, UO₂ (нисходящий метод)

Системы растворителей	R_f					
	Fe	Cr	Al	Ti	V	UO ₂
Ацетон, 5% H ₂ O, 5% HCl	0,97	—	—	—	0,18	0,64
Бутанол, уксусная кислота, ацетонил-ацетат, H ₂ O (50 : 10 : 5 : 3,5)	0,73	0,64	0,17	—	—	—
Ацетон, 5% 9 М HCl; камера насыщена C ₆ H ₆	0,96	—	0,12	—	—	0,57
Амиловый спирт, C ₆ H ₆ , HCl (60 : 10 : 30) в виде хлоридов с 15% HCl и 10% лимонной кислоты	0,95	—	0,13	0,35	—	—

Системы растворителей, пригодные для группы Cu, Pb, Bi, Cd, Hg²⁺ (нисходящий метод — 1,2; восходящий — 3,4)

№	Системы растворителей	R _f				
		Cu	Pb	Bi	Cd	Hg ²⁺
1	n-Бутанол, H ₂ O, ацетоуксусный эфир, CH ₃ COOH (50:35:5:10)	0,63	0,18	0,34	0,28	0,83
2	n-Бутанол, насыщенный 3 М HCl	0,20	0,27	0,60	0,77	0,81
3	n-Бутанол, изо-пропанол, 5 М HCl (45:45:10)	0,12	0,03	0,65	0,73	0,85
4	Метил-n-пропилкетон с 15% 10 М HCl	0,60	0,19	0,40	0,75	0,80

Некоторые системы растворителей для группы Ag, Hg (I) и Pb (нисходящий метод — 1, восходящий — 2,3)

№	Системы растворителей	R _f		
		Ag	Hg	Pb
1	n-Бутанол, насыщенный 1 М HNO ₃ с 0,5% бензоилацетона	0,1	0,03	0,25
2	n-Бутанол, пиридин, вода (60:4:36)	0,52	0,92	0,06
3	Метил-n-пропилкетон с 15% 10 М HCl	0,59	0,84	0,19

Влияние аниона на значение R_f

Соль	R _f для n-бутанола, насыщенного 4 М CH ₃ COOH				
	Pb	Hg (II)	Bi	Cu	Cd
Сульфат	—	0,57	—	0,27	0,21
Хлорид	—	0,84	0,61	0,40	0,42
Нитрат	0,46	0,69	0,62	0,54	0,52
Ацетат	0,51	0,82	—	0,57	0,54

II. Характеристики ионообменников

Ионообменник	Активные группы	Полная обменная емкость, мэкв/г	Эффективный размер зерна, мм
--------------	-----------------	---------------------------------	------------------------------

Катионообменник КУ-2×8 и близкие ему зарубежные катионообменники

КУ-2×8, СССР	—SO ₃ H	5,2	0,54
Вофатит KPS-200, ГДР	—	5,5	0,54
Леватит S-100, ФРГ	—	5,2	0,43
Амберлайт IR-120, США	—	4,9	0,63
Зеролит 225, Англия	—	5,1	0,54
Варион KS, ВНР	—	5,1	0,36

Ионообменник	Активные группы	Полная обменная емкость, мэкв/ч	Эффективный размер зерна, мм
--------------	-----------------	---------------------------------	------------------------------

Катионообменник КВ-2 и близкие ему зарубежные аналоги

КВ-2, СССР	—COOH	12,1	0,41
Вофатит CP, ГДР	—	11,14	0,42
Варион KCO, ВНР	—	11,87	0,40
Дуолайт CC-3, Франция	—	10,95	—

Анионообменник АВ-17×8 и зарубежные анионообменники

АВ-17×8, СССР	—N ⁺ (CH ₃) ₃	3,6	0,5
Амберлайт, IRA-400, США	—	4,4	0,38
Варион AT-660, ВНР	—	4,3	0,58
Дуолайт A-101D, Франция	—	4,0	0,62
Вофатит SBW, ГДР	—	4,5	0,47
Леватит M-500, ФРГ	—	4,8	—

III. Предельные коэффициенты распределения D некоторых элементов на ионообменниках в водных растворах минеральных кислот

Ионообменник	Кислота	Элемент	D, мл/г, при концентрации кислоты, М			
			0,1	0,5	1,0	2,0
Dowex 50W×8	HCl	Li	33	8,1	3,8	2,5
		Na	52	12	5,6	3,6
		K	106	29	14	7,4
		Rb	120	33	15	8,1
		Cs	182	44	19	10
		Be	255	42	23	5,2
		Mg	1720	88	21	6,2
		Ca	3200	151	42	12
		Sr	4700	217	60	18
		Ba	> 10 ⁴	590	127	36
		Al	8200	318	61	13
		Ti (IV)	> 10 ⁴	39	12	3,7
		V (IV)	—	44	7,2	—
		V (V)	14	5,0	2,1	0,7
		Cr (III)	1130	73	27	7,9
		Mn (II)	2230	84	20	6,0
		Fe (II)	1820	66	20	4,1
		Fe (III)	9000	255	35	5,2
		Co	1650	72	21	6,7
		Ni	1600	70	22	7,2
		Cu	1510	65	18	4,3
		Zn	1850	64	16	3,7
		Ga	> 10 ⁴	260	43	8
		As (III)	1,4	2,2	3,8	2,2
		Se (IV)	1,1	0,8	0,6	1,0
		Y (III)	> 10 ⁵	1460	145	30
		Zr (IV)	> 10 ⁵	> 10 ⁵	7250	425
		Mo (V)	11	0,3	0,8	0,2

Ионообменник	Кислота	Элемент	D, мг/г, при концентрации кислоты, M			
			0,1	0,5	1,0	2,0
Dowex 50W X ×8	HNO ₃	Cd (III)	510	6,5	1,5	1,0
		Sb (III)	> 10 ⁵	2480	265	2,8
		La (III)	> 10 ⁵	2460	265	49
		Ce (III)			265	48
		Mg			24	
		Ca			40	
		Sr			50	
		Ba			68	
		Fe (III)			83	
		Cd (II)			13	
		Hg (II)			17	
		Li—Cs			<0,5	
		Be, Mg			<0,5	
		Sc (III)	21,5	4,8	2,6	1,5
		Ti (IV)		<0,5	<0,5	<0,5
Dowex 1X8	H ₂ SO ₄	V (IV)	0,9	<0,5	<0,5	<0,5
		V (V)	6,5	1,6	0,7	<0,5
		Cr (III)	2,1	<0,5	<0,5	<0,5
		Cr (VI)	12 000	4400	2100	800
		Mn (II)			<0,5	
		Fe (III)	15,6	3,6	1,4	0,9
		Co			<0,5	
		Cu (II)			<0,5	
		Ni			<0,5	
		Zn			<0,5	
		Ga	0,6	<0,5	<0,5	<0,5
		As (III)	0,9	<0,5	<0,5	<0,5
		As (V)	0,6	<0,5	<0,5	<0,5
		Y (III)	0,6	<0,5	<0,5	<0,5
		Zr (IV)	1350	211	47,3	21
Dowex 2X8	H ₃ PO ₄	Nb (V)	120	3,4	<0,5	<0,5
		Mo (VI)	533	484	232	52
		Rh (III)	12,8	0,9	<0,5	<0,5
		Cd			<0,5	
		Hf (IV)	4700	57	12	<0,5
		Ta (V)	1860	310	138	<0,5
		W (VI)	528	357	222	<0,5
		Ir (III)	388	218	160	118
		Cs	1,6	0,5	3	2
		Sr	7,1	4	7·10 ⁴	1·10 ⁴
		Zr (IV)	1,1·10 ⁶	2·10 ⁵	4·10 ⁴	6000
		Nb (V)	1,0·10 ⁶	1·10 ⁵	2000	600
		Mo (VI)	5,8·10 ⁴	7000	0,6	0,4
		Te (IV)	1,0	0,7	2	2
		Ce (III)	5,8	3		<1
		Ce (IV)	4,5	4		400
		U (VI)	2400	2000	1000	

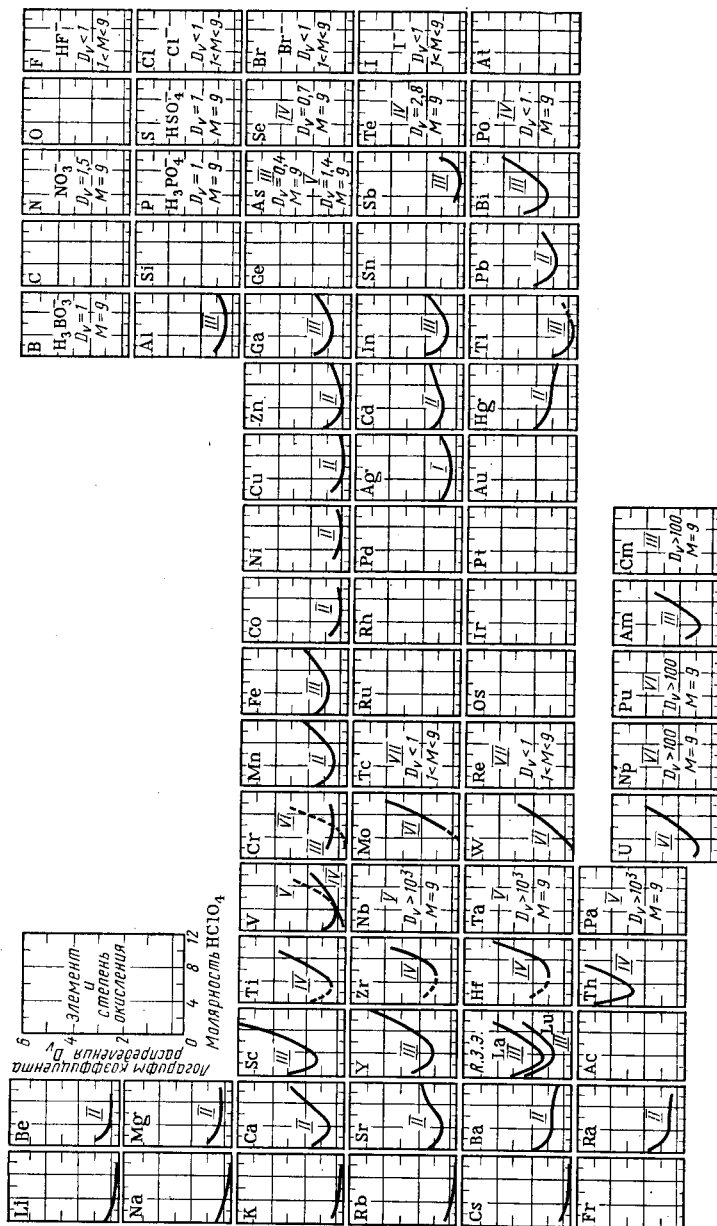
Продолжение

Поглощение элементов сильноосновным анионообменником Дауэкс-1 из растворов соляной кислоты различной концентрации*



* Обозначения: н. п. — не поглощается; пл. п. — плохо поглощается; хор. п. — хорошо поглощается.

Поглощение элементов катионообменником Дауэкс-50×4 из растворов хлорной кислоты различной концентрации



Принятые обозначения

- A — площадь поперечного сечения колонки
- A_m — площадь поперечного сечения подвижной фазы
- A_s — площадь поперечного сечения неподвижной фазы
- A_t — площадь твердого носителя на единицу объема неподвижной фазы
- a — активность ионов в растворе, селективность колонки
- \bar{a} — активность ионов в фазе ионообменника
- a_0 — аналитический параметр подвижной фазы
- α_i — функция, описывающая зависимость аналитического параметра эффлюента от концентрации вещества в подвижной фазе
- $[A]$ — равновесная концентрация иона A
- C_A — аналитическая концентрация иона A
- C_m — относительная концентрация вещества в подвижной фазе
- C_s — относительная концентрация вещества в неподвижной фазе
- d — толщина слоя неподвижной фазы
- d_p — диаметр частиц сорбента
- D — коэффициент распределения
- D_c — коэффициент распределения концентрационный
- D_0 — коэффициент распределения в отсутствие комплексообразующего реагента
- D_m — коэффициент диффузии в подвижной фазе
- D_s — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в неподвижной фазе
- F — степень достижения равновесия, объемная скорость потока
- f — коэффициент активности ионов в растворе
- \bar{f} — коэффициент активности ионов в фазе ионообменника
- f_x — поправочный коэффициент, учитывающий чувствительность детектора к компоненту X
- ΔG — изменение стандартной свободной энергии
- H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)
- H_d — вклад в величину ВЭТТ, обусловленный молекулярной диффузией
- H_m — вклад в величину ВЭТТ подвижной фазы
- H_p — вклад в величину ВЭТТ, обусловленный неоднородностью потока
- H_s — вклад в величину ВЭТТ неподвижной фазы
- h — высота пика, зоны в осадочной хроматограмме
- K^t — термодинамическая константа равновесия, распределения
- K^p — реальная, концентрационная константа распределения
- K_c — константа скорости, калибровочный, поправочный коэффициент
- K — коэффициент селективности
- K' — исправленный коэффициент селективности
- k — коэффициент емкости колонки
- K_f — переходный коэффициент от жидкость-жидкостной колоночной хроматографии к тонкослойной
- K_a — коэффициент адсорбции
- K_i — сигнал детектора
- l — расстояние, пройденное веществом, толщина поглощающего слоя, кюветы
- L — расстояние, пройденное растворителем, длина колонки
- M — молярность
- m — масса ионообменника
- n — число переносов вещества через серию экстракционных трубок
- \bar{n} — число лигандов в комплексном соединении
- N — число теоретических тарелок, число опытов
- Pr^t — термодинамическое произведение растворимости
- Pr^p — реальное произведение растворимости
- Pr^y — условное произведение растворимости
- p — доля растворенного вещества в одной из фаз
- P — масса полоски хроматографической бумаги до хроматографирования вещества
- Q — емкость колонки
- Q_p — масса подвижной фазы
- Q_n — масса неподвижной фазы
- q — коэффициент, учитывающий геометрию внутреннего слоя сорбента

R_f — безразмерная величина, равная отношению расстояния, пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем
 R_s — отношение R_f исследуемого вещества к R_f свидетеля, разрешение
 R — коэффициент удерживания, газовая постоянная
 r_{\max} — номер экстракционной трубки с максимальной концентрацией
 r — константа, зависящая от относительной скорости перемещения вещества
 S — стандартное отклонение, площадь пятна хроматографируемого вещества
 S^2 — дисперсия
 $S_{x,y,z}$ — площади пиков x, y, z
 T — абсолютная температура
 t — время
 t_0 — время удерживания неудариваемого компонента
 t'_R — исправленное время удерживания
 $t_{\text{отн}}$ — отношение времени удерживания (удариваемого объема) исследуемого вещества ко времени удерживания (удариваемому объему) стандарта
 t_R — время удерживания
 t_α — значение критерия Стюдента
 t_s — время нахождения молекул растворенного вещества в стационарной фазе
 t_m — время нахождения молекулы в подвижной фазе
 V — объем титранта или титруемого вещества
 v — скорость движения диаграммной ленты
 \bar{v} — линейная скорость потока
 $V_{\text{св}}$ — свободный объем колонки
 $V_{\text{макс}}$ — объем эффлюента, соответствующий максимуму на кривой элюирования
 V_m — объем, занимаемый подвижной фазой
 V_s — объем, занимаемый неподвижной фазой
 V_R — удариваемый объем
 w — ширина пика у основания
 w_X — масса исследуемого вещества X
 \bar{x} — истинное значение
 \bar{x} — среднее арифметическое
 \bar{X} — эквивалентная доля противоионов в ионообменнике
 \bar{X} — эквивалентная доля тех же ионов в растворе
 α — молярная доля A
 $\alpha_{A/B}$ — фактор разделения ионов A и B
 β — общая константа устойчивости комплекса
 λ — длина волны, коэффициент, характеризующий неоднородность насадки в колонке
 μ — ширина пика на половине его высоты
 σ — стандартное отклонение пика
 τ — коэффициент, учитывающий ограничения диффузии наполнителем
 φ — энергия взаимодействия двух молекул
 ω — набухание ионообменника

ЛИТЕРАТУРА

- Анваер Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ.— М.: Химия, 1976, 240 с.
 Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии.— М.: Высш. школа, 1968, 279 с.
 Березкин В. Г., Ложилова В. Д., Панков А. Г., Ягодовский В. Д. Хромато-распределительный метод.— М.: Наука, 1976.
 Березкин В. Г., Боцков А. С. Количественная тонкослойная хроматография.— М.: Наука, 1980.
 Волинец М. П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе.— М.: Наука, 1974, 149 с.
 Гельферих Ф. Иониты.— М.: ИЛ, 1962.
 Гольберт К. А., Вигдерегауз М. С. Курс газовой хроматографии. 2-е изд.— М.: Химия, 1974, 375 с.
 Жидкостная колоночная хроматография/Под ред. В. Г. Березкина.— М.: Мир, 1978, т. 1, 3.
 Ионный обмен/Под ред. Я. Маринского.— М.: Мир, 1968.
 Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое/Под ред. Э. Шелларда.— М.: Мир, 1971, 192 с.
 Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам/Под ред. О. Микеша.— М.: Мир, 1982, ч. 1, 400 с., ч. 2, 381 с.
 Лурье А. А. Хроматографические материалы: Справочник.— М.: Химия, 1978, 438 с.
 Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов.— М.: Мир, 1967.
 Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии.— М.: Мир, 1978.
 Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.
 Основы жидкостной хроматографии/Под ред. А. А. Жуховицкого.— М.: Мир, 1973.
 Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. Кн. 2.— М.: Химия, 1978.
 Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии.— М.: Мир, 1974, 260 с.
 Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М.: Мир, 1973, 375 с.
 Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии.— М.— Л.: Химия, 1966, 416 с.
 Современное состояние жидкостной хроматографии/Под ред. Дж. Киркланда.— М.: Мир, 1974, 325 с.
 Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих хелатов металлов.— М.: Наука, 1981, 121 с.
 Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах.— М.: Мир, 1967, 431 с.
 Хроматография на бумаге/Под ред. И. М. Хайса и К. Мацека.— М.: ИЛ, 1962, 852 с.
 Хроматографический анализ окружающей среды/Под ред. В. Г. Березкина.— М.: Химия, 1979.
 Экстракционная хроматография/Под ред. Т. Браун, Г. Гершни.— М.: Мир, 1978.
 Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях.— М.: Мир, 1980.
 Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения.— М.: Химия, 1976, 215 с.
 Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе.— М.: Мир, 1984, 254 с.
 Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография.— М.: Мир, 1984, 221 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция растворенных веществ 29
Амфолиты 20
Анализ смеси спиртов 188
Анионообменник 20, 21

Бумажная хроматография
 — качественный и количественный анализ хроматограмм 112, 113
 — носители 106
 — получение хроматограмм 108
 — растворители 107
 — техника работы 102

Вторичные явления 46
Время удерживания 12
ВЭТТ 14, 128, 159
Влажность ионообменников 136

Газовая хроматография
 — аппаратура 127
 — анализ металлов 65
 — анализ хелатов 66
 — газо-адсорбционная 63
 — газо-жидкостная 63
 — детекторы 131
 — неподвижные фазы 129
 — носители неподвижных фаз 131
 — подвижные фазы 128
 — определение воды 70
Гипотеза Никольского — Гапона 34
Глауконит 80
Градиентное элюирование 76

Давление набухания 28
Детекторы 78, 131
 — катарометр 132
 — пламенно-ионизационный 132
 — электроно-захватный 132
Дивинилбензол (ДВБ) 81
Динамическая обменная емкость 138
Диффузия
 — вихревая 14
 — молекулярная 15
Достоверность результатов 100

Емкость колонки 163

Жидкость-жидкостная хроматография 8, 47—49, 87, 92, 93

Закон Нернста 49
Зипакс 91

Идентификация нехроматографическими методами 97, 100
Изотермы адсорбции 13
Иогенная группа 13
Ионообменники 84
 — влажность 136
 — внутренняя структура 82
 — жидкие 82
 — неорганические 80
 — модифицированные 25
 — монофункциональные 23
 — поверхностно-пленочные 82
 — полифункциональные 23
 — применение 40
 — селективность 23
 — синтез 23
 — солевые формы 135
 — хелатообразующие 25
Ионообменное равновесие 31
 — влияние температуры и концентрации 35
 — графическое изображение 35
Исправленное время удерживания 96
Исправленный коэффициент селективности 33
Источники ошибок в хроматографическом анализе 100

Катионообменник 19, 22
Камеры для получения хроматограмм 120
Кинетика ионного обмена 35
 — гелевая 36
 — пленочная 37
Колонки 72, 74
 — заполнение 88, 101
 — капиллярные 127
 — насадочные 127
Концентрирование 166, 168
Константа равновесия — термодинамическая 31
Константа распределения
 — реальная 49
 — термодинамическая 49

Коросил 91
Коэффициент
 — адсорбции 17
 — емкости колонки 18, 163
 — проницаемости 17
 — распределения 17, 34, 50
 — — определение 142, 161, 175
 — селективности 33
 — удерживания 51
Крахмал 89

Матрица ионообменника 20, 81
Метод прерывания 38
Методы расчета хроматограмм 98
 — абсолютной калибровки или внешнего стандарта 99
 — внутреннего стандарта 99
 — нормировки 98

Набухание 27, 81, 86, 141
Неподвижные фазы
 — в газовой хроматографии 129
 — в распределительной хроматографии 92
Носители неподвижных фаз 89, 102, 106, 122, 131

Обменная емкость 20
 — определение 27
 — полная 26
 — рабочая 26
Объемно-пористые носители 92
Определение
 — величин 173
 — воды в ацетоне 187
 — железа (III) 158
 — индия в свинце 165
 — кобальта, свинца (II) и магния в сточных водах 183
 — никеля 158
 — общей солевой концентрации 150
 — скорости ионного обмена 152
 — следов металлов в воде 184
 — состава и констант устойчивости методом ионного обмена 154
Осадители 102
Осадочная хроматография
 — носители 102
 — осадители 102
 — получение и анализ хроматограмм 104
 — проявители 102
Отделение следов галлия от цинка 164

Пик хроматографический 12, 95
 — измерение высоты 97

— разрешение пиков 13
 — расчет площади 97—99
Пленка Нернста 36
Поверхностно-пористые носители 91
Подвижные фазы 55
 — в бумажной хроматографии 107
 — в газовой 128
 — в ионообменной 83, 86
 — в распределительной 94
 — в тонкослойной 123
Потенциал Доннана 30
Потенциометрическое определение обменной емкости 140
Противоион 19
Проявители 102

Разделение
 — алюминия и хрома (III) в виде аминацетилацетонатов 185
 — бериллия и меди 147
 — висмута (III), железа (III) и меди 156
 — галогенидов 157
 — железа и меди 144
 — катионов и анионов 148
 — кобальта и никеля 176, 146
 — магния, стронция, бария и кальция 181
 — цинка и меди 145
Размывание полосы 14—16
Распределительная хроматография
 — в тонком слое 57
 — на бумаге 53
 — применение 61
Растворители
 — в бумажной хроматографии 107
 — в тонкослойной 123
Ряды селективности 31

Сборники фракций 75
Селективность колонки 17
 — по Райхенбергу 32
Силикагель 89
Система для создания градиента 77
Скоростьопределяющая стадия 37
Сорбенты 79, 83
Сорбционно-фотометрическое определение меди 151
Стандартное отклонение пика 13
Статическая обменная емкость 136
Степень достижения равновесия 37

Тонкослойная хроматография
 — нанесение проб 118
 — нанесение слоя сорбента 116
 — носители 122
 — подложка 115
 — растворители 123

Удерживаемый объем 12
Уравнение Ван Деемтера 16

Факторы разделения 34
— определение 142
Фиксированный ион 19
Фракционирование 134
Фторопласт-4 90

Хелаты металлов
— летучесть 67, 68
— механизм удерживания 69
— строение 67

Хроматограмма
— восходящая 108, 109
— колоночная 94
— круговая 110
— нисходящая 110
— тонкослойная 179
— электрофоретическая 111

Хроматограф
— газовый, блок-схема 126
— жидкостной, блок-схема 76
Хроматографическая бумага 106, 169
Хроматографический анализ
— качественный 95, 104, 112, 124
— количественный 97, 104, 113, 124

Хроматография 8
— бумажная 53
— вытеснительная 11
— высокоскоростная жидкостная 76
— газо-адсорбционная 63
— газо-жидкостная 63
— жидкость-жидкостная (распределительная) 47
— классификация методов 8—9
— осадочная 42
— тонкослойная 57
— фронтальная 9
— экстракционная (с обращенной фазой) 49
— электрофоретическая 111, 177
— элюентная 10

Целлюлоза 89
Цеолиты 80

Экстрагента вязкость 92—93
Электрофорез на бумаге 111
Элюент 10
Элюирование 85
Эффективность хроматографической колонки 13
— определение 159
Эффлюент 10, 75

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1 Теоретические основы хроматографических методов	
Глава 1. Основы метода жидкостной хроматографии	5
1.1. Введение	5
1.1.1. История открытия и сущность хроматографического метода	5
1.1.2. Классификация хроматографических методов	8
1.1.3. Некоторые общие положения хроматографии	9
1.2. Основные принципы хроматографического разделения	11
1.2.1. Разрешение	12
1.2.2. Эффективность колонки	13
1.2.3. Селективность колонки	17
1.3. Жидкость-твердая хроматография	19
1.3.1. Ионный обмен и ионообменная хроматография	19
1.3.2. Осадочная хроматография	42
1.4. Жидкость-жидкостная (распределительная) хроматография	47
1.4.1. Основы распределительной колоночной хроматографии	53
1.4.2. Распределительная хроматография на бумаге	57
1.4.3. Распределительная хроматография в тонком слое	61
1.4.4. Применение распределительной хроматографии	61
Глава 2. Основы метода газовой хроматографии	63
2.1. Особенности метода	63
2.2. Газохроматографический анализ неорганических веществ	64
2.2.1. Требования к анализируемым веществам	64
2.2.2. Анализ металлов и их соединений	65
2.2.3. Анализ хелатов металлов	66
2.2.4. Определение воды	70
2.3. Достоинства и области применения газовой хроматографии	70
2 Аппаратура, сорбенты, неподвижные и подвижные жидкие фазы, техника работы	
Глава 3. Жидкостная хроматография	72
3.1. Жидкостная колоночная хроматография (ионообменная и распределительная)	72
3.1.1. Аппаратура	72
3.1.2. Сорбенты и подвижные фазы в ионообменной хроматографии	79
3.1.3. Носители, неподвижные и подвижные фазы в распределительной хроматографии	87
3.1.4. Получение и анализ колоночных хроматограмм	94
3.2. Осадочная хроматография	101
3.2.1. Аппаратура, носители, осадители, проявители	101
3.2.2. Получение и анализ хроматограмм	104
3.3. Бумажная распределительная хроматография	105
3.3.1. Аппаратура и техника работы	105
3.3.2. Носители и растворители	106
3.3.3. Получение и анализ хроматограмм	108
3.4. Тонкослойная распределительная хроматография	115
3.4.1. Аппаратура и техника работы	115
3.4.2. Носители и растворители	122
3.4.3. Получение и анализ хроматограмм	123

Глава 4. Газовая хроматография	126
4.1. Аппаратура	126
4.2. Подвижные фазы	128
4.3. Неподвижные фазы	129
4.4. Носители неподвижных жидких фаз	131
4.5. Детекторы	131
3 Лабораторные работы	
1. Ионный обмен и ионообменная хроматография	134
Работа 1. Подготовка ионообменников к работе	134
Работа 2. Определение влажности ионообменников	136
Работа 3. Определение статической обменной емкости (СОЕ) ионообменников	136
Работа 4. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионообменников	138
Работа 5. Метод потенциометрического определения обменной емкости ионообменников	140
Работа 6. Определение набухания катионообменника КУ-2×8	141
Работа 7. Определение факторов разделения элементов	142
Работа 8. Разделение ионов железа (III) и меди	144
Работа 9. Разделение ионов цинка и меди на анионообменнике ЭДЭ-10	145
Работа 10. Разделение кобальта и никеля	146
Работа 11. Анализ бериллиевой бронзы (разделение бериллия и меди)	147
Работа 12. Разделение катионов и анионов	148
Работа 13. Определение общей солевой концентрации растворов	150
Работа 14. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств меди	151
Работа 15. Определение скорости ионного обмена статическим методом	152
Работа 16. Определение состава и констант устойчивости комплексов методом катионного обмена	154
2. Осадочная хроматография	156
Работа 17. Разделение и обнаружение ионов висмута (III), железа (III), меди (II)	156
Работа 18. Разделение и обнаружение галогенидов	157
Работа 19. Количественное определение железа (III)	158
Работа 20. Количественное определение никеля	158
3. Распределительная хроматография	159
3.1. Колоночная распределительная хроматография	159
Работа 21. Определение эффективности хроматографической колонки	159
Работа 22. Определение коэффициентов распределения элементов	161
Работа 23. Определение емкости колонки	163
Работа 24. Отделение следов галлия от больших количеств цинка	164
Работа 25. Определение микроколичеств индия в свинце особой чистоты	165
Работа 26. Концентрирование микропримесей железа из металлической меди, ее солей, из бронз и латуней	166
Работа 27. Концентрирование и определение следов железа в алюминии высокой чистоты	168
3.2. Бумажная распределительная хроматография	169
Работа 28. Определение разделительной способности хроматографической бумаги	169
Работа 29. Идентификация некоторых элементов	170
Работа 30. Разделение некоторых катионов и определение R_f	173
Работа 31. Определение коэффициентов распределения некоторых элементов	175
Работа 32. Разделение и количественное определение микроколичеств кобальта и никеля	176
Работа 33. Разделение катионов методом электрохроматографии на бумаге	177
3.3. Тонкослойная распределительная хроматография	178
Работа 34. Изучение эффективности хроматографического разделения	178
Работа 35. Разделение смеси некоторых катионов	180

Работа 36. Разделение и идентификация катионов магния, стронция, бария и кальция	181
Работа 37. Количественное определение кобальта, свинца (II) и магния в сточных водах	183
Работа 38. Разделение и определение следов металлов в воде	184
4. Газовая хроматография	185
Работа 39. Разделение и количественное определение алюминия и хрома (III) в виде аминоацетилацетонатов	185
Работа 40. Определение содержания воды в ацетоне	187
Работа 41. Качественный и количественный анализ смеси спиртов	188
5. Высокоэффективная жидкостная хроматография	190
Работа 42. Разделение и количественное определение следовых количеств никеля, железа (III), меди и кобальта в виде хелатов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	190
Приложение	192
Литература	201
Предметный указатель	202

Учебное издание

Татьяна Алексеевна Белявская,
Таисия Александровна Большова,
Галина Демьяновна Брыкина

**ХРОМАТОГРАФИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**
Практическое руководство

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор Г. С. Гольденберг
Мл. редакторы С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина
Художник В. В. Гарбузов
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Технический редактор Т. А. Новикова
Корректор С. К. Завьялова
ИБ № 5518

Изд. № ХИМ-740. Сдано в набор 20.12.85. Подп. в печать 23.04.86.
Формат 60×90¹/₁₆. Бум. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать
высокая. Объем 13 усл. печ. л.+0,25 усл. печ. л. форзац. 13,5 усл.
кр.-отт. 13,96 уч.-изд. л. + 0,38 уч.-изд. л. форзац. Тираж 5500 экз.
Заказ № 2108. Цена 80 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул.,
д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государствен-
ном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.