

К. М. ОЛЬШАНОВА, М. А. ПОТАПОВА, Н. М. МОРОЗОВА

ПРАКТИКУМ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Под редакцией докт. хим. наук К. М. Ольшановой

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов нехимических
специальностей вузов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА 1970

Ольшанова К. М. и др.

- О56 Практикум по хроматографическому анализу. Учебн. пособие для студентов нехимических специальностей вузов. Под ред. К. М. Ольшановой. М., «Выш. школа», 1970.
312 с. с илл.

Перед загл. авт.: К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, Н. М. Морозова.

Предлагаемый лабораторный практикум включает методики, разработанные как непосредственно авторами в Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности, так и заимствованные из опубликованных в печати источников. В каждом отдельном случае авторы делают ссылку на оригинальную литературу. В пособии приведено описание 53 лабораторных работ.

Описанию лабораторных работ по каждому виду хроматографии предпослано небольшое теоретическое введение, указаны возможности применения метода, необходимые расчеты, формулы, особенности техники выполнения работы и т. д.

2—5—5

346—69

543

Рецензенты: чл.-корр. АН СССР К. В. Чмутов и кафедра аналитической химии Воронежского ун-та (зав. кафедрой докт. хим. наук В. П. Мелешко).

*Ольшанова Калерия Максимовна, Потапова Мария Александровна,
Морозова Надежда Михайловна*

ПРАКТИКУМ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Редактор А. В. Бородина,
переплет художника В. Н. Панферова,
технический редактор З. А. Муслимова,
художественный редактор Т. М. Скворцова,
корректор А. И. Гурычева

Сдано в набор 17/IV—69 г. Подп. к печати 16/XII—69 г.
Формат 84×108¹/₃₂ Объем 9,75 печ. л. Усл. п. л. 16,38 Уч.-изд. л. 15,68
Изд. № ХИМ—356 Тираж 10 000 экз. Цена 73 коп.

Тематический план издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы)
на 1969 г. Позиция № 346

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,

Издательство «Высшая школа»

Московская типография № 8 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР,
Хохловский пер., 7. Зак. 3823

ВВЕДЕНИЕ

Хроматографический метод анализа был предложен в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.

Он писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты... расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцветченный препарат я назвал *хроматограммой*, а соответствующий метод анализа — *хроматографическим методом*». Работы М. С. Цвета послужили фундаментом для развития остальных видов хроматографии. Впоследствии хроматографический метод нашел применение и для анализа неокрашенных веществ, осуществляемого в любых средах.

Хроматографический метод является физико-химическим методом разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ и основан на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего разделяемые вещества, через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения элементарных актов сорбции и десорбции.

В хроматографическом методе применяются следующие способы выполнения анализа: фронтальный, вытеснительный, элюентный.

При *фронтальном анализе* исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки. При анализе

двухкомпонентной системы, содержащей вещества А и В, первым из колонки вытекает чистый растворитель, затем, после насыщения сорбента менее сорбирующимся веществом В, из колонки вытекает раствор, содержащий компонент В, когда же сорбент насытится веществом А, в приемник начинают поступать два компонента раствора: А и В, т. е. исходный раствор. В случае многокомпонентной системы исходная концентрация раствора, вытекающего из колонки, будет достигнута только после полного насыщения сорбента всеми компонентами смеси.

При фронтальном анализе только наименее сорбируемое вещество может быть получено в чистом виде. Полного разделения исследуемой смеси на составные компоненты не достигается.

При *вытеснительном анализе* в колонку вводят порцию раствора смеси веществ А и В (или многокомпонентной смеси) и с помощью сильнее сорбирующегося вещества D вытесняют ранее сорбированные компоненты А и В. Вытеснение сорбированных веществ или ионов из сорбента происходит в соответствии с их избирательной сорбируемостью. Введенное вещество D вытесняет компонент А, который, в свою очередь, вытесняет наименее сорбируемый компонент В. Происходит перемещение веществ А и В вдоль слоя сорбента со скоростью, равной скорости движения вытеснителя D. При вытеснительном анализе можно получить в чистом виде оба компонента. Первой из колонки вытекает фракция, содержащая наименее сорбируемый компонент В, затем фракция, содержащая компонент А. Между зоной первого и последующего компонента может образоваться промежуточная зона, содержащая смесь двух соседних компонентов.

Полнота разделения зависит от условий проведения анализа.

При *элюентном анализе* в колонку вводят порцию исследуемого раствора смеси компонентов А, В, С и т. д. и получают хроматограмму, где положение компонентов смеси вдоль колонки в перекрывающихся зонах соответствует их сорбируемости, например $A > B > C$. Нижняя зона хроматограммы содержит чистое вещество С. Сорбент промывают чистым растворителем. В результате компоненты смеси, вытесняя друг друга, перемещаются вдоль колонки. Вначале собирают компонент С, затем В и А.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

а) по агрегатному состоянию, в котором производится разделение смеси на компоненты — газовая, жидкостная и газо-жидкостная хроматография;

б) по механизмам разделения — адсорбционная (жидкостная, газовая), распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография;

в) по форме проведения процесса — колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная и хроматография в тонком слое — ХТС).

В ряде случаев разделение веществ может происходить в результате нескольких одновременно действующих механизмов. Это приводит к образованию хроматограмм смешанного типа, однако один из процессов всегда является доминирующим.

Применение хроматографических методов. Простота, эффективность и универсальность хроматографического метода обусловили широкое применение хроматографии для решения различных вопросов органической и неорганической химии, в биологии, медицине, физике и многих других направлениях, в лабораторных и в производственных условиях.

В настоящее время хроматографический метод позволяет решать следующие задачи.

1. Разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты; разделение и выделение растительных и животных пигментов; обогащение изотопов, редкоземельных и других веществ.

2. Очистка веществ от примесей.

3. Концентрирование вещества из сильно разбавленных растворов.

4. Определение молекулярной структуры некоторых соединений путем установления связи между сорбируемостью и строением данного вещества.

5. Определение качественного и количественного состава смесей веществ.

В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают аналитическую, препаративную и промышленную хроматографии.

Аналитическая хроматография применяется для определения качественного и количественного состава анализируемых веществ.

Препаративная хроматография — для выделения вещества в чистом виде из сложных смесей в лабораторных условиях или в производственных (промышленная хроматография).

Задачей данного практикума является ознакомление с приемами аналитической и препаративной хроматографии.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР К. В. Чмутову и проф., докт. хим. наук В. П. Мелешко за ценные советы при рецензировании рукописи, а также редактору А. В. Бородиной за внимательное редактирование рукописи.

Список принятых обозначений

- a — количество сорбированного вещества, соответствующее равновесному состоянию;
- a^0 — то же в расчете на 1 г сорбента;
- a_∞ — предельное количество сорбированного вещества;
- a_i — концентрация i -го компонента газовой смеси в жидкости;
- c — концентрация;
- c_0 — начальная концентрация;
- c_a — концентрация вещества в слое сорбента;
- c_D — концентрация вытеснителя;
- c_{\max} — концентрация, соответствующая максимуму на хроматографической кривой;
- c_{\min} — концентрация, соответствующая минимуму на хроматографической кривой при неполном разделении двух компонентов;
- d — диаметр колонки;
- d_3 — диаметр зерна сорбента;
- D — коэффициент диффузии;
- $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии;
- E — обменная емкость ионита (по функциональным группам);
- $E_{\text{полн}}$ — полная обменная емкость ионита;
- E_p — рабочая емкость ионита в динамических условиях;
- h — высота хроматографического пика;
- k — константа Больцмана;
- K_1 — первый критерий разделения;
- K_2 — второй критерий разделения;
- $K_{A, B}$ — константа ионного обмена для ионов А и В;
- K_c — коэффициент селективности;
- K_p — коэффициент распределения;
- K_n — калибровочный коэффициент по высоте хроматографического пика;
- K_n — то же по площади пика;
- $K_{V_R^h}$ — то же по произведению удерживаемого объема на высоту хроматографического пика;
- l — длина колонки или слоя сорбента;
- l_{\min} — минимальная длина слоя сорбента, необходимая для разделения смеси;
- M — масса сорбента, соответствующая единице длины слоя адсорбента;
- Q_l — количество адсорбированного и растворенного вещества, содержащегося в единице длины сорбента;
- r — радиус зерна сорбента;
- R — газовая постоянная;
- R_f — отношение скорости движения зоны компонента к скорости движения подвижной фазы;
- R_F — относительная скорость перемещения компонентов смеси в газо-жидкостной хроматографии;

- S — поперечное сечение колонки;
 T — абсолютная температура;
 u_c — линейная скорость перемещения вещества вдоль слоя сорбента;
 u_x — скорость передвижения переднего края зоны адсорбированного вещества;
 u_p — скорость передвижения переднего края растворителя;
 V_0 — объем газа-носителя или растворителя, а также свободный объем колонки;
 V_r — объем газа или раствора, приходящийся на единицу длины сорбента, $см^3$;
 V — объем адсорбированного слоя или жидкой неподвижной фазы;
 V_R — удерживаемый объем;
 $V_{R,m}$ — удельный удерживаемый объем;
 V_R — приведенный удерживаемый объем;
 V_D^0 — удельный удерживаемый объем вытеснителя;
 $V_{эфф}$ — приведенный удерживаемый объем, исправленный с учетом перепада давления на выходе из колонки;
 V_{max} — объем промывного раствора, соответствующий максимуму на выходной кривой;
 V_n^0 — удельный объем пор сорбента;
 w — объемная скорость газа, $см^3/мин$;
 x_f — смещение фронта растворителя;
 γ — коэффициент активности раствора;
 Γ — коэффициент Генри;
 μ — ширина полосы на хроматограмме;
 $\mu_{0,5}$ или $\mu_{1/2}$ — ширина полосы на хроматограмме, измеренная на $1/2$ высоты пика;
 τ_D — время диффузии;
 τ_R — время удерживания;
 τ_R — исправленное время удерживания.

Глава I

АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ЖИДКОСТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

В адсорбционной хроматографии разделение веществ обусловливается различием адсорбционных свойств компонентов разделяемой смеси, растворенных в жидкой фазе.

М. С. Цвет установил закон адсорбционного замещения, заключающийся в том, что адсорбируемые вещества способны вытеснять друг друга из их адсорбционных соединений: «Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд: $A > B > C$, 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» [1].

Зональное распределение веществ раствора в колонке адсорбента выражает относительное положение их в адсорбционном ряду (рис. 1).

Силы взаимодействия, обуславливающие адсорбцию, зависят от структуры молекул и могут иметь различную природу [2]. Общая энергия взаимодействия молекул складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил [3, 4].

Дисперсионные силы — это, в основном, силы электрокинетические. Они имеют определяющее значение при взаимодействии между молекулами неполярного растворителя и неполярного растворенного вещества (адсорбция на угле и подобных ему материалах) [5].

Однако часто на дисперсионное взаимодействие могут накладываться ориентационные и индукционные силы, которые проявляются главным образом при физической адсорбции на поверхности ионных кристаллов.

Ориентационное взаимодействие, имеющее характер электростатических сил, проявляется при адсорбции полярных молекул на

поверхностях, несущих постоянные электрические заряды (диполи, ионы). Индукционное взаимодействие обуславливается появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности адсорбента, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимися диполями. Все эти силы являются силами притяжения, вследствие этого взаимодействие между частицами адсорбента и сорбата в газовой фазе аналогично взаимодействиям в конденсированных средах, например в растворах, где расстояния между частицами также малы.

Явление адсорбции имеет много общего с молекулярной ассоциацией в жидкостях. Так, при адсорбции молекул воды, спиртов, эфиров, аминов и т. д. на адсорбентах, например на силикагеле, поверхность которого покрыта гидроксильными группами, в дополнение к неспецифическим дисперсионным, ориентационным и индукционным взаимодействиям происходит образование комплексных соединений с водородной связью [6].

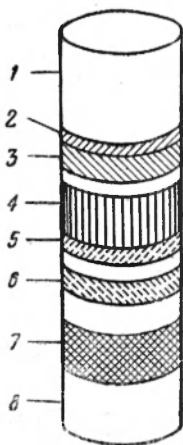


Рис. 1. Хроматограмма хлорофилла по Цвету:

1—бесцветная зона (коллоидальные спутники хлорофилла); 2—желтая (ксантофилл β); 3—желто-зеленая (хлорофиллин β); 4—сине-зеленая (хлорофиллин α); 5, 6, 7—желтые (ксантофилл α); 8—серая (хлорофиллин)

На поверхности твердого тела находятся участки, силовое поле которых способно притягивать молекулы посторонних веществ. Максимальное количество адсорбированного вещества соответствует покрытию поверхности адсорбента мономолекулярным слоем.

Между поверхностью адсорбента и средой устанавливается подвижное равновесие, определяемое равенством скоростей адсорбции и десорбции [4, 7, 8, 9].

Каждой концентрации адсорбируемого вещества отвечает определенное равновесное количество его на адсорбенте. Разделение веществ в адсорбционной хроматографии определяется многократным повторением элементарных актов сорбции и десорбции и различием сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при постоянной температуре выражается *изотермой адсорбции* (рис. 2).

Рассматривая график изотермы адсорбции, можно заметить, что с ростом концентрации адсорбция возрастает

лишь до некоторого предела. По теории Лэнгмюра, предельная адсорбция наступает, когда на поверхности адсорбента образуется насыщенный мономолекулярный слой, экранирующий силовое поле адсорбента. Мономолекулярная адсорбция наблюдается на гладких поверхностях. На адсорбенте происходит не только адсорбция молекул из окружающей среды, но и их возврат в окружающую среду — десорбция. В результате между поверхностью адсорбента и средой устанавливается подвижное равновесие, определяемое равенством скоростей адсорбции и десорбции молекул.

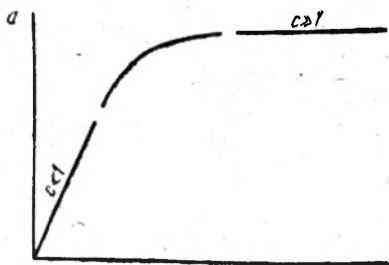


Рис. 2. Изотерма сорбции:
 a — величина адсорбции; c — концентрация газа

Для скорости процесса адсорбции $u_{\text{адс}}$ можно написать уравнение

$$u_{\text{адс}} = k_1 c (1 - \theta),$$

где k_1 — постоянная; θ — доля занятых мест на адсорбенте; c — концентрация вещества в растворе.

Число десорбирующихся молекул пропорционально общему числу адсорбированных молекул. Поэтому скорость десорбции равна:

$$u_{\text{дес}} = k_2 \theta,$$

где k_2 — постоянная.

В состоянии равновесия скорости $u_{\text{адс}}$ и $u_{\text{дес}}$ равны между собой, поэтому

$$k_1 c (1 - \theta) = k_2 \theta.$$

Решая уравнение относительно θ и заменяя $k_1/k_2 = b$, где b — константа, характеризующая поверхностную активность вещества, получим:

$$\theta = \frac{bc}{1 + bc}.$$

Если обозначить через a количество адсорбированного вещества, соответствующее равновесному состоянию при

заданной концентрации, а максимальное число мест на адсорбенте, которое может быть занято молекулами адсорбированного вещества, обозначить через a_{∞} , то $a = a_{\infty} \theta$, а уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра для одного компонента будет иметь вид

$$a = a_{\infty} \frac{bc}{1 + bc},$$

где c — равновесная концентрация.

Уравнение Лэнгмюра вполне удовлетворительно описывает зависимость величины адсорбции от концентрации. Из уравнения следует, что существует предел адсорбции, т. е. увеличение концентрации раствора выше определенного значения не приводит к дальнейшему увеличению количества адсорбированного вещества. Изотермы адсорбции Лэнгмюра по своему виду аналогичны как изотермам адсорбции газов и паров, так и изотермам адсорбции из растворов. На процесс адсорбции молекул из жидких сред оказывает влияние присутствие растворителя, молекулы которого, адсорбируясь на поверхности сорбента, уменьшают адсорбируемость растворенного вещества, что искажает изотерму адсорбции. Поэтому следует подбирать растворитель с наименьшей сорбционной способностью по отношению к применяемому адсорбенту. В случае сорбции поляризованных молекул образуются последовательно вторичный и последующие адсорбционные слои. Изотерма адсорбции имеет S-образную форму. В этом случае с увеличением концентрации вещества адсорбция его возрастает.

На величину адсорбции оказывает влияние также и ряд других факторов, к числу которых относятся структура сорбента, температура и др. [7, 8, 9].

Рассмотрим способы выполнения хроматографического анализа.

Элюентный (проявительный) способ хроматографического разделения заключается в том, что в верхнюю часть колонки через дозирующее устройство вводят небольшое количество газообразной (или жидкой) смеси компонентов, которая затем вымывается (элюируется) непрерывным потоком практически не адсорбирующегося (или не растворяющегося в неподвижной жидкости) газа-носителя (или растворителя). В этом случае у выхода из колонки в токе газа-носителя сначала появляется наиме-

Отрезок AC соответствует *начальному удерживаемому объему*. Это объем растворителя (газа-носителя) от момента ввода пробы в колонку до проскока компонента.

Отрезок AD соответствует *конечному удерживаемому объему*. Это объем растворителя (газа-носителя) от момента ввода пробы в колонку до появления на выходе промежуточной зоны чистого растворителя.

Отрезок AB соответствует *удерживаемому объему растворителя* (газа-носителя) V_0 (свободный объем колонки, газовый объем).

Время, соответствующее объему V_R , т. е. время от ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика, называется *временем удерживания* τ_R .

Отрезок BF соответствует приведенному удерживаемому объему V_R' , который находят вычитанием свободного объема колонки V_0 из величины удерживаемого объема компонента V_R :

$$V_R' = V_R - V_0.$$

Соответственно находят приведенные начальный и конечный удерживаемые объемы. Время, соответствующее приведенному удерживаемому объему, называется *приведенным временем удерживания* τ_R' .

Понятие об удерживаемом объеме весьма важно в хроматографии. Удерживаемый объем зависит от многих факторов, в том числе от скорости потока, температуры, природы и количества подвижной и неподвижной фазы.

Фронтальный анализ. При фронтальном анализе исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки и следят за появлением фракций отдельных компонентов в вытекающем растворе. Для случая раствора, содержащего один компонент, количество адсорбированного вещества в растворе при установившемся равновесии может быть определено по следующей формуле:

$$a = V_R c,$$

где a — количество вещества, адсорбированного при данных условиях; c — концентрация вещества в растворе; V_R — удерживаемый объем, см^3 .

После того как объем пропускаемого раствора превышает V_R , раствор будет проходить через адсорбент без изменения концентрации.

Если определить количество адсорбированного вещества в расчете на 1 г адсорбента (a^0), то формула $a = V_R c$ примет вид:

$$a^0 = V_{R,m}^0 c,$$

где $V_{R,m}^0$ — удельный удерживаемый объем.

Удельным удерживаемым объемом называют величину удерживаемого объема, отнесенную к единице массы адсорбента.

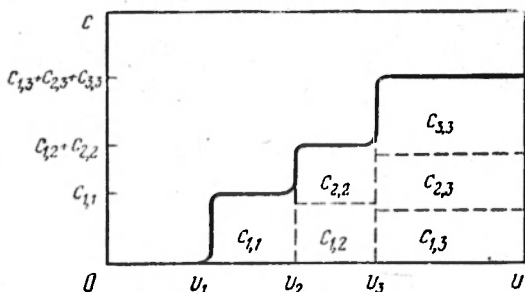


Рис. 4. Выходная кривая фронтального анализа:

V — объем вытекающего из колонки фильтрата;
 c — концентрация веществ в фильтрате

Так как $a = f(c)$, то уравнение может быть представлено в виде:

$$V_{R,m}^0 = \frac{f(c)}{c}.$$

Фронтальный анализ удобен для экспериментального определения изотерм адсорбции, т. е. $f(c)$. Меняя концентрацию исходного раствора, находят количество вещества, адсорбированного при данных условиях.

При проведении фронтального анализа растворов, содержащих несколько компонентов, на хроматографической кривой возникает соответствующее количество ступеней (рис. 4).

Первая ступень соответствует наименее адсорбирующемуся веществу 1, вторая — двум компонентам (1+2) и третья — трем компонентам (1+2+3). В этом случае происходит адсорбционное вытеснение, возникающее при одновременной адсорбции нескольких веществ на одном адсорбенте.

Адсорбирующиеся вещества, стремясь занять активные центры на поверхности адсорбента, взаимно уменьшают величину адсорбции.

Вытеснительный анализ. При вытеснительном анализе в качестве вытеснителя подбирается вещество D, которое адсорбируется из данного растворителя на выбранном сорбенте сильнее любого из компонентов анализируемой

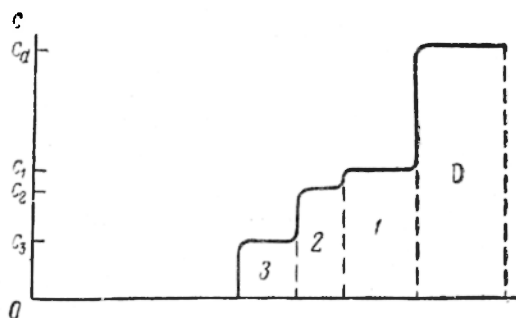


Рис. 5. Выходная кривая вытеснения трех веществ:

D — вытеснитель; V — объем фильтрата, см^3 ; c — концентрация веществ в фильтрате; c_1, c_2, c_3 — концентрация вытесняемых веществ; c_D — концентрация вытеснителя

смеси. Компоненты смеси движутся вдоль слоя адсорбента впереди фронта вытеснителя в порядке увеличения адсорбционного сродства (рис. 5).

Для однокомпонентной системы зависимость между адсорбционными изотермами, определенными, например, при помощи фронтального анализа и удерживаемым объемом вытеснителя, может быть представлено уравнением

$$\frac{f_D(c_D)}{c_D} = \frac{f(c)}{c} = V_{R,D}^0$$

где c_D — концентрация вытеснителя; c — концентрация анализируемого вещества; $V_{R,D}^0$ — удельный удерживаемый объем вытеснителя, см^3 .

Если неизвестная смесь содержит несколько компонентов, обладающих различными изотермами адсорбции

и соответственно разными равновесными концентрациями, то для нее мы можем написать:

$$\frac{f_D(c_D)}{c_D} = \frac{f_1(c_1)}{c_1} = \frac{f_2(c_2)}{c_2} = \frac{f_3(c_3)}{c_3} = V_{R.D.}^0.$$

Эти уравнения решаются графическим путем, если для каждого компонента и вытеснителя известны изотермы адсорбции [3, 10]. На рис. 6 показана связь между диаграммой вытеснительного проявления и изотермами адсорбции. Точку *A* на изотерме, соответствующую концент-

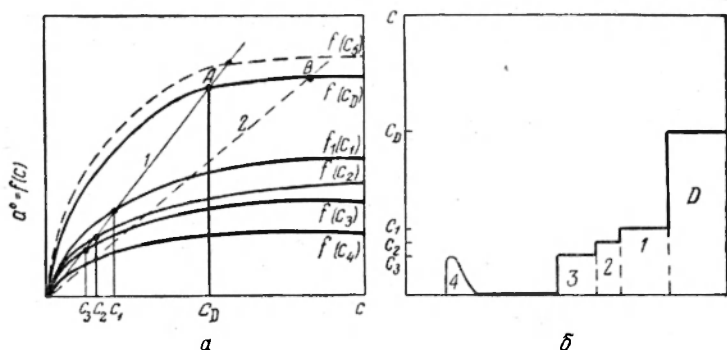


Рис. 6. Связь между изотермами адсорбции (а) и диаграммой вытеснительного анализа (б) смеси четырех веществ

рации вытеснителя c_D , соединяют с началом координат прямой (линия 1). Опуская из точек пересечения прямой 1 с изотермами компонентов перпендикуляры на ось абсцисс, получаем точки c_1 , c_2 , c_3 и т. д., соответствующие концентрации этих компонентов на выходе из колонки (см. рис. 6, а). Однако если один из компонентов, например четвертый, адсорбируется слабо и его изотерма адсорбции не пересекается с прямой, то для него нельзя получить равновесную концентрацию. Вытеснитель не может «догнать» компонент 4, и на диаграмме появляется отдельный пик (рис. 6, б). Увеличивая концентрацию вытеснителя, можно добиться вытеснения и этого компонента (см. рис. 6, а, линия 2). При этом соответственно увеличатся концентрации на выходе других компонентов.

Кривая $f(c_5)$ представляет собой изотерму адсорбции компонента, адсорбирующегося сильнее вытеснителя, этот компонент не может вытесняться в данных условиях.

В лабораторной практике для разделения сложных смесей чаще всего применяют проявительный анализ.

Если будем рассматривать однокомпонентную систему раствора, то после введения в колонку порции анализируемого раствора образуется зона адсорбированного вещества, содержащая постоянную концентрацию его, соответствующую равновесной. В этом случае общее количество адсорбированного и растворенного вещества, содержащееся в единице длины слоя адсорбента, определяется из уравнения

$$Q_l = V_l^0 c_0 + m f(c_0),$$

где $m f(c_0)$ — количество адсорбированного вещества, приходящегося на единицу длины слоя сорбента; m — масса адсорбента, соответствующая единице длины слоя адсорбента; $f(c_0)$ — величина удельной адсорбции при концентрации вещества c_0 ; V_l^0 — объем, занимаемый раствором в единице длины слоя адсорбента, см^3 . Ширина образующейся полосы в хроматограмме μ после пропускания $V \text{ см}^3$ раствора выразится уравнением

$$\mu = \frac{V c_0}{V_l^0 c_0 + m f(c_0)} = \frac{V}{V_l^0 + m \frac{f(c_0)}{c_0}}.$$

Промывание колонки проявителем вызывает движение зоны вниз. Смещение ее переднего края (x) выразится следующим уравнением:

$$x = \frac{V}{V_l^0 + m \frac{f(c_0)}{c_0}},$$

где V — объем пропущенного растворителя, см^3 .

Отдельные зоны полосы адсорбированного вещества, соответствующие различной концентрации, будут двигаться с различной скоростью [9, 11]. В зависимости от вида изотермы наблюдается три варианта распределения вещества.

1. При выпуклой изотерме адсорбции (рис. 7, а) нижний край зоны при промывании колонки растворителем будет стягиваться, становиться более резким, а верхний край размываться, что обуславливается различной скоростью движения зон хроматографируемых веществ в зависимости от их концентрации, причем скорость движения зон веществ с меньшей концентрацией будет медлен-

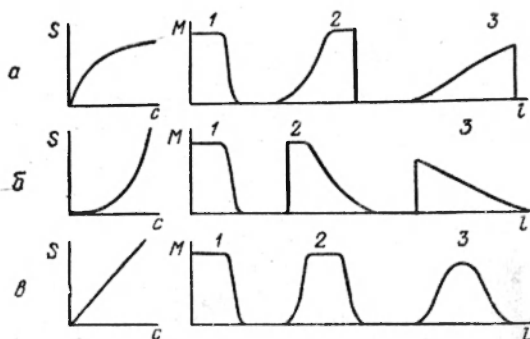


Рис. 7. Распределение вещества в колонке в зависимости от вида изотермы адсорбции в проявительном анализе:

а, б, в — изотермы адсорбции; *1, 2, 3* — кривые распределения вещества в колонке; *M* — количество хроматографируемого вещества; *l* — длина колонки; *S* — сорбированное вещество, *г*; *c* — концентрация вещества в растворе, *г*

нее, чем скорость зон веществ с большей концентрацией. Такое размывание хроматограммы (рис. 7, а, кривые 2, 3) принято называть образованием «хвостов» хроматограммы.

2. При вогнутой изотерме адсорбции, наоборот, при промывании колонки растворителем верхний край зоны будет более резким, а нижний — растянутым (рис. 7, б, кривые 2, 3).

3. При линейной изотерме адсорбции концентрация веществ на колонке распределяется симметрично вдоль зоны (рис. 7, в, кривые 2, 3).

Таким образом, зная форму изотермы адсорбции, можно иметь представление о характере распределения веществ в колонке, а также выбрать условия для хроматографического разделения сложных смесей.

Адсорбенты, жидкая фаза

Адсорбенты. Адсорбенты представляют собой пористые или порошкообразные тела с хорошо развитой поверхностью, удерживающей молекулы газов или жидкостей. Адсорбенты делят на две группы:

1) неполярные (гидрофобные), например активированный уголь;

2) полярные (гидрофильные), например силикагель, окись алюминия, искусственные и природные силикаты. Обе группы отличаются по своим адсорбционным свойствам.

Адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем у неполярных. Этим различием следует пользоваться при выборе адсорбентов. На полярном сорбенте энергия адсорбции возрастает с увеличением размеров молекул адсорбируемого вещества, причем энергия адсорбции тем больше, чем выше полярность адсорбируемого вещества. При нагревании с неполярного адсорбента вещества десорбируются в соответствии с их температурами кипения, в случае полярного адсорбента вначале происходит десорбция наименее полярных соединений.

В адсорбционно-жидкостной хроматографии применяют органические и неорганические адсорбенты. Из органических адсорбентов применяют сахарозу, инсулин, молочный сахар, целлюлозу, крахмал. Из неорганических адсорбентов наиболее употребительны активированная окись алюминия, карбонат кальция, окись кальция, окись цинка, окись магния, активированный уголь, некоторые минералы (главным образом различные сорта глин).

Применяемые адсорбенты не должны вступать в химические реакции с растворителями и хроматографируемыми веществами, должны иметь достаточную адсорбционную способность.

Активность адсорбента в значительной мере определяется способом его приготовления.

Жидкая фаза. Жидкими фазами для получения адсорбционных хроматограмм являются растворители, обладающие слабой адсорбируемостью на применяемых адсорбентах.

При выборе растворителей руководствуются правилом, согласно которому неполярные (гидрофобные) адсорбенты, как, например, активированные угли, адсорбируют из полярных растворителей, особенно из воды и спирта, значительно лучше, чем из неполярных; полярные же (гидрофильные) адсорбенты хуже адсорбируют из полярных растворителей и лучше адсорбируют из неполярных.

Для получения хроматограмм на полярных адсорбентах применяют такие малополярные растворители, как петролейный эфир, бензин, бензол. Для промывания хроматограмм используют обычно тот же растворитель.

Если по условиям опыта необходимо разделить в колонке вещества перевести в фильтрат, применяют растворители, вытесняющие адсорбированные вещества из колонки. Хорошими вытеснителями на полярных адсорбентах являются спирты, эфиры, пиридин и др. Часто практикуется последовательное промывание колонки с полученной на ней хроматограммой рядом растворителей с постепенно увеличивающейся десорбционной способностью, например промывают колонку петролейным эфиром, затем бензолом, этиловым эфиром, хлороформом и т. д. При этом последовательно вытесняются отдельные компоненты смеси.

Аппаратура

1. Хроматографические колонки. В жидкостной адсорбционной хроматографии выбор колонок чаще всего производится опытным путем. Установлено, что наилучшие результаты обычно достигаются при отношении l/d в пределах 40—100.

Применяют колонки цилиндрической, конической форм (рис. 8), в отдельных случаях применяют колонки специальной конструкции. Высота их колеблется от нескольких сантиметров до 5—20 м, а диаметр — от нескольких миллиметров до 5—15 см. В качестве материала чаще всего применяют стекло и реже нержавеющей сталь, металл. Работа колонок может осуществляться под давлением либо под вакуумом (рис. 9, а, б).

Опыт показывает, что четкость адсорбционного разделения выше под вакуумом вследствие более полного удаления воздуха из пор адсорбента. Часто вполне удовле-

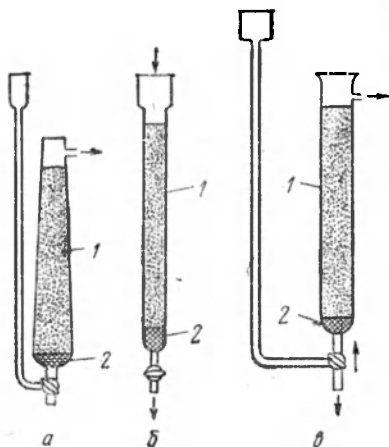


Рис. 8. Формы хроматографических колонок:

a — колонка с конусообразным сужением; *б* — цилиндрическая колонка с нисходящим потоком жидкости; *в* — цилиндрическая колонка с восходящим потоком жидкости; 1 — сорбент; 2 — стеклянная вата

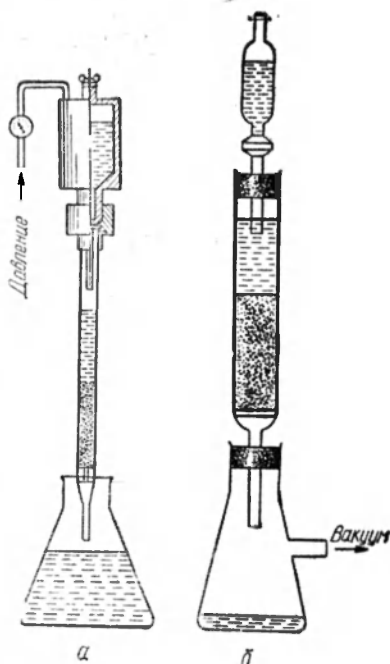


Рис. 9. Хроматографические колонки, работающие при повышенном давлении (*a*) и под вакуумом (*б*)

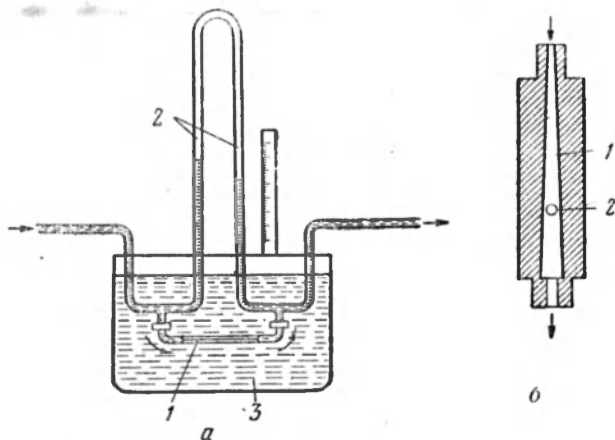


Рис. 10. Индикаторы скорости потока:

a — обращенный реометр (1 — сменный капилляр; 2 — манометрическая трубка; 3 — термостат); *б* — обращенный ротаметр (1 — конический канал; 2 — поплавков)

творительный эффект разделения получают при использовании колонок типа бюреток для титрования.

Реометры и ротаметры. Удобным прибором для измерения скорости потока жидкости является обращенный реометр (рис. 10, а). Разность уровней жидкости в коленях реометра зависит от скорости потока, плотности жидкости, а также от величины сопротивления капилляра (его диаметра и длины). Перед работой реометр должен быть предварительно откалиброван. Устанавливается реометр на пути жидкости между напорным сосудом и колонкой.

Обращенный ротаметр (рис. 10, б) состоит из вертикальной трубки с коническим расширяющимся книзу каналом 1, в котором находится поплавок 2 с диаметром, равным диаметру верхней узкой части канала. Расстояние, на которое опустится поплавок, зависит от плотности протекающей жидкости и скорости потока. Применение обращенного ротаметра возможно не только на входе, но и на выходе из колонки.

Пробоотборники. В хроматографическом анализе жидкостей иногда возникает необходимость отбора большого числа проб, объем или масса которых должны быть известны. Подобные операции связаны с затратой труда, времени и внимания. Поэтому имеет большое значение применение специальных автоматических и полуавтоматических устройств [12].

Для отбора проб могут быть применены *коллекторы* (сборники фракций) карусельного и линейного типа (рис. 11). По мере заполнения приемника вытекающей из колонки жидкостью до определенного веса или объема под колонку автоматически подается очередной пустой приемник.

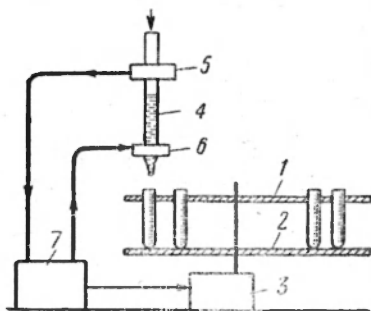


Рис. 11. Схема карусельного коллектора для отбора проб:

1, 2 — диски; 3 — электромотор; 4 — дозатор; 5 — фотоэлектрический сигнализатор уровня; 6 — электромагнитный клапан; 7 — реле, подающее сигнал к открытию электромагнитного клапана после достижения заданного уровня жидкости в пробирке

Дозирующие устройства могут основываться на различных принципах. В устройствах, дозирующих по объему, заданный объем жидкости определяется электромагнитным клапаном и уравнимером. При достижении жидкостью определенного уровня электромагнитный клапан срабатывает и жидкость стекает в приемник. Одновременно срабатывает и механизм коллектора, подавая очередную незаполненную пробирку.

Действие устройств, дозирующих по весу, основано на принципе гидростатических весов.

Каплесчетные устройства. Дозатор снабжен электрической схемой, позволяющей суммировать электрические импульсы, возникающие при падении капель жидкости из колонки. Далее сигнал подается исполнительному механизму карусельного или линейного коллектора.

Качественный и количественный анализ хроматограмм

Заключительной стадией хроматографического анализа смеси веществ является качественный и количественный анализ полученной хроматограммы [3, 8, 11].

При разделении смеси веществ на хроматографической колонке различают первичную хроматограмму, промытую и проявленную.

Первичную хроматограмму получают при фильтрации через хроматографическую колонку смеси веществ. Однако при этом не происходит полного разделения смеси. Образовавшиеся зоны состоят из нескольких веществ и только первая, самая нижняя зона содержит в чистом виде один, наименее адсорбируемый, компонент.

При хроматографировании смеси ограничиваются получением хроматограммы в колонке (колоночная хроматография) или переводят хроматографируемые вещества в фильтрат. При этом, собирая последовательно вытекающие из колонки порции фильтрата, получают так называемую *жидкостную хроматограмму*. По данным количественного анализа жидкостной хроматограммы строят выходную кривую разделения веществ.

Первичная хроматограмма может дать исследователю ценные сведения о качественном и количественном составе смеси веществ.

Промытая хроматограмма получается при промывании первичной хроматограммы чистым растворителем.

В адсорбционной хроматографии промывание дает возможность произвести полное разделение смеси, если компоненты достаточно различаются по адсорбционной способности.

1. Послойный метод анализа. Классический хроматографический анализ по М. С. Цвету позволяет определять качественный состав смеси по окраске зон адсорбента. При этом отпадает необходимость вымывания из колонки компонентов разделяемой смеси. Чтобы определить количественный состав, столбик адсорбента разрезают на отдельные части, соответствующие зонам, и извлекают из них адсорбированные компоненты. Послойный количественный анализ смеси окрашенных веществ требует практически полного разделения компонентов.

Производить анализ веществ непосредственно на колонке можно с помощью специальных приемов.

Если зоны компонентов не окрашены, хроматограмму можно «проявить». В качестве проявителя используют различные соединения, образующие с сорбированными в колонке веществами окрашенные соединения.

Для проявления зон пользуются также способностью некоторых веществ люминесцировать под действием ультрафиолетовых лучей — *ультрахроматографический анализ*. Этот метод обладает высокой чувствительностью и применяется для анализа неорганических веществ и сложных органических смесей. Если компоненты смеси не люминесцируют сами, то обычно добавляют к смеси флюоресцирующий индикатор (0,001—0,005% от массы пробы).

При анализе смесей органических веществ применяется *метод цветных индикаторов*. Особенность его заключается в том, что он требует специальной подготовки адсорбционной колонки. Перед загрузкой адсорбента в колонку на ее внутренние стенки наносят цветные индикаторы в виде узких продольных полос. После этого в колонку засыпают адсорбент и вводят исследуемую смесь. В результате взаимодействия адсорбированных веществ с индикаторами на полоске индикатора образуются окрашенные зоны, длина которых позволяет судить о количественном составе смеси.

Ультрахроматографический метод, а также метод с флюоресцирующими и цветными индикаторами требуют прозрачных хроматографических колонок.

Послойный анализ позволяет проводить хроматографическое разделение радиоактивных веществ непосредственно в колонках. Можно также, используя меченые атомы, наблюдать распределение нерадиоактивных компонентов в смеси — *метод радиоактивных изотопов*. По интенсивности воспринимаемого регистрирующим прибором измерения можно судить о количестве вещества в зоне [12].

В радиометрическом методе могут применяться непрозрачные колонки, например алюминиевые. Обязательным требованием является то, чтобы стенки колонки поглощали как можно меньшую часть радиоактивного излучения.

Качественный и количественный анализ веществ, адсорбированных на колонке, можно производить, изучая изменение физических свойств (диэлектрической проницаемости, электропроводности, электрической емкости и т. д.), которые особенно резко изменяются на границах зон сорбированных веществ [13].

2. Фракционный метод анализа. При фракционном методе анализа производят отбор большого количества проб, объем и масса которых должны быть известны. Отбор проб может производиться с помощью коллекторов (см. рис. 11).

Отобранные фракции жидкости подвергаются анализу. Количественный анализ может быть произведен по изменению химических, физических или физико-химических свойств.

3. Непрерывный метод анализа. При непрерывном методе анализа, как показывает само название, концентрацию анализируемых веществ разделяемой смеси на выходе из колонки определяют непрерывно. Во всех случаях при непрерывном методе анализа используют соответствующие приборы, снабженные проточными кюветами специальной конструкции. Известны следующие непрерывные методы анализа.

Рефрактометрия. Рефрактометрическая установка для непрерывного анализа представлена на рис. 12. Луч света от источника 1 через диафрагму проходит через полые прямоугольные призмы, из которых призма 2 — непрозрачная — заполнена чистым растворителем (или прояви-

телем), а призма 3 — проточная, через нее протекает жидкость, выходящая из хроматографической колонки. В то время, когда через проточную кювету протекает чистый растворитель (проявитель), луч света не будет от-

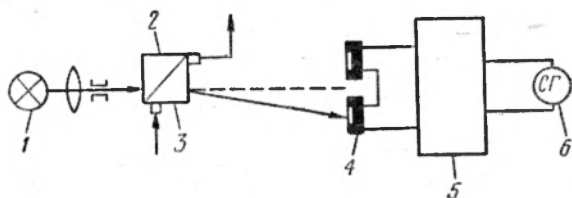


Рис. 12. Схема работы проточной рефрактометрической установки:

1 — источник света; 2 — призма с растворителем; 3 — проточная призма; 4 — фотоэлементы; 5 — усилитель; 6 — самопишущий гальванометр

клоняться. При появлении в чистом растворителе десорбированного компонента, обладающего иным по сравнению с растворителем коэффициентом преломления, луч света отклонится. По выходе из призмы луч попадает на два фотоэлемента 4, соединенные посредством усилителя 5 с самопишущим гальванометром 6.

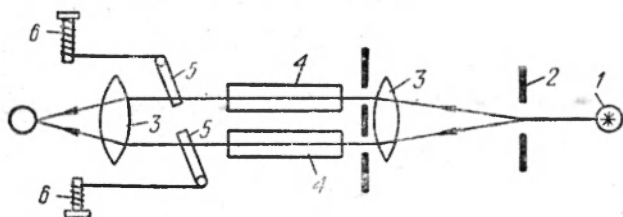


Рис. 13. Оптическая схема интерферометра:

1 — источник света; 2 — диафрагма; 3 — линзы; 4 — кюветы; 5 — компенсирующие пластинки; 6 — микрометрические винты

Размеры, конструкция и материал кювет подбираются в зависимости от условий проведения опыта.

Для водных растворов кювета может быть изготовлена из органического стекла. Для органических растворителей применяют металл.

Интерферометрия. Непрерывный анализ можно вести также при помощи проточного жидкостного интерферометра типа ИТР-2 или других интерферометров (рис. 13).

Изменение оптических свойств раствора по сравнению со свойствами чистого растворителя вызывает смещение интерференционных полос, регистрируемое прибором.

Интерферометрический метод весьма чувствителен.

Денситометрия применяется при хроматографировании окрашенных растворов.

Диэлькометрия применяется при хроматографировании веществ, диэлектрическая постоянная которых значительно отличается от диэлектрической постоянной растворителя. При этом методе измеряется изменение диэлектрической постоянной протекающего через кювету растворителя. Метод характеризуется высокой степенью точности.

Выбор метода анализа определяется задачей, стоящей перед экспериментатором, свойствами разделяемых веществ [1, 11, 14—20].

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Р а б о т а 1. Разделение пигментов зеленых листьев растений методом адсорбционно-жидкостной хроматографии

Цель работы: разделение пигмента зеленого листа растений и препаративное выделение отдельных пигментов в чистом виде.

Хлорофилл — зеленый пигмент растений — состоит из смеси нескольких пигментов. При пропускании вытяжки из зеленого листа через сорбционную колонку происходит разделение пигментов в соответствии с избирательной адсорбируемостью, при этом химический состав пигментов не изменяется, что и позволяет использовать хроматографический метод для препаративного получения отдельных пигментов в чистом виде.

Хроматографическое разделение пигментов зеленых листьев растений состоит из следующих этапов: 1) экстрагирование пигментов из растительного материала; 2) образование хроматограммы; 3) получение раствора хлорофилла α , хлорофилла β и каротиноидов.

Лучшими растворителями для извлечения пигментов из растительного материала являются такие полярные растворители, как метиловый и этиловый спирты, ацетон

и др. Но молекулярные хроматограммы растительных пигментов образуются лишь в среде неполярных растворителей (петролейный эфир, бензин, бензол, сероуглерод). Поэтому пигменты извлекают из растительного материала более полярным растворителем, а затем их переводят в неполярную среду, из которой и хроматографируют. Первичную хроматограмму промывают более полярным растворителем и в вытекающем растворе собирают отдельные фракции пигментов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для анализа берут навеску растительного материала из сухих листьев (1 г) или из свежих зеленых листьев (5 г). Если для опыта взят сухой материал, то его измельчают и помещают в колбу емкостью 50 мл. Если же для анализа берут растительный материал из свежих зеленых листьев, то навеску помещают в фарфоровую ступку и тщательно растирают. Для лучшего растирания прибавляют стекло или кварцевый песок. К растертым листьям прибавляют 15 мл смеси бензина и бензола в соотношении 9 : 1 и 10 мл ацетона, снова растирают и перемешивают содержимое. Смесь переносят в стеклянный фильтр № 2. Ступку (или колбу) споласкивают чистым ацетоном и промывную жидкость также переносят на фильтр. Экстракт пигментов отфильтровывают. Остаток на фильтре промывают несколькими порциями (по 5 мл) ацетона до тех пор, пока вытекающий фильтрат станет прозрачным, т. е. не будет содержать пигментов.

Полученный после фильтрования экстракт пигментов переносят в делительную воронку. Чтобы удалить ацетон, в воронку осторожно вводят 50 мл дистиллированной воды. Смесь слегка взбалтывают (следует избегать сильного взбалтывания, так как может образоваться стойкая эмульсия). После полного расслаивания несмешивающихся жидких фаз нижнюю фазу (водный ацетон) сливают и осторожно вводят в делительную воронку новую порцию воды (50 мл). После расслаивания жидкостей водную фазу сливают. Эту операцию повторяют 10 раз.

После удаления всех водорастворимых веществ бензино-бензольный экстракт просушивают. Для этого экстракт переносят в колбу емкостью 50 мл и добавляют в нее 2—3 г прокаленного сульфата натрия. Затем смесь

фильтруют через стеклянный или бумажный фильтр. Очищенный экстракт хроматографируют.

В стеклянную трубку высотой 200 мм, диаметром 10 мм с небольшим отверстием внизу помещают ватный тампон. Затем в трубку вносят небольшими порциями сорбент — карбонат кальция или сахарный порошок. Чтобы уплотнить сорбент, слегка постукивают трубкой по твердой поверхности.

В хроматографическую колонку вводят 5 мл экстракта. Образуется первичная хроматограмма, которую промывают смесью бензина и бензола (10 : 1). При промывании колонки происходит разделение зон: вверху колонки образуется зеленая зона чистого хлорофилла β , далее — зона хлорофилла α и ниже располагается зона желтого цвета — каротиноиды. При дальнейшем промывании колонки растворителем в фильтрат переводятся сначала желтые пигменты (каротиноиды), затем хлорофилл α и последним хлорофилл β . Каждую фракцию собирают в отдельный приемник.

Работа 2. Определение адсорбционной активности кремниевой кислоты на колонке

Цель работы: дать характеристику адсорбционной активности выбранного образца кремниевой кислоты.

Свойства адсорбента, применяемого для хроматографирования жидких смесей, можно характеризовать измерением в определенных, одинаковых во всех опытах условиях, величины R_f , равной отношению скорости продвижения переднего края зоны адсорбированного вещества u_x к скорости продвижения переднего края зоны растворителя u_p . Можно характеризовать адсорбционную способность адсорбента и путем измерения времени, требующегося для пропитывания слоя сухого адсорбента на глубину 50 мм — $\tau_{50 \text{ мм}}$.

Опытные данные свидетельствуют о том, что наиболее удовлетворительные результаты при хроматографировании можно получить при значениях R_f от 0,1 до 0,3, а $\tau_{50 \text{ мм}}$ от 20 до 100 сек.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Определение R_f . Колонку заполняют испытуемой кремниевой кислотой в таком количестве, чтобы высота

ее столба была равной 75 мм. При засыпке адсорбента добиваются однородной плотности адсорбента по всей длине колонки. Колонку с адсорбентом закрепляют в штативе строго вертикально, заливают бензол (осторожно, по стенке) и измеряют скорость продвижения нижнего края зоны, смоченной растворителем (u_p). Для этого через каждую минуту (по секундомеру) измеряют длину пути, пройденного нижним краем зоны. При получении трех близких значений скорости (мм/мин) измерения прекращают и среднее арифметическое из трех последних измерений принимают за значение u_p .

Для определения величины u_x готовят раствор *n*-нитроанилина в бензоле из расчета 1 мг *n*-нитроанилина в 0,2 мл бензола. Колонку освобождают от адсорбента и растворителя, просушивают и заполняют новой порцией адсорбента. В верхнюю часть колонки вводят раствор *n*-нитроанилина в бензоле и измеряют скорость продвижения нижнего края окрашенной зоны адсорбированного вещества, как это делалось при измерении величины u_0 . Полученное значение величины u_x делят на u_p и рассчитывают R_f . Значение R_f колеблется от 0,05 до 0,5, а значение u_p — от 10 до 100 мм/мин.

2. Определение величины $\tau_{50 \text{ мм}}$. Колонку освобождают от адсорбента и растворителя, просушивают и заполняют новой порцией адсорбента. В верхнюю часть колонки вводят бензол, отмечают положение нижнего края зоны растворителя и в этот момент включают секундомер. При достижении нижним краем зоны отметки, равной 50 мм от начала отсчета, секундомер останавливают и полученное время принимают за $\tau_{50 \text{ мм}}$. Величина $\tau_{50 \text{ мм}}$ обычно колеблется от 10 до 150 сек. Испытав таким образом несколько образцов кремниевой кислоты, делают заключение об активности каждого образца.

Р а б о т а 3. Определение изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле фронтальным хроматографическим методом

Цель работы: получить экспериментальные данные о зависимости величины удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле от ее концентрации в водном растворе и по этим данным построить изотерму

адсорбции в координатах (c, a) и $(1/c, 1/a)$. Проверить совпадение опытных данных с теорией.

Определение изотермы адсорбции производится фронтальным методом. При пропускании водного раствора уксусной кислоты через слой угля имеет место ее адсорбция, величина которой зависит от концентрации исходного раствора. По мере вытекания раствора из колонки следят за появлением в фильтрате кислоты. В начале опыта из колонки вытекает чистый растворитель (вода). Объем вытекающего из колонки чистого растворителя до проскока уксусной кислоты, т. е. удерживаемый объем V_R , будет зависеть от концентрации исходного раствора согласно формуле

$$V_R = \frac{a}{c},$$

где a — величина адсорбции кислоты на угле; c — исходная концентрация уксусной кислоты в растворе.

Величину удельного удерживаемого объема $\bar{V}_{R, m}^n$ для каждой колонки рассчитывают по формуле

$$V_{R, m}^0 = \frac{V_R}{m},$$

где m — масса адсорбента в колонке, г; V_R — объем фильтрата до проскока кислоты.

Зная исходную концентрацию кислоты в растворе c и значение V_R для каждой концентрации, по формуле $V_R = \frac{a}{c}$ рассчитывают величину адсорбции a .

Чтобы установить применимость уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра к изучаемому случаю, экспериментальные данные наносят на график в координатах $(\frac{1}{c} \text{ и } \frac{1}{a})$. Если экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, то это означает, что адсорбция уксусной кислоты на угле может рассматриваться как молекулярная адсорбция.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Измельчают активированный уголь марки БАУ и отбирают его фракцию, остающуюся на сите № 0,25 и проходящую через сито № 0,50. Уголь тщательно отмывают

водой от пыли и просушивают в сушильном шкафу при 105—110° С. На технических весах взвешивают шесть навесок по 20 г подготовленного таким образом угля и каждую порцию засыпают в стеклянные хроматографические колонки (высотой 250 мм и диаметром 10 мм) с краном. Чтобы уголь не высыпался, в нижнюю часть колонки помещают небольшой ватный тампон. Непрерывным постукиванием по колонке утрамбовывают насыпанный уголь, после чего во избежание взмучивания верхних слоев при наливании раствора его прижимают кольцом с металлической сеткой. Колонки укрепляют в штативах в строго вертикальном положении. Фильтраты собирают в мерные цилиндры. Колонки, мерные цилиндры и склянки с растворами уксусной кислоты нумеруют. Для пропускания через слой угля готовят путем разбавления водные растворы уксусной кислоты следующих концентраций: 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,15 н.

В процессе фильтрования следят за тем, чтобы над слоем угля в колонках постоянно находился раствор, а также за тем, чтобы не было разрывов в столбе адсорбента и образования воздушных пробок.

Форма записи

Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле

№ колонки	Масса адсорбента, г	Концентрация растворов, г. экв/с.м. ³	Объем фильтрата до проскока V_R , с.м. ³	Удельный удерживаемый объем $V_0 R$, с.м. ³ /2	Удельная адсорбция a^0 , г. экв/г	$1/c$	$1/a^0$	$lg c$	$lg a^0$

Открывают краны на колонках и в каждую колонку вливают раствор уксусной кислоты в строгом соответствии с номерами склянок и колонок. Скорость фильтрования должна быть в пределах 1—2 мл/мин.

Появление кислоты в фильтрате определяют по изменению окраски индикаторной бумажки под действием капли, взятой с кончика крана колонки. Отмечают для каждой колонки с точностью до 0,05 мл объем чистого растворителя, вытекшего до проскока кислоты. При появлении кислоты в фильтрате заливку раствора в колонку прекращают. Все данные опыта заносят в таблицу.

Зная массу адсорбента в колонке m и объем фильтрата до проскока кислоты V_R , рассчитывают величину удельного удерживаемого объема V_R^0 для каждой колонки:

$$V_R^0 = \frac{V_R}{m}.$$

По формуле $V_R^0 = \frac{a^0}{c}$ рассчитывают величину удельной адсорбции a^0 .

По полученным данным строят изотерму адсорбции $a^0 = f(c)$ и, взяв их обратные величины, строят второй график в координатах $(1/c, 1/a^0)$. Если экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую второго графика, то это означает применимость уравнения Лэнгмюра для случая адсорбции уксусной кислоты на угле. По экспериментальным данным рассчитывают a_∞ и b — константы уравнения Лэнгмюра

$$a = a_\infty \frac{bc}{1 + bc}.$$

Работа 4. Хроматографическое разделение смеси нормальных и изопарафиновых углеводородов на молекулярных ситах

Цель работы: разделение смеси нормальных и изопарафиновых углеводородов на индивидуальные компоненты и определение количественного содержания каждого из них.

Разделяющая способность молекулярных сит зависит от размеров «окон» в ситах и размеров молекул разделяемых веществ. Экспериментальные данные показывают,

что молекулярные сита типа СаА (5 Å) адсорбируют парафиновые углеводороды нормального строения, тогда как углеводороды, имеющие разветвленную структуру, не адсорбируются. На этом и основано разделение смеси *n*-октана и изооктана [16—18].

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Хроматографическую колонку с краном, длиной 180 мм и диаметром 10 мм, заполняют цеолитом типа СаА (5 Å), измельченным и просеянным через сита № 0,50 или № 0,25. Осторожно по стенкам вводят в колонку 15 мл смеси *n*-октана и изооктана (2,2,4-триметилпентан) в соотношении по объему 1 : 1.

После пропитки цеолита введенным раствором промывают колонку изопентаном, который легко вымывает не адсорбированный изооктан. Для своевременного и точного обнаружения в фильтрате вымываемых из колонки веществ применяют рефрактометр проточного типа [19]. Хроматографический фильтрат по выходе из колонки посредством тонкой и возможно более короткой стеклянной трубки направляют в проточную призму рефрактометра непрерывного действия. В другую призму рефрактометра заливают чистый изопентан. Результаты измерений записываются автоматически на ленте самописца. В случае применения рефрактометра типа Аббе (РЛУ) результаты измерений получают путем непосредственного отсчета отклонения преломленного луча в отдельных порциях фильтрата и выходную хроматографическую кривую вычерчивают на миллиметровой бумаге. После того как показатель преломления фильтрата будет соответствовать показателю преломления чистого изопентана, промывание изопентаном заменяют промыванием *n*-пентаном, чтобы десорбировать *n*-октан.

Р а б о т а 5. Очистка хлорбензола от примесей тяжелых металлов

Цель работы: фронтальным хроматографическим методом на силикагеле получить хлорбензол, свободный от примесей тяжелых металлов.

Принцип хроматографической очистки состоит в том, что если примесь обладает значительно большим адсорб-

ционным сродством к выбранному адсорбенту, чем основное вещество, то при длительном пропускании смеси через слой адсорбента примесь накапливается в колонке. После полного насыщения адсорбента происходит проскок примеси и опыт прекращают. Присутствие в фильтрате примеси обнаруживают обычными аналитическими методами. Поглощенную примесь затем вымывают из колонки каким-либо десорбирующим растворителем.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Хроматографическую колонку заполняют силикагелем, предварительно промытым соляной кислотой, чтобы очистить его от примесей железа. Через колонку пропускают хлорбензол, содержащий примесь тяжелых металлов (хлорид железа). В отдельных порциях прошедшего через колонку хлорбензола определяют проскок хлорида железа пробой с роданидом аммония в присутствии нескольких капель азотной кислоты. Появление слабо-розовой окраски роданида железа (III) доказывает присутствие железа. Фильтрование хлорбензола через колонку продолжают до проскока ионов железа в фильтрат.

Затем колонку регенерируют: из нее десорбируют примесь тяжелых металлов с помощью HCl до исчезновения в фильтрате хлорида железа (III).

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ И ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Разделение смесей газов осуществляется благодаря влиянию различных факторов, к числу которых относятся: неодинаковая скорость движения адсорбированных компонентов вдоль слоя адсорбента, воздействие температурного поля, растворимость в поглощающей среде, неодинаковое отношение к вытеснителю. В зависимости от основного фактора, определяющего разделение, хроматография газов имеет несколько разновидностей: газо-адсорбционная, газо-жидкостная, капиллярная хроматография, теплодинамический метод и др. [13].

Для разделения смеси газов или соединений с низкой температурой кипения применяют следующие адсорбен-

ты: силикагель, активированный уголь, окись алюминия, природные и искусственные силикаты, цеолиты, известные под названием молекулярных сит.

Адсорбенты и носители называют неподвижной твердой фазой. Для перемещения разделяемых веществ вдоль колонки применяют газ-носитель (подвижная фаза) — азот, аргон, гелий, водород, двуокись углерода и др. Газ-носитель должен быть инертен по отношению к разделяемым веществам и к адсорбенту.

В газо-жидкостной хроматографии неподвижной является жидкая фаза.

Газо-адсорбционная хроматография. Газовой смесью, состоящей из нескольких компонентов, насыщают верхний слой адсорбента, помещенного в колонку. Затем через колонку пропускают инертный газ-носитель. Вследствие повторения актов адсорбции — десорбции происходит полное разделение смеси на составные компоненты.

По выходе из колонки вещества могут быть идентифицированы и определены количественно.

В случае адсорбции газа твердым веществом зависимость количества поглощенного газа от концентрации может быть выражена формулой Лэнгмюра.

В соответствии с теорией Лэнгмюра, чем активнее адсорбент, тем быстрее поверхность его покрывается мономолекулярным слоем адсорбата и устанавливается адсорбционное равновесие между молекулами на поверхности и молекулами в газовой фазе (см. стр. 11).

Иногда вместо выпуклой изотермы Лэнгмюра (см. рис. 2) встречается S-образная изотерма, форма которой обусловлена образованием на поверхности адсорбента не мономолекулярного, а полимолекулярного слоя адсорбирующегося вещества. Он представляет собой жидкую пленку, образовавшуюся в результате конденсации паров поглощаемого вещества (адсорбата) [20].

Газо-жидкостная хроматография. Разделение компонентов газовой смеси в газо-жидкостной хроматографии основано на их различном распределении между неподвижной жидкой фазой и подвижной газообразной.

На поверхность инертного носителя (кизельгур, истолченный огнеупорный кирпич, пемза) предварительно перед хроматографированием смеси газов наносят слой нелетучей удерживаемой носителем жидкости (неподвижная фаза) — эфиры высокомолекулярных спиртов, сили-

коновые смазки и др. Через колонку сначала пропускают смесь газов, которые поглощаются неподвижным растворителем, затем пропускают газ-носитель, вытесняющий компоненты из неподвижного растворителя.

Степень разделения веществ зависит от правильного подбора селективной жидкой фазы и нанесения ее на носитель.

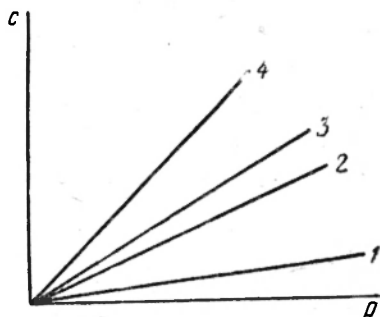


Рис. 14. Изотермы адсорбции для паров компонентов 1, 2, 3, 4, обладающих различной сорбируемостью ($1 < 2 < 3 < 4$):

P — количество адсорбированного пара (газа); c — концентрация пара в окружающем пространстве

Абсорбция газа жидкостью зависит от его растворимости в данной жидкости и его парциального давления в смеси газов и подчиняется *закону Генри*:

$$a_i = \Gamma' p_i, \text{ или } a_i = \Gamma c_i,$$

где a_i — концентрация i -того компонента газовой смеси в жидкости; p_i — парциальное давление i -того компонента смеси газов; c_i — концентрация i -того компонента в смеси газов; Γ' и Γ — коэффициенты пропорциональности (коэффициенты Генри).

Из закона Генри следует, что между концентрацией газа в сорбенте (жидкости) и концентрацией (или давлением) газа в смеси существует линейная зависимость.

На рис. 14 представлены изотермы адсорбции для смеси паров четырех веществ, введенных в колонку с неподвижной жидкой фазой. Из рисунка видно, что пары первого компонента обладают наименьшей, а пары четвертого

компонента — наибольшей растворимостью в неподвижной жидкости. Скорость продвижения первого компонента по колонке больше скорости продвижения второго. Компоненты смеси будут выходить из колонки в определенной последовательности в соответствии с их адсорбционной способностью.

Количественная сторона процесса разделения характеризуется коэффициентом распределения K_p , т. е. отноше-

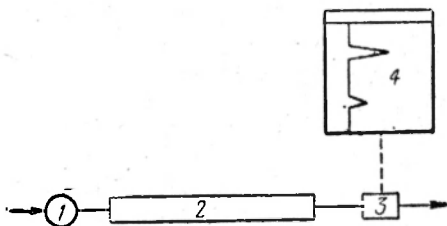


Рис. 15. Схема хроматографа:

1 — дозатор; 2 — разделительная колонка;
3 — детектор; 4 — регистратор (записывающая аппаратура)

нием концентрации вещества в жидкой неподвижной фазе $c_{ж}$ к его концентрации в газовой фазе c_r

$$K_p = \frac{c_{ж}}{c_r}.$$

Поскольку физико-химические свойства компонентов различны, коэффициенты распределения для каждого из них также различны.

При независимости коэффициента распределения от концентрации компонента и отсутствии размывающих факторов изотерма распределения носит линейный характер и разделение веществ будет более полным.

Наиболее широкое распространение для анализа сложных смесей в газовой хроматографии получили методы проявительной и вытеснительной хроматографии.

Газохроматографическое разделение и анализ смесей производятся с помощью специальных приборов — газовых хроматографов, работающих по схеме, представленной на рис. 15.

Дозатор 1 служит для ввода в хроматографическую колонку 2 газовой, жидкой или твердой пробы. Пробу

Можно ввести шприцем непосредственно в поток газа-носителя. В колонке 2, заполненной сорбентом, смесь разделяется на компоненты, которые при продолжающемся движении газа-носителя (гелия, азота и др.) выходят в детектор 3 в определенной последовательности. Постоянство скорости потока газа-носителя и ее измерение обеспечивается специальными устройствами точной регулировки. Обозначим линейную скорость протекания газа-носителя через колонку u_0 (см/сек).

Объемная скорость ω — это количество газа-носителя, проходящее через сечение колонки за 1 мин (мл/мин). Объемную скорость газового потока обычно измеряют на выходе из колонки.

В детекторе фиксируются изменения состава выходящей из колонки смеси. Дифференциальный детектор регистрирует концентрацию компонентов в газе-носителе, интегральный детектор непрерывно фиксирует общее количество элюируемых компонентов с начала опыта. Сигнал детектора подается автоматически на записывающую аппаратуру 4.

Кривые зависимости интенсивности сигнала детектора от объема газа-носителя, пропущенного через колонку, или от времени называют *хроматограммой* или *элюционной кривой*.

Существуют различные методы детектирования:

- 1) измерение разности между значениями теплопроводности (элюата) и чистого элюента (катарометр);
- 2) измерение тока ионизации молекул элюата (ионизационный детектор);
- 3) измерение температуры пламени, в котором сгорает элюат (пламенный или микропламенный детектор);
- 4) измерение тока ионизации пламени, в котором сгорает элюат (пламенно-ионизационный детектор);
- 5) измерение количества компонента, вышедшего из колонки (типичный пример интегрального детектора).

Хроматограммы, полученные при помощи дифференциальных и интегральных детекторов, приведены на рис. 16. Нулевая линия $00'$ (рис. 16, а) соответствует выходу из колонки чистого газа-носителя; пик 1 — выходу несорбирующегося компонента (воздух, инертный газ и т. д.); пик 2 — выходу из колонки одного из определяемых компонентов (или смеси нескольких неразделенных компонентов). Ширину полосы на слое сорбента обозна-

чают μ (см). Ширина пика может быть измерена как расстояние между точками контура пика на половине его высоты $\mu_{0,5}$, а также в виде отрезка μ_1 , отсекаемого на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика).

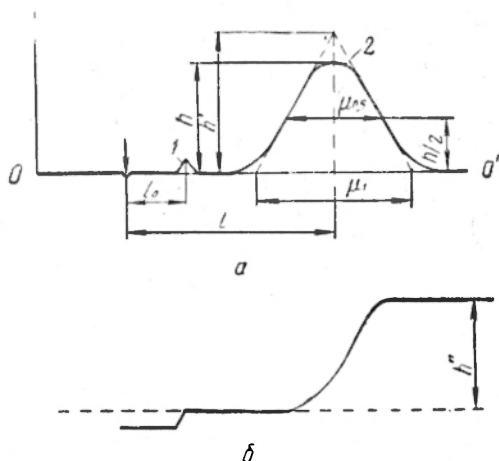


Рис. 16. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы:

00 — нулевая линия; 1 — пик несорбирующегося компонента; 2 — пик определяемого компонента; стрелкой показан момент ввода пробы

Высотой пика считают либо величину h — перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию, либо h' — перпендикуляр, опущенный из точки пересечения касательных. Площадь пика измеряют планиметром или рассчитывают по формуле

$$S = h \cdot \mu_{0,5},$$

где h — высота пика; $\mu_{0,5}$ — полуширина пика.

На интегральной хроматограмме (рис. 16, б) изменение нулевой линии, вызванное элюированием компонента, называют ступенью, а разность между высотами двух последовательных нулевых линий — высотой ступени h'' .

Высота пика зависит от содержания компонента в смеси, а время удерживания — от природы компонента.

Одной из характеристик газохроматографического процесса является *время удерживания компонента* τ_R , т. е. время, прошедшее от момента ввода пробы до момента появления максимума пика (см. рис. 3 и рис. 16, а). Приведенное время τ_R' определяют как разность между временем удерживания данного компонента τ_R и временем удерживания несорбирующегося газа в колонке или в неподвижной жидкой фазе τ_0 . Этому времени соответствует отрезок $l' - l - l_0$. Величина времени удерживания компонента пропорциональна коэффициенту Генри, но она не является физико-химической константой, так как зависит от объемной скорости газа.

Времени удерживания τ_R соответствует удерживаемый объем V_R . Величина удерживаемого объема V_R в случае газо-жидкостной хроматографии определяется по уравнению

$$V_R = V_0 \sigma \Gamma,$$

где $\sigma = \frac{V}{V_0}$ выражает отношение объема неподвижной фазы к объему газа, находящегося в колонке. Подставив в последнее уравнение значение σ , получим

$$V_R = V \Gamma.$$

Для жидкого растворителя

$$V = \frac{m}{\rho},$$

где m — масса введенной в колонку неподвижной жидкой фазы; ρ — плотность неподвижной фазы. Величина удерживаемого объема может быть найдена по уравнению

$$V_R = \frac{m}{\rho} \Gamma.$$

Разделив обе части уравнения на m , получим удельный удерживаемый объем

$$V_{R,m}^0 = \frac{\Gamma}{\rho}.$$

Удельный удерживаемый объем является физико-химической константой. Он зависит от констант, относящихся к поглощаемому газу и сорбенту. В газо-адсорбционной хроматографии используют понятие удерживаемо-

го объема, отнесенного к единице поверхности сорбента $V_{R,S}^0$

$$V_{R,S}^0 = \frac{V_R^0}{S}.$$

На рис. 17 графически изображена зависимость $V_{R,S}$ от числа атомов углерода в молекуле n_C ряда n -алканов. С увеличением числа атомов углерода в ряду n -алканов удерживаемый объем, а следовательно, и сорбируемость рассматриваемых углеводородов сильно возрастают [20]. Определение величин $V_{R,S}$ газо-адсорбционным методом позволяет исследовать состояние поверхности твердого тела.

Величина удерживаемого объема связана с теплотой адсорбции данного компонента газа на применяемом адсорбенте. Для определения теплоты адсорбции методом газовой хроматографии определяют удельные удерживаемые объемы для какого-либо газа при различных температурах и

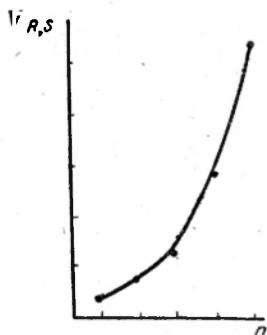


Рис. 17. Зависимость величин удерживаемых объемов $V_{R,S}$ от числа атомов углерода (n) в молекулах нормальных углеводородов

строят график в координатах $\ln \frac{V_{R,n}}{T}$ и $\frac{1}{T}$, из которых и вычисляют величину теплоты адсорбции Q_a . Необходимо иметь в виду, что при определении теплот адсорбции из хроматографических данных следует применять величину эффективного удерживаемого объема $V_{эфф}$, т. е. исправленного с учетом перепада давления на входе и выходе из колонки (при $P_1 \rightarrow P_0$)

$$V_{эфф} = V'_R \gamma = (V_R - V_0) \gamma;$$

$$\gamma = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1},$$

где γ — фактор градиента, учитывающий перепад давления на входе и выходе из колонки; V_R' — приведенный удерживаемый объем; V_0 — газовый объем.

Знание связи величин V_R^0 с коэффициентом Генри и теплотой адсорбции позволяет сделать правильный выбор адсорбента, например, для случая хроматографического разделения низкокипящих газов, обладающих невысокой теплотой адсорбции.

Так как для различных соединений, даже относящихся к одному гомологическому ряду, значения констант Генри различаются, то согласно теории равновесной хроматографии имеется возможность разделить любые по сложности смеси на составные компоненты. Для разделения высококипящих газов, паров жидкостей используют газо-жидкостную хроматографию.

Подбирают такой адсорбент или так устанавливают температуру опыта, чтобы можно было увеличить значение как K_p , так и Q_a .

На практике наблюдаются случаи, когда полного разделения смесей различных по свойствам газов получить не удастся. Причины, приводящие к ухудшению разделения анализируемых газовых смесей, следующие:

- 1) отклонение реальных изотерм адсорбции газов от линейных;

- 2) диффузионные и кинетические факторы.

В процессе хроматографирования, кроме движения молекул газа в направлении скорости потока, возникает продольная диффузия вдоль и навстречу потоку, диффузия к зернам и внутрь пор адсорбента. Поэтому молекулы одного из компонентов газовой смеси находятся в разных условиях и движутся вдоль слоя сорбента с различными скоростями. Это приводит к размыванию хроматографической полосы и к ухудшению разделения смеси. Поэтому в задачу теории хроматографии входит изучение законов движения и размытия хроматографических зон.

Наиболее ясное представление о влиянии сорбции на скорость перемещения зоны может быть получено в результате рассмотрения теории равновесной хроматографии. Вывод соотношения между скоростью перемещения полосы и величиной сорбции предложен А. А. Жуховицким [21].

Основным физическим фактором, определяющим поведение зоны адсорбированного вещества, является адсорбционное равновесие. Теории, учитывающие лишь этот фактор, рассматривают так называемую равновесную хроматографию и не учитывают такие эффекты, как продольная диффузия, стеночный эффект и др. [4, 22].

Основное уравнение теории равновесной газовой хроматографии

$$u_c = \frac{w}{V_r^0 + V_a^0 \Gamma}$$

где u_c — линейная скорость перемещения данной концентрации c компонента в колонке; w — объемная скорость газа, проходящего через сечение сорбента в 1 мин, $\text{см}^3/\text{мин}$; V_r^0 — объем газовой фазы, приходящейся на единицу длины сорбента, см^3 ; V_a^0 — объем адсорбционного слоя или жидкой неподвижной фазы, приходящийся на единицу длины сорбента, см^3 ; Γ — коэффициент Генри, определяемый как $\Gamma = \frac{c_a}{c_r}$, где c_a — концентрация компонента в слое адсорбента (или в неподвижной жидкой фазе), а c_r — концентрация его в газовой фазе.

Уравнение указывает на зависимость между линейной скоростью перемещения газа вдоль слоя сорбента при определенной концентрации его, объемной скоростью потока газа и изотермой адсорбции.

Из приведенного уравнения следует, что скорость перемещения газа вдоль колонки при данной концентрации тем больше, чем меньше коэффициент Генри, т. е. чем меньше сорбируется газ. Следовательно, разделение смеси газа обуславливается различной скоростью движения компонентов, обладающих различными значениями коэффициентов Генри, вдоль слоя адсорбента или жидкой фазы. Каждый компонент смеси будет перемещаться вдоль слоя сорбента или жидкой фазы с постоянной скоростью u_c на всем протяжении слоя сорбента.

Однако это действительно только в том случае, когда изотерма адсорбции линейна и не имеется отклонений от закона Генри, т. е. только в случае газо-жидкостной хроматографии, где распределение веществ между фазами подчиняется линейной изотерме.

В случае выпуклой изотермы адсорбции (см. рис. 7) скорость перемещения зон при малых концентрациях

меньше, чем скорость перемещения их при больших концентрациях. В результате зоны хроматограммы искажаются, границы сильно размываются, образуются «хвосты», которые могут накладываться на зоны других компонентов, и разделение смеси газов ухудшается.

В случае вогнутой изотермы адсорбции, наоборот, хроматографические зоны растягиваются вперед, что также приводит к неполному разделению смеси.

Основным показателем хроматографического разделения веществ является выходная хроматографическая кривая. Для линейной изотермы адсорбции элюиционная кривая одного компонента определяется следующими величинами: положением максимума, определяемого по величине удерживаемого объема V_R , концентрацией компонента в максимуме C_{\max} .

Влияние диффузионных и кинетических явлений приводит к снижению пика и расширению полосы. Ширина полосы μ может быть выражена в единицах объема

$$\mu = 4\Gamma S \sqrt{\frac{l D_{\text{эфф}}}{u_0}},$$

где l — длина слоя сорбента; $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии; u_0 — линейная скорость газа-носителя; Γ — коэффициент адсорбции; S — поперечное сечение колонки.

Для характеристики разделительной способности колонки применяют два критерия разделения K_1 и K_2 [21, 22]:

$$K_1 = \frac{\Delta V_R}{\mu_1 + \mu_2},$$

где μ_1 и μ_2 — ширина хроматографической полосы первого и второго компонента; ΔV_R — разница величин удерживаемых объемов первого и второго компонентов;

$$K_2 = \frac{c'_{\max} + c''_{\max}}{c_{\min}}.$$

Расстояние между максимумами двух выходных кривых (рис. 18) зависит от разницы в значениях коэффициентов Генри и разницы удерживаемых объемов двух

компонентов ΔV_R . Величина ΔV_R в единицах объема равна:

$$\Delta_R = \Gamma S \frac{\Delta Q}{RT}$$

где S — поперечное сечение колонки; ΔQ — разность теплот адсорбции двух компонентов разделяемой смеси; T — температура, $^{\circ}K$; R — газовая постоянная.

При хорошем разделении расстояние между максимумами пиков Δl больше суммы ширины пиков на поло-

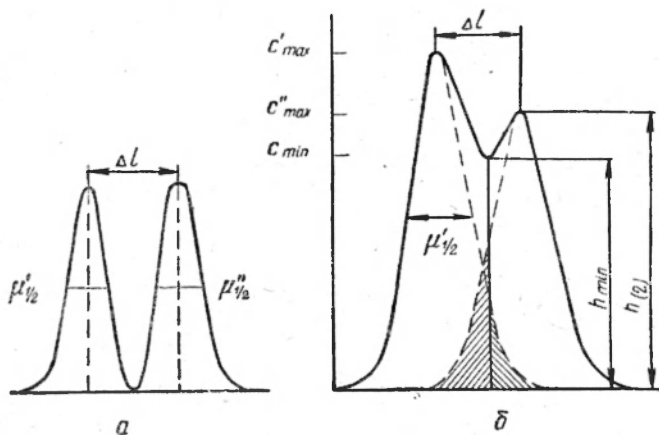


Рис. 18. Разделение пиков:

a — при $K=1$; *б* — в случае неполного разделения компонентов смеси (c'_{\max} — максимум первого компонента; c''_{\max} — максимум второго компонента)

вине высоты: $\mu'_{1/2} + \mu''_{1/2}$. На рис. 18, *a* расстояние между максимумами пиков равно сумме их полуширин

$$\Delta l = \mu'_{1/2} + \mu''_{1/2}.$$

В этом случае

$$K_1 = \frac{\Delta l}{\mu'_{1/2} + \mu''_{1/2}} = 1.$$

На рис. 18, *б* представлена хроматографическая кривая, полученная в условиях, при которых значение $K_1 < 1$:

$$\Delta l = K_1 (\mu'_{1/2} + \mu''_{1/2}).$$

в данном случае имеет место неполное разделение компонентов.

Второй критерий разделения (K_2) вводят при неполном разделении двух компонентов тогда, когда измерить ΔV_R и μ не представляется возможным (рис. 18, б).

В качестве характеристики работы колонки используется высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ). При этом процесс газохроматографического разделения смеси сопоставляется с ее разделением методом ректификации. Рассчитывают число тарелок n ректификационной колонны, необходимое для достижения определенного критерия разделения, и их высоту (ВЭТТ) — чем больше число тарелок и соответственно меньше ВЭТТ, тем лучше разделение. В связи с тем что критерий разделения K зависит от растворимости, то можно получить следующую зависимость:

$$K = 0,212 \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma_{\text{ср}}} \sqrt{n},$$

где $\Delta \Gamma$ — разность коэффициентов Генри соседних компонентов; $\Gamma_{\text{ср}}$ — среднее значение коэффициентов Генри для этих компонентов; n — число теоретических тарелок.

Связь критерия разделения K_1 с параметрами опыта позволяет выбрать подходящие условия проведения опыта, обеспечивающие лучшее разделение, подобрать адсорбент, температуру опыта, длину и сечение колонки, газ-носитель, его скорость и давление и способ фиксации анализируемых веществ. Практическое разделение достигается при значениях $K_1 \geq 1$.

Выбор адсорбента сводится к требованию наибольшей селективности адсорбции компонентов анализируемой смеси. Селективность должна проявляться в различии коэффициентов Генри для компонентов разделяемой смеси и в разности теплот адсорбции. Часто слишком большие значения Q и K нежелательны, так как приводят к затруднениям в десорбции и ухудшению разделения и увеличению времени проведения опыта.

На полноту разделения газовой смеси оказывает влияние степень и равномерность зернения адсорбента, природа газа-носителя. В качестве газа-носителя следует выбирать газы с возможно меньшей адсорбируемостью на адсорбенте, например водород или гелий. От

природы газа будет зависеть коэффициент диффузии, величина которого оказывает влияние на K_1 .

В настоящее время проводят исследования, цель которых — получить адсорбенты, обеспечивающие линейные изотермы адсорбции и характеризующиеся малыми значениями коэффициента Генри. Это позволяет проводить анализы при высоких температурах.

Выбор наиболее эффективного метода анализа определяется характером поставленной задачи.

Одним из преимуществ газо-жидкостной хроматографии является то, что коэффициент Генри значительно больше изменяется при переходе от одного вещества к другому, чем в газо-адсорбционной, что обеспечивает лучшее разделение сложных смесей. Это обусловлено тем, что газ-носитель не растворяется в неподвижной фазе и не адсорбируется носителем. Коэффициент Генри для газа-носителя равняется нулю, поэтому, исходя из основного уравнения теории равновесной газовой хроматографии (см. стр. 45), линейная скорость перемещения газа-носителя (u_0) будет равна:

$$u_0 = \frac{w}{V_0}.$$

Следовательно, линейная скорость перемещения газа-носителя определяется его объемной скоростью и свободным, или газовым объемом в колонке.

Полнота разделения компонентов смеси определяется отношением скоростей передвижения их по колонке. Поэтому в газо-жидкостную хроматографию вводят понятие относительной скорости перемещения компонентов — R_F :

$$R_F = \frac{u_i}{u_0} = \frac{V_r}{V_r + V_a \Gamma} = \frac{1}{1 + \sigma \Gamma},$$

где $\sigma = \frac{V_a}{V_r}$ — выражает отношение объема неподвижной фазы к объему газа, находящегося в колонке, а u_i — скорость перемещения компонента смеси. Учитывая, что $\Gamma \gg 1$, а следовательно, и $\sigma \Gamma \gg 1$, то $R_F \ll 1$, можно записать уравнение для R_F в следующем виде:

$$R_F \approx \frac{1}{\sigma \Gamma}.$$

Второй константой газо-жидкостной хроматографии является коэффициент распределения K_p .

Основные достоинства газо-жидкостной хроматографии сводятся к следующему.

1) Хроматографические полосы (зоны) являются практически симметричными, поскольку изотерма адсорбции линейна в широком диапазоне концентраций, что способствует улучшению четкости разделения.

2) Использование адсорбентов различной молекулярной структуры обеспечивает возможность разделения практически любых смесей. Однако газо-жидкостную хроматографию нельзя применять при очень высоких температурах вследствие летучести неподвижной фазы (максимальные температуры обычно используемых жидких фаз изменяются от 40 до 300° С).

Газовая хроматография широко применяется для разделения и идентификации компонентов газовой смеси [10, 13, 20, 23—25].

За последнее время получили развитие новые виды газовой хроматографии — хроматермография [21, 22], связанная с воздействием на процесс хроматографирования температурного поля, капиллярная, вакантохроматография, ступенчатая хроматография и др.

Хроматермография. Одним из новых методов является метод хроматермографии газов. Он успешно применяется для качественного анализа и идентификации веществ из смеси.

Применение нагревания может дать положительный результат только в определенных случаях хроматографирования, например при одновременном воздействии на хроматографическую полосу потока газа-носителя и температурного поля. Такое воздействие дает сжатие полосы, т. е. замыкающий край полосы будет двигаться быстрее, чем фронт полосы. Сжатие полосы достигается наличием движущегося температурного поля с градиентом температуры, возрастающим против направления потока газа-носителя. При этом все компоненты сложной смеси располагаются по областям своих характеристических температур * в соответствии с теплотой адсорбции

* Характеристической температурой называется температура, при которой происходит десорбция компонента и движение его полосы вдоль слоя адсорбента со скоростью $u_c = w$, где w — скорость движения температурного поля.

компонента на данном сорбенте. Компоненты будут двигаться вдоль колонки со скоростью, равной скорости движения печи. Разность характеристических температур двух компонентов разделяемой смеси газов определяется разницей их теплот адсорбций.

В результате сжатия полос хроматограммы концентрация веществ в них увеличивается, происходит обогащение полосы. Это обстоятельство облегчает условия разделения смеси близких по свойствам веществ и имеет большой практический интерес для концентрирования разбавленных смесей. Для улучшения разделения веществ методом хромагермографии необходимо, чтобы движение сильнее адсорбирующегося вещества происходило при более низкой температуре, чем движение слабее адсорбирующегося вещества. В этом случае первое вещество будет двигаться медленнее второго и произойдет их разделение.

Теплодинамический хроматографический метод. Теплодинамический метод [22] представляет собой сочетание непрерывного фронтального метода с движущимся температурным полем. Подобно фронтальному методу анализа в теплодинамическом методе анализируемая смесь газа подается в колонку непрерывно. К моменту перед проскоком наиболее плохо сорбирующегося компонента на колонку с верхнего конца медленно надвигают электрическую печь, создающую в колонке одновременно с током газа-носителя температурное поле. Длина печи значительно меньше длины слоя адсорбентов в колонке. Печь медленно опускается до конца колонки, достигнув нижнего края колонки, возвращается в исходное положение и снова продолжает двигаться по слою адсорбента. При повышении температуры сорбируемость газов уменьшается. Таким образом, температурное поле выталкивает сорбированные газы к концу колонки, при этом обостряется граница зон и происходит разделение сложной смеси.

Капиллярная хроматография. Неподвижная жидкая фаза наносится непосредственно на стенки узкого капилляра, играющего роль хроматографической колонки. Капилляр представляет собой тонкую стеклянную или металлическую трубку с внутренним диаметром от 0,1 до 0,5 мм и длиной от десятков до сотен метров, скрученную в спираль. При капиллярной хроматографии устра-

няется размывание хроматографических полос вихревой диффузией, уменьшается сопротивление потоку газа-носителя и обеспечиваются условия стабильности тонких пленок. Это дает возможность увеличить длину колонки и тем самым улучшить процесс разделения, исследовать малые дозы анализируемого вещества, значительно сократить время выполнения анализа.

На внутреннюю поверхность тонкого, обычно стеклянного, капилляра наносят слой сорбента — толщиной порядка десятых долей микрона. Капилляр заполняют раствором неподвижной фазы в летучем растворителе, который затем испаряют, медленно протягивая капилляр через печь. Поскольку емкость единицы объема капилляра очень мала, вносимая доза исследуемой смеси составляет несколько микрограмм. С помощью капиллярной хроматографии можно разделять ничтожные количества сложных смесей. Например, получены хроматограммы «запаха» земляники (свыше 100 пиков), печеного хлеба и т. д.

На выходе из колонки получают кривую в виде ступенек и по калибровочной кривой, предварительно составленной по концентрации веществ, входящих в анализируемую смесь, определяют концентрацию примеси.

Вакантохроматография — новый вариант газо-жидкостной хроматографии. В вакантной хроматографии через колонку непрерывно проходит смесь, а газ-носитель вводится периодически. Порция газа-носителя вызывает десорбцию компонента смеси и появление «вакансин» в колонке («вакансия» — область свободная от компонента). «Вакансия» перемещается по колонке и регистрируется детектором (пик вакансии). Возможность дозирования газа-носителя, а не анализируемой смеси упрощает устройство дозатора.

В вакантной хроматографии можно уменьшить вакансии компонентов, не подлежащих анализу и мешающих ему, путем введения большего количества этих компонентов.

Адсорбенты, носители, жидкая фаза

Адсорбенты. Для разделения смеси газов или соединений с низкой температурой кипения применяют следующие адсорбенты: активированный уголь, силикагель, окись алюминия, искусственные и природные силикаты.

В настоящее время большое значение приобрели синтетические цеолиты, известные под названием молекулярных сит. Им свойственна геометрическая однородность структуры и постоянство межмолекулярных расстояний в кристаллических решетках. Так, например, межмолекулярное пространство сита типа 4А, представляющего собой кристаллический алюмосиликат натрия, имеет размеры 4А, а у сита типа 5А (кристаллический алюмосиликат кальция) размеры межмолекулярного пространства равны 5А. В настоящее время в промышленном масштабе изготавливается большой ассортимент синтетических цеолитов (4А, 5А, 10Х и 13Х).

При применении молекулярных сит разделение смеси на компоненты основано на том, что в межмолекулярное пространство могут войти лишь те молекулы, эффективный размер которых не больше размеров пор адсорбента. Применение молекулярных сит позволяет отделять молекулы, размеры которых меньше размеров пор, от больших молекул.

Применение молекулярных сит [17] ограничивается следующими условиями: они способны реагировать с концентрированными кислотами (применяются в области рН от 4 до 12), они могут реагировать с алюминием во влажном состоянии, так как обладают слегка щелочной реакцией, поэтому для конструкции аппаратуры нельзя применять алюминий. Молекулярные сита нельзя нагревать выше 350° С, так как гидратационная вода и другие адсорбирующиеся молекулярными ситами вещества могут быть удалены путем нагревания. Молекулярные сита можно легко регенерировать после их применения, для этого их нагревают до температуры 150—350° С.

В настоящее время применяют модифицированные адсорбенты. Активные центры модифицированных адсорбентов имеют одинаковую активность. Способ приготовления модифицированных адсорбентов заключается в следующем:

- 1) адсорбент пропитывают небольшим количеством органического вещества (0,5—5,5%);
- 2) катион в решетке адсорбента заменяют органическим радикалом.

Адсорбенты модифицируют, чтобы получить поверхности с одинаковыми адсорбционными свойствами. Поверхность обычных адсорбентов содержит центры раз-

личной активности. На более активных центрах вещество адсорбируется сильнее, поэтому десорбция затрудняется и пик получается несимметричным. Если наиболее активные центры заняты молекулами высококипящей органической жидкости, то получается поверхность с однородными центрами.

В хроматографических колонках жидкую фазу распределяют на носителях. Носителями могут служить различные пористые тела: силикагель, уголь, пемза, кизельгур, каолин и др. В последнее время часто применяется дробленый и просеянный огнеупорный кирпич. Носитель должен иметь макропористую структуру, так как в мелких порах, заполненных жидкостью, процесс сорбции и десорбции замедляется.

Газ-носитель. В качестве газа-носителя применяют азот, аргон, воздух, двуокись углерода, гелий, водород и др. Линейная скорость газа-носителя составляет 2,5—15 см/сек. Менее плотные газы, водород и гелий, обладающие теплопроводностью, значительно отличающейся от всех других газов, позволяют определить даже микропримеси.

Жидкая фаза. В газо-жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют органические вещества, которые могут быть жидкими или твердыми. Жидкие вещества должны прочно удерживаться поверхностью носителя, хорошо смачивать его, обладать возможно низкой упругостью пара. Такой жидкостью является, например, дибутилфталат. Неподвижная фаза должна обладать химической инертностью, малой вязкостью и сохранять свои свойства неизменными в течение достаточно долгого времени. Количество жидкой фазы составляет от 0,1 до 30—40% от веса носителя.

Ассортимент жидкостей, применяемых в газо-жидкостной хроматографии, в настоящее время очень широк. В качестве неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии используют следующие растворители: дибутилфталат, полиэтиленгликоль, диглицерин, вазелиновое масло, диметилформамид и др.

Неподвижной фазой могут служить и вещества, являющиеся при обычной температуре твердыми телами. Так, например, широко используется парафин, эфиры себациновой кислоты, вакуумные смазки, сквалан и т. п. Эти вещества в виде раствора в соответствующем органиче-

ском растворителе наносят на пористую основу, которую затем высушивают. При 100—200° С твердые вещества плавятся и образуют неподвижную жидкую фазу. При нанесении растворителя на носитель стремятся получить равномерную пленку.

Неподвижный растворитель должен обладать соответствующими физическими константами, а также селективностью относительно компонентов смеси. При анализе сложных смесей целесообразно одновременно использовать несколько растворителей. При этом можно применять либо смесь растворителей на одном носителе, либо последовательно соединенные колонки с различными растворителями.

Аппаратура

Для проведения газохроматографического анализа применяют специальные приборы, называемые газовыми хроматографами.

На рис. 19 изображена схема газового хроматографа ХЛ-4. Выходящий из баллона 1 газ-носитель проходит через осушитель 3, дроссель 4, ротаметр 5 и попадает в одну из двух камер детектора 8 (в камеру сравнения). Затем выходящий из камеры сравнения газ-носитель проходит через кран-дозатор, с помощью которого вводится исследуемая проба. В хроматографической колонке 7 происходит разделение компонентов, которые в определенной последовательности выходят в рабочую камеру детектора 8.

В качестве детектора чаще всего применяется катарометр, т. е. прибор, основанный на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды (элюента, газ-носителя, содержащего исследуемые компоненты).

На рис. 20 показана схема измерительного моста катарометра.

Принцип действия катарометра заключается в том, что количество тепла, отводимого от накаливаемой нити, зависит от теплопроводности газа, омывающего нить. Детектор настраивается таким образом, чтобы при прохождении через обе камеры катарометра газа одинакового состава выходной сигнал моста был равен нулю. Если состав одного из потоков меняется, нарушается электри-

ческое равновесие, между точками *a* и *b* возникает разность потенциалов и появляется сигнал детектора, передающийся через усилитель в регистрирующее устройство (обычно самопишущий потенциометр), перо которого, отклоняясь от нулевой линии, выписывает хроматограмму. В зависимости от соотношения теплопроводности

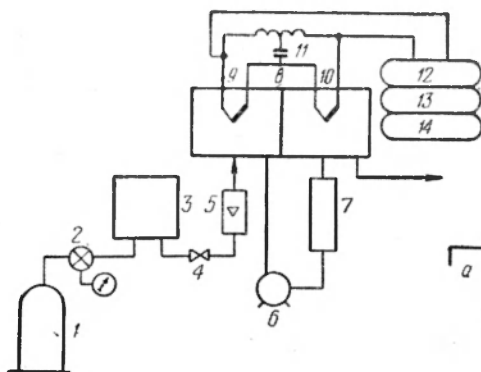


Рис. 19. Схема газового хроматографа ХЛ-4:

1 — баллон с газом-носителем (N_2 ; H_2); 2 — редуктор; 3 — осушитель газа; 4 — дроссель; 5 — ротаметр; 6 — кран-дозатор; 7 — колонка; 8 — детектор (катарометр); 9, 10 — термосопротивления; 11 — источник питания; 12 — регистратор; 13 — измерительный блок; 14 — блок термостатирования

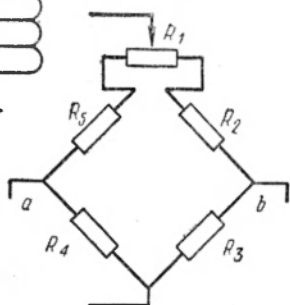


Рис. 20. Схема измерительного моста катарометра:

R_1 — переменное сопротивление; R_2 — термосопротивление рабочей камеры детектора; R_3 — термосопротивление камеры сравнения детектора; R_4 , R_5 — постоянные сопротивления

газа-носителя и определяемого вещества пик последнего может лежать по ту или иную сторону от нулевой линии. Так при работе с гелием обратные пики дает водород, теплопроводность которого больше, при работе же с азотом — водород, гелий, метан и другие газы-носители.

В нашей стране и за рубежом выпускают хроматографы самого различного назначения. Определение газообразных и жидких проб с температурой кипения до $200^\circ C$ (ХЛ-4), до $300^\circ C$ (УХ-1), до $500^\circ C$ (хроматограф «Пай»), до $400^\circ C$ (хроматограф «Цвет»), с программированием температуры и печью для конверсии элюата (ЛХМ-5, ЛХМ-7а) и др. [13].

Рассмотрим основные узлы к газовым хроматографам.

Хроматографические колонки готовят из металлических или стеклянных трубок соответствующих размеров, придавая им различные формы (рис. 21). Колонки бывают прямые, U- или W-образные и спиральные. Преимуществом спиральных колонок является то, что они компактны и помещаются в термостатах сравнительно небольших размеров. Длина колонки выбирается в зави-

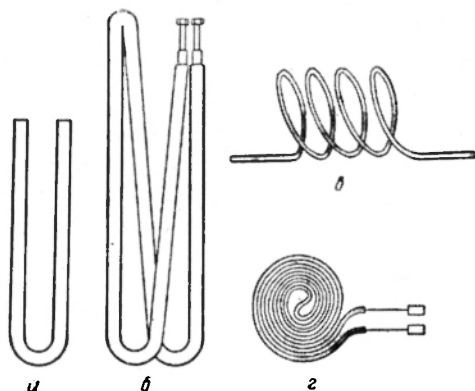


Рис. 21. Хроматографические колонки:
 а — стеклянная U-образная; б — металлическая W-образная; в — спиральная; г — плоская спиральная

симости от состава смеси и может достигать размеров от 10 см до 20 м. В каждом отдельном случае оптимальный размер колонки находят эмпирическим путем, поскольку до сих пор нет достаточно точных теоретических методов ее расчета. Диаметр аналитических колонок колеблется от 3 до 8 мм. Колонки диаметром 20 мм и больше применяют лишь для препаративных целей.

Заполнение прямых колонок сорбентом не представляет трудностей. Важно, чтобы столбик наполнителя не имел разрывов. Труднее наполнять спиралеобразные колонки, особенно металлические. Поэтому рекомендуют скручивать металлические колонки в спираль после их заполнения.

Важной разновидностью хроматографической колонки является капиллярная колонка. При небольшом внутреннем диаметре колонки (0,1—1,0 мм) она имеет дли-

ну от 10 до 50 м. Для компактности колонке придают вид спирали, наматывая ее на катушку. В таком виде колонка занимает мало места и легко помещается в термостат. Капиллярные колонки изготавливаются из стекла, полиэтилена или нержавеющей стали. В капиллярной колонке нет пористого сорбента, и неподвижная жидкость наносится непосредственно на внутренние стенки капилляра. Для этого жидкость растворяют в летучем органическом растворителе, прокачивая раствор через капилляр, и испаряют растворитель продувкой чистым инертным газом. Толщина слоя неподвижной фазы составляет 3—5 мк. Иногда применяют двухступенчатые колонки, последовательно соединенные; в таких случаях пользуются разными жидкими фазами. Капиллярные колонки применяют и в газо-адсорбционной хроматографии. В этом случае для увеличения адсорбирующей поверхности на стенках капилляра создается пористый слой или наносится другой сорбент.

Капиллярные колонки широко применяются при анализах малых количеств веществ (до 10^{-6} г и менее).

Дозаторы. К приспособлениям, применяемым для ввода пробы (дозаторам), предъявляют следующие требования: минимальный объем, отсутствие мертвого пространства, химическая инертность поверхности материала дозатора и неспособность ее сорбировать анализируемые вещества, введение пробы без нарушения режима работы в целом (поток газа-носителя не должен прекращаться, условия введения пробы должны быть стандартными и обеспечивать хорошую воспроизводимость анализа).

В газо-жидкостной хроматографии величина пробы колеблется от 0,1 до 1 мкл, а в газо-адсорбционной хроматографии — от 10 до 100 мл. Для капиллярной колонки количество вводимого вещества составляет 0,1—1 мкл.

Температура дозатора должна обеспечивать быстрое испарение вводимого вещества и, как правило, должна быть выше температуры колонки и детектора на 50—100°.

Способ введения пробы является весьма важным условием для разделения. Для введения проб газа обычно применяют систему, в которой известный объем газа отсекают кранами. Затем систему соединяют с колонкой и проба быстро вымывается в колонку. Часто применяют

микробюретку, медицинский шприц для введения не только жидкости, но и газов.

В автоматических хроматографах пробу жидкости предварительно быстро испаряют и уже в виде газа вводят в колонку, поэтому перед колонкой имеется испаритель с предварительным подогревом пробы, в котором температура на 30—100° выше температуры колонки.

Пробы твердых веществ вводят или в расплавленном состоянии, или растворенными в каком-нибудь растворителе, аналогично жидким пробам. В некоторых случаях анализа агрессивных примесей вещество помещают в специальный капилляр, который вводят в устройство для раздавливания ампулы.

Детекторы. Наличие и количественное определение содержания фракций в газе-носителе определяют с помощью различных приборов-детекторов. Существующие способы детектирования подразделяются на дифференциальные и интегральные. Детектор, измеряющий мгновенные концентрации, называется *дифференциальным детектором*. *Интегральный детектор* непрерывно измеряет суммарное количество пробы, вышедшее из колонки с момента начала анализа.

К дифференциальным детекторам относятся приборы, основанные на измерении физических величин: теплопроводности, плотности газа, теплоты сгорания, диэлектрической постоянной, ионизационно-пламенные, радиационные и др.

Чаще всего в газовой хроматографии применяется детектор, регистрирующий изменение теплопроводности газа, называемый *катарометром* (см. рис. 20).

Более чувствительными дифференциальными детекторами являются ионизационные, измеряющие ток, проходящий через ионизированный газ между двумя электродами, к которым приложено постоянное напряжение. Ионизация выходящего из колонки газа производится либо в водородном пламени, либо посредством облучения β -лучами (в этом случае в качестве газа-носителя применяют аргон).

Примером детекторов интегрального типа может служить бюретка с раствором едкого кали. В этом случае в качестве подвижной фазы применяется

двуокись углерода. Выходящие из колонки в потоке газаносителя компоненты исследуемой пробы поступают в бюретку. Двуокись углерода полностью поглощается щелочью, а компоненты исследуемой пробы собираются над щелочью и измеряются с помощью бюретки.

Качественный и количественный анализ хроматограмм

С помощью регистрирующих приборов — самописцев, которые измеряют и автоматически записывают последовательность сигналов детектора, получают кривую вымывания компонентов разделяемой смеси, называемую *хроматограммой*. Иногда вместо детектора или наряду с ним используют приборы, позволяющие определить не только концентрацию компонентов, но и их природу. К таким приборам относятся *инфракрасный и ультрафиолетовый спектрографы*.

В целях качественного и количественного анализа сложных газовых смесей необходимо идентифицировать отдельные пики на хроматограмме, т. е. определить качественный состав смесей. Разработано большое число методов идентификации, которые могут быть разделены на следующие группы:

1. Определение времен выхода, называемых временами удерживания, известных веществ для данной колонки при определенных условиях работы колонки. На основании предварительно построенной калибровочной кривой идентифицируют компоненты анализируемой смеси по времени их выхода из колонки.

2. Измерение каких-либо физических характеристик компонента пика.

3. Использование химического анализа или специальных химических реакций для качественного определения компонента пика.

4. Добавление к смеси известного вещества с последующим хроматографическим анализом.

5. Идентификация на основе табличных данных. В исследуемую смесь вводят небольшое количество вещества, служащего стандартом, и проводят хроматографирование в условиях, указанных в соответствующей таблице.

На основе полученной хроматограммы рассчитывают относительные удерживаемые объемы ($V_{R,отн}$)

$$V_{R,отн} = \frac{\tau_R - \tau_0}{\tau_{ст} - \tau_0} = \frac{l - l_0}{l_{ст} - l_0},$$

где τ_R , $\tau_{ст}$, τ_0 — соответственно время удерживания компонента, стандартного вещества и несорбирующегося вещества (газа-носителя); l , l_0 , $l_{ст}$ — соответствующие отрезки на хроматограмме.

Полученные данные сравнивают с табличными данными и, таким образом, определяют состав смеси.

В табл. 1 приведены удерживаемые объемы некоторых углеводородов относительно нормального пентана при определенных условиях.

Таблица 1

Удерживаемые объемы некоторых углеводородов относительно нормального пентана [20]

Углеводород	$t_{кип}$, °C	Сорбент			
		минеральное масло сквалан при 25° C	минеральное масло апиэзол при 45—50° C	трикрезилфосфат	
				при 25° C	при 37° C
Этан	—88,63	0,03	0,05	0,03	—
Этилен	—103,7	0,02	0,03	0,03	—
Пропан	—47,8	0,09	0,12	0,1	—
Пропилен	—83,6	0,08	0,11	0,13	—
Циклопропан	—32,8	0,15	—	0,3	—
<i>n</i> -Бутан	—0,5	0,31	0,37	0,32	—
Бутадиен-1,3 (дивинил)	—4,47	0,26	0,34	0,7	—
Бутан-1	—6,25	0,25	0,31	0,41	—
<i>транс</i> -Бутан-2	—0,88	0,35	0,4	0,56	—
<i>цис</i> -Бутан-2	3,72	0,38	0,45	0,63	—
Пентан-1	30,0	0,81	0,84	1,2	1,21

Как видно из табл. 1, удерживаемые объемы увеличиваются с ростом молекулярного веса углеводорода, для непредельных соединений удерживаемые объемы меньше, чем для предельных. При идентификации компонентов сложных смесей анализ проводят на параллельных или последовательно соединенных колонках с сорбентами различной полярности.

При идентификации веществ иногда сочетают методы газовой хроматографии с другими методами исследования, которые используют после разделения смеси на компоненты (химический анализ, инфракрасная спектроскопия и т. д.).

Кроме качественного анализа, хроматограммы позволяют производить и количественный анализ. Элюционные кривые представляют собой количественные данные процесса разделения.

При интегральном детектировании фиксируется общее количество компонента, поэтому расшифровка хроматограмм не представляет трудностей. Например, содержание кислот в смеси определяют прямым титрованием, а при использовании в качестве газа-носителя двуокиси углерода объемы фракций суммируются в азотомере (газ-носитель поглощается раствором щелочи). Более чувствительным является дифференциальное детектирование, нашедшее большее распространение, при этом фиксируется лишь изменение некоторого свойства газа-носителя и поэтому не представляется возможным непосредственно судить об объеме фракций в сложной смеси. Поэтому для количественных определений в этом случае необходимо знать зависимость величины отклонений показаний самописца или прибора-индикатора от концентрации компонента в смеси.

Результаты хроматографирования смеси используются для количественного определения компонентов. При этом имеют значение параметры хроматографического пика: высота h и h' , ширина пика $\mu_{0,5}$, площадь пика S (площадь, ограниченная контуром пика и нулевой линией), отрезки l_0 и l_1 , соответствующие времени удерживания неадсорбирующегося газа и удерживаемому объему компонента.

На рис. 16 показан хроматографический пик и его параметры. Величина площади пика S может быть определена как произведение h на $\mu_{0,5}$.

Для целей количественного анализа проводится предварительная калибровка, заключающаяся в определении зависимости между известным количеством введенного в колонку вещества и площадью или высотой пика на хроматограмме (обычно линейная зависимость). Для построения калибровочной кривой используют чистые индивидуальные вещества [10, 12, 13, 15, 18—20, 24—28].

В аналитической практике получили наибольшее распространение три способа количественной оценки хроматограмм:

- 1) метод абсолютной калибровки;
- 2) метод внутреннего стандарта;
- 3) метод нормализации с учетом поправочных коэффициентов и без них.

По методу абсолютной калибровки — количество компонента в пробе определяют по калибровочному графику зависимости площади пика или высоты пика от дозируемого количества вещества. Для такой калибровки необходимо использовать чистые вещества. Применение микрометрических шприцев для введения в колонку точного количества исследуемой смеси, а также жесткое соблюдение режима работы колонки при калибровке и измерениях являются обязательными условиями данного метода.

Методом абсолютной калибровки чаще всего пользуются в том случае, когда определяют не все компоненты анализируемой смеси, а требуется определить только один или два составляющих компонента. Этот метод используют и при определениях микропримесей. Он позволяет рассчитать хроматограмму сложной смеси даже при неполном разделении пиков.

Если на записанной хроматограмме пики острые, малое время удерживания, небольшое число компонентов, то используют метод калибровки по высотам пиков. Количество вещества i в процентах весовых или объемных в анализируемой смеси определяют по формуле

$$c_i = \frac{h_i 100}{q K_i},$$

где q — величина пробы, мг или мл; h_i — высота пика компонента i ; K_i — калибровочный коэффициент для компонента i .

Если анализируется смесь с небольшим количеством компонентов и пики отчетливой ширины, используют метод калибровки по площадям пиков. Количество i -того вещества в процентах (весовых или объемных) определяют по формуле

$$c_i = \frac{S_i 100}{q K_i},$$

где S_i — площадь пика вещества i .

Метод внутреннего стандарта основан на добавлении известного количества определенного вещества, называемого «внутренним стандартом». Стандарт не должен реагировать с компонентами пробы. При анализе смеси гомологов стандарт должен быть членом этого гомологического ряда. Время удерживания стандарта должно быть равно среднему времени удерживания компонентов смеси. Для количественного определения содержания компонентов в смеси строят калибровочные графики.

Построение калибровочных кривых на основе внутреннего стандарта. Предварительно готовят жидкие смеси с точным содержанием отдельных компонентов и вещества, принятого за стандарт. Определенную часть смеси вводят в газовую пипетку, испаряют, отбирают пробу паров микрошприцем, вводят ее в колонку.

При построении калибровочного графика по оси ординат откладывают отношения площадей (или высот) пиков определяемого вещества и внутреннего стандарта, а по оси абсцисс — отношения весовых количеств (или процентных содержаний) обоих веществ. Такой график строится на основании хроматограмм ряда смесей, содержащих различные количества калибруемого компонента. Если затем в процессе анализа определенное количество «внутреннего стандарта» добавляется к неизвестной пробе, содержащей компоненты, для которых были построены калибровочные графики, то из полученной хроматограммы, определив соотношение площадей или высот искомого компонента и внутреннего стандарта, по калибровочному графику можно определить концентрацию искомого компонента.

Расчет определяемых веществ ведут по формуле

$$c_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i \cdot R}{K_{ст} S_{ст}} 100,$$

где S_i и $S_{ст}$ — площади соответствующих пиков; R — отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси; K_i и $K_{ст}$ — поправочные коэффициенты к площадям пиков компонента и внутреннего стандарта, зависящие от чувствительности детектора.

Пробу можно дозировать неточно, тогда количество отдельных компонентов определяют по формуле

$$c_i (\text{мг, мл}) = \frac{S_i}{\bar{S}_{\text{ст}}} q,$$

где q — количество введенного стандарта, мг.

При расчетах можно пользоваться и высотами пиков, построив соответствующие калибровочные графики.

Метод внутреннего стандарта получил большое распространение в практике газовой хроматографии. При использовании этого метода калибровки нет необходимости определять точно величину анализируемой пробы, исключается также влияние изменения скорости газаносителя и температуры колонок. Однако этот метод применяется только в том случае, когда необходимо определить не все компоненты смеси.

Метод нормализации основан на том, что сумма площадей всех пиков на хроматограмме с учетом соответствующих поправочных коэффициентов принимается за 100%, а площадь каждого пика составляет определенную часть от суммы площадей всех пиков. Предварительно определяют поправочные коэффициенты, нужные для пересчета показаний детектора на концентрацию разделенных веществ.

Метод не требует точного знания количества вводимой в колонку хроматографа пробы, дает возможность определить процентное содержание всех компонентов смеси. При расчетах пользуются формулой

$$c_i = \frac{K_i S_i}{\sum_1^n K_i S_i} 100,$$

где K_i — коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к данному компоненту.

В каждом отдельном случае, прежде чем остановиться на каком-либо варианте проведения эксперимента, следует ясно представить себе цель и задачи опыта и требуемую точность анализа [14, 26—29].

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение состава смеси углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии [28]

Цель работы: Разделение многокомпонентной смеси.

Сущность разделения газовой смеси с помощью метода газо-жидкостной хроматографии заключается в том, что анализируемая проба перемещается потоком газ-носителя по колонке, заполненной неподвижным слоем сорбента. Концентрация вещества в газовой фазе определяется его распределением в системе сорбент — газ-носитель и зависит от коэффициента Генри.

Значение коэффициента Генри для данного вещества выразится отношением

$$\Gamma = \frac{c}{c_{\Gamma}},$$

где Γ — коэффициент Генри; c — количество вещества в единице объема сорбента; c_{Γ} — количество вещества в единице объема газа-носителя.

Хроматограмма, регистрируемая самописцем (см. рис. 3, б), представляет собой кривую зависимости количества определяемого компонента, выходящего из колонки, от объема смеси, пропущенной через колонку с момента ввода пробы.

Качественной характеристикой вещества является величина удерживаемого объема V_R . На практике чаще всего пользуются относительным удерживаемым объемом $V_{R, \text{отн}}$:

$$V_{R, \text{отн}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{ст}}} = \frac{V_{R, i}}{V_{R, \text{ст}}} = \frac{l}{l_{\text{ст}}},$$

где l , $l_{\text{ст}}$ — соответственно расстояния на диаграммной ленте от момента ввода пробы до максимумов пиков исследуемого и стандартного вещества; $V_{R, i}$ и $V_{R, \text{ст}}$ — удерживаемые объемы исследуемого и стандартного веществ.

Определение калибровочных коэффициентов проводят относительно одного из компонентов смеси, приняв для него $K=1,0$. Для этого снимают хроматограмму бинарной смеси: вещества, принятого за стандарт, и вещества, для которого измеряют K . Для такой бинарной смеси должно быть известно весовое соотношение между компонентами, которое выбирается близким к

соотношению площадей пиков соответствующих компонентов в хроматограмме анализируемой смеси. Калибровочные коэффициенты рассчитывают по формуле

$$\bar{\kappa}_i = \frac{q_i S_{\text{ст}}}{q_{\text{ст}} S_i},$$

где q_i и $q_{\text{ст}}$ — количество исследуемого и стандартного вещества при приготовлении бинарной смеси, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колонку длиной 170 см с внутренним диаметром 6 мм заполняют твердым инертным носителем — кирпич марки ИНЗ-600 с зернением 0,25—0,50 мм. Носитель предварительно пропитывают полиэтиленгликольадипинатом или динонилфталатом в количестве 10% от массы твердого носителя и помещают ее в термостат хроматографа. Температуру термостата доводят до 80°С и выдерживают ее в течение всего опыта. После продувки системы гелием (водородом) и вывода установки на заданный режим добиваются постоянства нулевой линии. Объемная скорость газа-носителя гелия (водорода) должна быть порядка 100 см³/мин.

Пробу вводят в прибор с помощью микрошприца в количестве от 1 до 5 мкл. Величину пробы подбирают так, чтобы все пики уложились на диаграммной ленте.

Снимают хроматограмму индивидуальных углеводородов и рассчитывают их относительные удерживаемые объемы по циклогексану. Полученные данные заносят в таблицу.

Форма записи

Вещество	l , мм	V_R , отн
Циклогексан		1
Бензол		
Толуол		
Этилбензол		

Снимают хроматограмму исследуемой смеси, полученные данные заносят в таблицу.

№ пика	t_r , мин	V_R , мл	Вещество	h , мм	$\mu_{1/2}$	S	K	$K \times S$	Содержание вещества, %

Сравнивают относительные удерживаемые объемы компонентов смеси с относительными удерживаемыми объемами углеводородов и идентифицируют компоненты смеси.

Определение коэффициентов стандартизации K предварительной калибровкой. Приготавливают бинарные калибровочные смеси в соотношении, близком к соотношению площадей соответствующих компонентов из хроматограммы исследуемой смеси. Проводят калибровку прибора. Калибровочный коэффициент для бензола принимают за 1. Полученные данные заносят в таблицу.

Смесь	Навеска, г	h , мм	$\mu_{1/2}$	S	K
Бензол					
Толуол					

Рассчитывают состав исследуемой смеси.

Примечания. 1. Выведение хроматографа на заданный режим производится под наблюдением преподавателя. При этом следует пользоваться инструкцией завода-изготовителя на используемый тип прибора. Особое внимание необходимо обратить на герметичность подводящих магистралей газа-носителя.

2. При использовании в качестве газа-носителя водорода соблюдают все правила техники безопасности при работе с горючими газами. Выходящий из хроматографа водород по специальной магистрали выводят в атмосферу.

Работа 2. Разделение воздуха на азот и кислород методом газовой хроматографии

Цель работы: с помощью газовой хроматографии провести разделение воздуха на азот и кислород на цеолите — молекулярном сите типа 5А.

Пробу воздуха пропускают через молекулярное сито типа 5А, обладающее различным адсорбционным сродством к компонентам воздуха. Разделение воздуха на азот и кислород производят в хроматографе типа УХ-1 или ГСТЛ-3, используя в качестве газа-носителя гелий. Результаты анализа фиксируют детектором и записывают на самописце.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Стеклянную U-образную колонку длиной 32 см и внутренним диаметром 3 мм заполняют цеолитом — молекулярным ситом типа 5А. Цеолит предварительно высушивают в токе сухого воздуха при 400° С. Адсорбент уплотняют равномерно по всей длине колонки; его можно вносить в прямую колонку, а потом ее сгибать. Заполненную колонку присоединяют к хроматографу. При работе с ГСТЛ-3 присоединяют самописец типа ЭПП-09.

Кран-дозатор заполняют пробой воздуха. Затем включают ток газа-носителя гелия, подаваемого из баллона, продувают всю систему (кроме крана-дозатора) и устанавливают на самописце нулевую линию. Вводят пробы анализируемого воздуха, продувая кран-дозатор гелием. До начала анализа самописец вычерчивает прямую нулевую линию. При правильном проведении анализа самописец должен вычертить на кривой два пика. Пик кислорода (первый пик) появляется приблизительно на четвертой минуте, а пик азота (второй пик) на седьмой минуте от момента ввода пробы для анализа.

Когда перо самописца возвратится на исходную нулевую линию, анализ считают законченным и прекращают подачу тока газа-носителя. По высоте или площади пика кислорода и азота определяют относительное процентное содержание составных частей воздуха.

Для количественного определения состава анализируемой смеси по хроматограммам, полученным при помощи дифференциальных детекторов, измеряют высоту

максимумов пиков h или площадь пиков S . Концентрация компонента в максимуме c_{\max} пропорциональна высоте или площади пика, а также количеству вещества, взятого для исследования q . Площадь пика определяют с помощью планиметра или измерив высоту и полуширину пика $\mu_{1/2}$ и умножив их.

Расчет можно проводить по методу «нормировки», при котором сумма высот всех пиков компонентов смеси принимается равной 100%. Высота пика одного из компонентов, выраженная в процентах, дает процентное содержание компонента в смеси.

Работа 3. Анализ смеси газообразных углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии

Цель работы: определить количественный состав смеси газообразных углеводородов $C_1—C_5$.

Газообразные углеводороды разделяются вследствие высокой селективности выбранной жидкой фазы. При пропускании газа-носителя через колонку, содержащую анализируемую смесь, каждый компонент выходит последовательно один за другим.

Порядок выхода компонентов при данных условиях опыта следующий: метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, *n*-бутан, изобутилен вместе с бутиленом-1, *транс*-бутан-2, *цис*-бутан-2, изопентан, 3-метилбутан-1, *n*-пентан, пентен-1, 2-метилбутен-1, пентен-2, 2-метилбутен-2. По высоте или площади пика определяют количественное содержание каждого компонента анализируемой газовой смеси.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колонку длиной 6 м, диаметром 6 мм вносят носитель — диатомит, измельченный до величины зерна 0,5—0,25 мм. Диатомит пропитывают жидким диизоамилфталатом в соотношении 15% от веса твердой фазы.

Колонку помещают в хроматограф УХ-1 или ХЛ-3, проверяют ее герметичность и включают ток газа-носителя, в качестве которого служит водород, подаваемый из баллона.

Устанавливают температуру термостата колонки 50° С, продувают систему газом-носителем, подаваемым

со скоростью 3 л/ч и давлением на входе в колонку 1,5 атм. После того как на самописце будет вычерчиваться нулевая линия в виде прямой, параллельной оси абсцисс, прибор считают подготовленным к анализу.

Анализируемую газообразную смесь C_1-C_5 любого состава в количестве 0,3 мл вводят шприцем через головку колонки, закрытую самоуплотняющимся резиновым колпачком. Момент впуска смеси отмечается автоматически на нулевой линии самописца. Пропускают через колонку газ-носитель. Разделение смеси углеводородов продолжается 20—25 мин.

По окончании опыта отключают ток газа-носителя, выключают прибор из электросети, вынимают ленту самописца, расшифровывают ее и определяют количественный состав смеси (см. стр. 40).

Литература

1. М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. Изд-во АН СССР, М., 1946.
2. С. З. Рогицкий. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, М., 1948.
3. С. Классон. Адсорбционный анализ смесей. Госхимиздат, М. — Л., 1950.
4. К. В. Чмутов. Хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1962.
5. М. М. Дубинин, К. В. Чмутов. Физико-химические основы противогазового дела. Изд-во ВАХЗ, 1937.
6. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. Изд-во АН СССР, М., 1962.
7. К. В. Чмутов. Сорбция. Гостехиздат, М., 1957.
8. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон. Хроматография в биологии. Изд-во АН СССР, М., 1953.
9. В. В. Рачинский. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1964.
10. А. Кейлеманс. Хроматография газов. ИЛ, М., 1959.
11. Я. И. Герасимов, В. П. Древич, Е. И. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. Курс физической химии, т. I. Госхимиздат, М., 1963.
12. К. В. Чмутов, В. Т. Авгуль. Автоматические приборы в колоночном хроматографическом анализе. Изд-во АН СССР, М., 1961.
13. К. А. Гольдберг, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1967.
14. Б. В. Айвазов. Практическое руководство по хроматографии. Изд-во «Высшая школа», М., 1968.
15. Практические работы по физической химии. Под ред. Я. И. Герасимова, ч. IV. Изд-во МГУ, 1962.

16. «Хроматография, ее теория и применение». Изд-во АН СССР, М. — Л., 1963.
 17. «Молекулярная хроматография». Изд-во «Наука», М., 1964.
 18. Г. В. Джонсон, Ф. Г. Штресс. Газо-жидкостная хроматография. НИИТЭХИМ, 6, 1961.
 19. «Разделение и анализ углеводородных газов». Изд-во АН СССР, М., 1963.
 20. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. Изд-во «Наука», М., 1967.
 21. «Газовая хроматография». Тр. 1-й Всес. конф. Изд-во АН СССР, М., 1960.
 22. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. Газовая хроматография. Гостоптехиздат, М., 1962.
 23. Г. Шай. Теоретические основы хроматографии газов. ИЛ, М., 1963.
 24. Э. Байер. Хроматография газов. ИЛ, М., 1961.
 25. К. Филиппс. Хроматография газов. ИЛ, М., 1958.
 26. М. Шинглиар. Практика газовой хроматографии. Госхимиздат, М. — Л., 1963.
 27. В. И. Курко. Хроматографический анализ пищевых продуктов. Изд-во «Пищевая промышленность», 1965.
 28. Практикум по общей химической технологии. Под ред. И. П. Мухленова. Изд-во «Высшая школа», М., 1967.
 29. «Успехи и достижения газовой хроматографии». Сб. Гостоптехиздат, М., 1961.
-

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА**

В распределительной хроматографии разделение веществ происходит вследствие различия в распределении их между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна [1]. Количественно это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Вещество присутствует в обеих фазах в виде раствора. Неподвижная фаза удерживается твердым носителем, не вступающим с ней во взаимодействие. В качестве неподвижной фазы чаще всего используется вода, редко — другие растворители. Если же в качестве неподвижной фазы используют органические растворители, то они должны быть более полярны, чем жидкость подвижной фазы.

При использовании в качестве носителя гидрофильного вещества неподвижным растворителем является вода, подвижным — органический растворитель. Например, для разделения смесей полярных веществ (аминокислот, производных пиридина и др.) применяются сорбенты, хорошо удерживающие полярный неподвижный растворитель (воду) — силикагель и порошок целлюлозы. Подвижной фазой может служить насыщенный водный раствор фенола и другие вещества.

Если же носитель гидрофобное вещество, то неподвижным растворителем должно быть неполярное вещество (масла, керосин, бензол, парафин), а подвижным — полярные органические вещества и вода. Разделение происходит вследствие различной растворимости компонентов в неподвижной фазе. Например, для разделения высших жирных кислот применяется система, в которой сорбентом служит порошок резины, неподвижным растворителем — бензол, а подвижным растворителем — смесь метилового спирта и воды. Неподвижный

растворитель, удерживаясь на сорбенте, удерживает и растворенные вещества. При пропускании через такую систему подвижного растворителя происходит перераспределение компонентов между подвижным и неподвижным растворителями, вследствие различного их сродства к растворителям. Различие в распределении компонентов между двумя фазами, обусловленное различным их сродством к подвижному растворителю, определяет и неодинаковую скорость их движения в колонке, что и приводит к разделению. Наибольшая скорость движения наблюдается у того компонента смеси, который имеет наименьший коэффициент распределения между подвижным и неподвижным растворителями.

В зависимости от способа получения хроматограмм имеются *колоночный*, *бумажный* и *тонкослойный* варианты распределительных хроматограмм.

Идеальным носителем является носитель, инертный по отношению к разделяемым веществам. Однако получение таких носителей связано с рядом технических трудностей, поэтому область применения распределительной хроматографии на колонках невелика и ограничивается разделением органических кислот, дубильных веществ, динитрофенильных производных аминокислот и др. [2—6].

В 1944 г. Мартин и др. [7] предложили заменить инертный носитель фильтровальной бумагой, заложив тем самым экспериментальные основы распределительной хроматографии. Бумага удерживает в порах молекулы воды, сорбируя их из воздуха (неподвижный растворитель). При соприкосновении подвижного растворителя с бумагой, на которую нанесены хроматографируемые вещества, последние переходят в подвижную фазу и перемещаются с различными скоростями, вследствие чего и происходит их разделение. В настоящее время распределительная хроматография на бумаге нашла широкое применение для разделения различных веществ: аминокислот, белков, углеводов, антибиотиков, неорганических веществ и др. [2, 3, 4, 7—10].

Разновидности распределительных хроматограмм

Распределительная хроматография на колонках. Распределительная хроматография на колонках по характеру действующих в этом случае сил аналогична адсорб-

ционной, с той разницей, что роль сорбента играет неподвижный растворитель [1, 11]. При образовании распределительных хроматограмм действуют силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, так же как и в адсорбционной хроматографии.

Изотерма распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами, как правило, линейна (см. рис. 7). Однако в ряде случаев наблюдается искривление изотермы распределения, что связано с процессами диссоциации и ассоциации хроматографируемых веществ в растворителях. В случае электролитов происходит диссоциация их в неподвижном, более полярном растворителе. Если же хроматографируемое вещество способно к ассоциации, то оно будет ассоциироваться в подвижном растворителе.

Вследствие искривления изотермы распределения происходит образование «хвостов», а отсюда и неполное разделение веществ [12].

Распределение веществ между двумя фазами принято определять отношением количества вещества в неподвижном растворителе к количеству вещества в подвижном растворителе. Подобное распределение концентраций называется *коэффициентом распределения* данного вещества, характерным для рассматриваемой системы, т. е.

$$K_p = \frac{c_n}{c_n},$$

где K_p — коэффициент распределения; c_n — концентрация определяемого компонента в неподвижной фазе, г-моль/л; c_n — концентрация того же вещества в подвижной фазе, г-моль/л.

Коэффициент распределения зависит от различных факторов: природы вещества, природы растворителя, температуры и техники проведения эксперимента. Однако и такие носители, как бумага, крахмал, силикагель и др., считавшиеся ранее инертными, не являются абсолютно инертными, поэтому в распределительной хроматографии сочетаются такие процессы, как распределение, сорбция и ионный обмен. Теория распределительной хроматографии не учитывает эти побочные факторы, т. е. рассматривает идеальный случай распределения веществ [1, 11].

Считается, что распределение вещества между фазами происходит практически мгновенно, отсутствуют диффузионные процессы вдоль колонки, время формирования фронта подвижного растворителя близко к нулю. Если через колонку пропускать анализируемый раствор в объеме V , то устанавливается равновесное распределение хроматографируемого вещества между подвижным и неподвижным растворителями, изменяющееся с течением времени. В какой-то момент в верхнем слое колонки концентрация элемента в подвижном растворителе достигнет исходной концентрации $c_0 = c_n$ и далее вниз по колонке эта концентрация уменьшается до нуля. При дальнейшем пропускании раствора через колонку зона с концентрацией c_0 расширяется, соответственно будут перемещаться вниз по колонке и нижележащие зоны.

После того как через колонку будет пропущен весь раствор в объеме V , компонент займет зону с высотой h . Концентрация компонента в неподвижном растворителе в этой зоне равна:

$$c_n = K_p c_0.$$

Высоту h можно рассчитать. Для этого исходят из уравнения материального баланса

$$V c_0 = S_n h c_n + S_n h c_n,$$

где S_n и S_n — поперечные сечения подвижной и неподвижной фаз; $V c_0$ — количество вещества, введенное в колонку; $S_n h c_n$ — количество вещества, находящееся в подвижной фазе; $S_n h c_n$ — количество вещества, находящееся в неподвижной фазе.

Вводя в это уравнение вместо c_n величину c_0 , а вместо c_n величину $K_p c_0$, получим:

$$V = S_n h + S_n h K_p.$$

Отсюда высота зоны, занимаемой хроматографируемым веществом, определяется как

$$h = \frac{V}{S_n + K_p S_n}.$$

Промывая колонку чистым растворителем, достигают перемещения зон. Величину смещения при промывании

чистым растворителем в объеме V' определяют как

$$x = \frac{V'}{S_n + K_p S_n},$$

а соответственно скорость смещения (т. е. величину смещения зоны, приходящуюся на единицу объема растворителя) определяют как

$$\frac{x}{V'} = \frac{1}{S_n + K_p S_n}.$$

На практике смещение зоны характеризуют безразмерным коэффициентом R_f , равным отношению смещения зоны x к смещению растворителя x'_f :

$$R_f = \frac{x}{x'_f}.$$

Смещение растворителя может быть выражено следующей формулой:

$$V' = x'_f S,$$

отсюда

$$x'_f = \frac{V'}{S},$$

где S — сечение колонки, см^2 .

Подставив это выражение в предыдущую формулу, получим:

$$R_f = \frac{xS}{V'}.$$

Заменив в указанном уравнении скорость смещения $\frac{x}{V'}$ ее значением из формулы, приведенной выше, получим:

$$R_f = \frac{S}{S_n + K_p S_n}, \quad \text{или} \quad \frac{R_f}{S} = \frac{1}{S_n + K_p S_n}.$$

Анализ последнего уравнения показывает, что если условия и параметры колонок постоянны, то R_f является функцией коэффициента распределения, т. е. $R_f = f(K_p)$ и не зависит от концентрации определяемого вещества и других веществ, присутствующих в раство-

ре. Поэтому каждая зона будет передвигаться независимо от других зон со своей скоростью

$$\frac{x}{V''} = \frac{1}{S_n + K_p S_n} - \frac{R_f}{S},$$

а различие в скоростях и является условием разделения компонентов методом распределительной хроматографии.

Распределительная хроматография с высаливанием. В настоящее время в литературе появился ряд сообщений о новом варианте распределительной хроматографии с высаливанием, осуществляемой на ионитах.

Высаливательной хроматографией называется процесс разделения растворимых в воде неэлектролитов [13] при помощи ионитов, применяемых в качестве носителей неподвижной фазы, и водных растворов солей, применяемых в качестве подвижной фазы. Разделение электролитов при помощи ионитов и водно-органических смесей предлагается называть *распределительной хроматографией с высаливанием* [14]. Как и высаливательная хроматография, этот метод является своеобразным вариантом распределительной хроматографии и может быть применен как для разделения катионов при использовании в качестве носителей стационарных фаз анионитов, так и для разделения анионов при использовании в качестве носителей стационарных фаз катионитов. Метод был успешно применен для разделения галидов натрия на колонке с катионитом СБС в натриевой форме, а также для разделения ионов галогенатов и галогенидов [15, 16].

С увеличением концентрации органического компонента электролит сильнее всаливается в фазу ионита. Линейное возрастание концентрации неводного компонента вызывает экспоненциальное возрастание коэффициента распределения, в то время как в элюентной хроматографии увеличение концентрации элюента уменьшает величину коэффициента распределения.

Ионит в этом методе в отличие от обычной распределительной хроматографии не является пассивным носителем смешанной водно-органической фазы, обогащенной водой. Это следует хотя бы из того, что по мере изменения содержания воды в фазе ионита происходит ее перераспределение между ионами электролита и подвижными ионами ионита, которое влияет на эффект высаливания электролита. Поэтому, прежде чем проводить разде-

ление изучаемых ионов, следует определить экспериментально коэффициенты распределения в зависимости от соотношения компонентов водно-органической фазы.

Распределительная хроматография на бумаге. Теория колоночной хроматографии была перенесена и в бумажную распределительную хроматографию. Бумага удерживает в порах воду (22%) — неподвижный растворитель, сорбируя ее из воздуха. Нанесенные на бумагу хроматографируемые вещества переходят в подвижную фазу и, перемещаясь с различными скоростями по капиллярам бумаги, разделяются. Однако определить значение K_p так, как это определялось в колоночном варианте, здесь невозможно, поэтому для количественной оценки способности разделения веществ на бумаге введен коэффициент R_f , представляющий собой отношение величины смещения зоны вещества (x) к смещению фронта растворителя (x_f) (рис. 22), т. е.

$$R_f = \frac{x}{x_f}.$$

Коэффициенты R_f и K_p связаны следующим соотношением

$$K_p = \frac{S_n}{S_{II}} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right),$$

на основании которого может быть рассчитан и коэффициент распределения K_p . Здесь S_{II} и S_n — поперечные сечения соответственно подвижной и неподвижной фазы.

На величину R_f влияют многие факторы: природа носителей, хроматографируемых веществ, растворителей, условия проведения эксперимента и др. Однако для однотипных веществ при постоянных условиях величина R_f является относительно постоянной и в ряде случаев является ориентиром, позволяющим их идентифицировать.

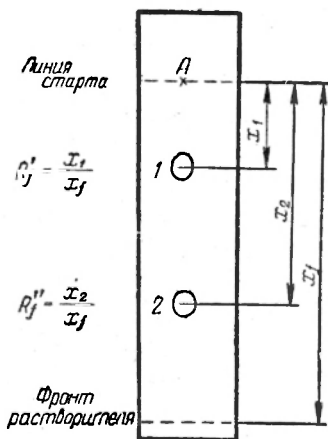


Рис. 22. Экспериментальное определение компонентов на бумажной хроматограмме: x_1 , x_2 , x_f — путь, пройденный соответственно компонентами 1 и 2 и растворителем; R_f' , R_f'' — коэффициенты распределения компонентов

Чем больше различие в величинах R_f разделяемых веществ, тем лучше разделение веществ. Коэффициенты R_f не должны быть очень малыми, так как в этом случае вещества разделяются медленно, но и не должны быть слишком высокими, так как при больших скоростях вещества не успевают полностью разделиться.

Хроматография в тонких слоях. Одним из недостатков хроматографии на бумаге является зависимость процесса разделения от структуры и свойств бумаги. Эти качества довольно трудно воспроизводимы. Для разделения веществ затрачивается много времени. Метод хроматографии в тонком слое (ХТС), предложенный советскими учеными Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер [17], по технике выполнения являющийся новым вариантом распределительной хроматографии, устраняет многие из этих затруднений. Применение самых разнообразных материалов делает метод поистине универсальным. Вместо волокон целлюлозы в распоряжении исследователя находятся порошки различных сорбентов: окись алюминия, силикагель, ионообменные смолы, обеспечивающие высокую скорость фильтрации растворов [18].

Течение жидкости в тонких слоях подобно перемещению ее в слое зернистого сорбента в колоночной хроматографии. Это обеспечивает резкие границы зон и, соответственно, более четкое разделение. Идентификация может производиться любым методом [19, 20].

При рассмотрении теоретической основы хроматографии в тонком слое следует отметить, что во всех хроматографических процессах разделения основной принцип один и тот же. Подвижная фаза движется сквозь неподвижную фазу и при этом разделяемые компоненты перемещаются с различными скоростями в направлении движения потока. Получение хроматограмм в тонком слое в основном выполняется методом элюционного анализа. Если в бумажной распределительной хроматографии за основную характеристику принята величина R_f , то здесь к этому показателю следует относиться с осторожностью. Движение растворителя и веществ протекает в тонких слоях несколько иначе. Так как сорбент в ХТС берется сухой, распределение растворителя вдоль пути неодинаково и относительные скорости перемещения хроматографируемых веществ будут неравномерны.

Способы получения хроматограмм

Получение распределительных хроматограмм на колонке

В колонку помещают сорбент и пропускают сначала неподвижный растворитель, а затем определенный объем исследуемого раствора смеси компонентов, подлежащих разделению. В соответствии с сорбируемостью вещества образуют в колонке определенные зоны. После этого пропускают через колонку подвижный растворитель. При этом вещества перераспределяются между двумя несмешивающимися растворителями и перемещаются с различными скоростями, вследствие чего и разделяются. В фильтрате вещества определяют количественно.

Получение распределительных хроматограмм на бумаге

Существуют следующие виды и способы получения распределительных хроматограмм: одномерные и двумерные (восходящие, нисходящие) [21], круговые [22], электрофоретические [23].

Получение нисходящих одномерных хроматограмм. Используют камеру, представляющую собой цилиндр емкостью 100—500 мл, или стеклянную ванночку (45×25×30 мм). Хроматограмму получают на узкой ленте фильтровальной бумаги длиной 25—30 см, шириной 1,5—2 см (рис. 23). При использовании других камер применяют более широкие листы бумаги, форма которых показана на рис. 24.

Для создания насыщенной атмосферы внутри цилиндра на дно его наливают неподвижный растворитель, насыщенный подвижным. На бумагу на расстоянии 5 см от нижнего края наносят определенный объем хроматографируемого раствора. Размер капли влияет на величину и четкость пятна, поэтому рекомендуется наносить не более 0,001—0,005 мл исследуемого раствора. Раствор наносят с помощью микропипетки (рис. 25) или медицинской пипетки. Чтобы получить высокую концентрацию вещества в зоне, в одну и ту же точку наносят несколько порций хроматографируемого раствора. Перед каждым последующим нанесением раствора бумагу, подсу-

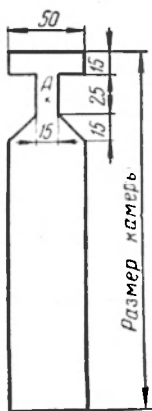


Рис. 23. Форма бумаги для получения одномерной хроматограммы на узкой полосе

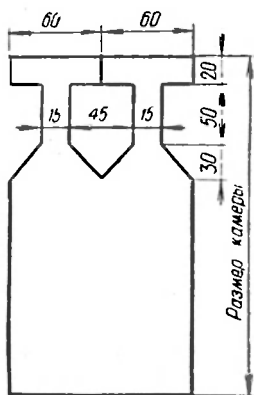


Рис. 24. Форма бумаги для получения хроматограмм на широкой полосе

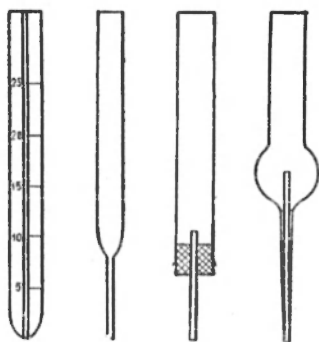


Рис. 25. Микропипетки, используемые в бумажной хроматографии для количественного нанесения исследуемого раствора

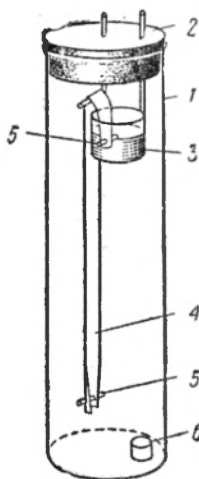


Рис. 26. Камера для получения нисходящей хроматограммы на узкой полосе бумаги:

1 — стеклянный цилиндр; 2 — крышка; 3 — стеклянная ванночка с подвижным растворителем; 4 — бумага; 5 — стеклянная палочка; 6 — бюкс с неподвижным растворителем

шивают. Конец бумажной полосы, на который нанесены вещества, опускают в ванночку с растворителем, погружая его на 1,5—2 см. Чтобы бумага не соприкасалась с ванночкой, ее перекидывают через стеклянный поддерживатель, как показано на рис. 26. Чтобы бумажная полоса сохраняла вертикальное положение, к ее нижнему концу прикрепляют стеклянные палочки, сделав надрезы на концах полосы.

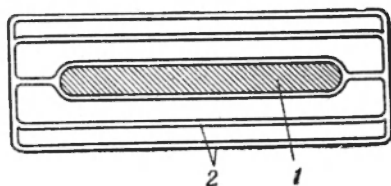


Рис. 27. Кювета для получения нисходящих хроматограмм на широкой полосе бумаги (вид сверху):
1 — лодочка для подвижного растворителя; 2 — стеклянные перекладки для поддержания бумажных лент

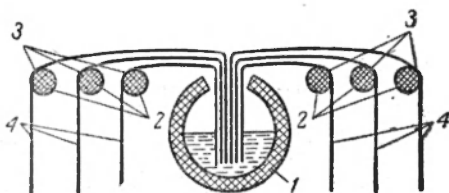


Рис. 28. Поперечный разрез кюветы (см. рис. 27), приспособленной для одновременного получения нескольких нисходящих хроматограмм:
1 — ванночка с растворителями; 2 — стеклянные палочки; 3 — места нанесения исследуемого раствора; 4 — листы бумаги

При получении хроматограмм нескольких растворов используют более широкие листы фильтровальной бумаги и специальные кюветы-лодочки (рис. 27, 28). На расстоянии 5 см от края на равных расстояниях друг от друга (приблизительно 2—2,5 см) наносят хроматогра-

фируемые растворы. После подсушивания бумагу помещают в камеру с насыщенной растворителем атмосферой и конец бумаги с нанесенными хроматографируемыми растворами опускают в кювету, погружая ее на 1,5—2 см.

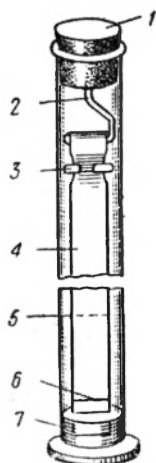


Рис. 29. Камера для получения одномерной восходящей хроматограммы на бумаге:

1 — резиновая пробка; 2 — стеклянная палочка; 3 — зажим для бумаги; 4 — полоска бумаги; 5 — фронт растворителя; 6 — стартовая линия с нанесенными веществами; 7 — растворитель

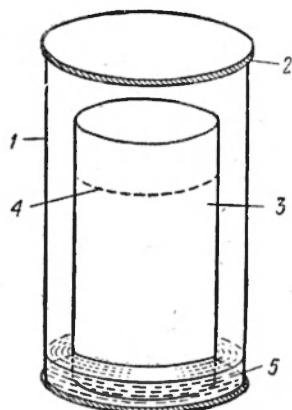


Рис. 30. Камера для получения двумерной хроматограммы:

1 — стеклянный цилиндр; 2 — крышка; 3 — цилиндр из бумаги; 4 — фронт подвижного растворителя; 5 — подвижный растворитель

В качестве камеры можно использовать цилиндр, закрывающийся пробкой, к которой прикреплен стеклянный поддерживатель для бумаги [24—26], как показано на рис. 29. Можно использовать держатели-спирали, устраняющие возможность оседания бумаги под тяжестью растворителя. На дно камеры наливают растворитель. На бумагу на расстоянии приблизительно 4—5 см от нижнего края наносят хроматографируемый раствор. Нижний конец опускают в растворитель, а верхний закрепляют, как указано на рисунке.

Получение двумерных хроматограмм. Очень часто при помощи только одного растворителя не удается разделить сложную смесь. В этом случае используют два растворителя. Для получения двумерных хроматограмм рекомендуется использовать листы размером 20×25 , 30×35 , 40×45 см в зависимости от размера камеры. Капли исследуемого раствора наносят на расстоянии 5 см от одного и другого края листа бумаги, бумагу подсушивают и помещают в камеру, содержащую растворитель. В простейшем случае камерой может служить цилиндр, имеющий притертую крышку, не позволяющую испаряться растворителю.

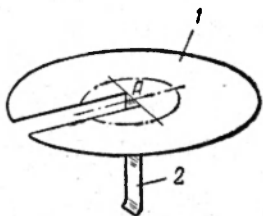


Рис. 31. Форма бумаги для получения круговой хроматограммы:

А — место нанесения раствора; 1 — круг бумаги; 2 — отросток для подачи растворителя

Бумагу свертывают цилиндром и помещают в камеру (рис. 30). Растворитель помещают на дно камеры. После того как растворитель поднимется по бумаге на некоторое расстояние (20—25 см), лист вынимают, подсушивают, свертывают в направлении, перпендикулярном к первому, и помещают в камеру с другим растворителем. После развития хроматограммы ее вынимают, подсушивают и проявляют.

Для получения одновременно нескольких хроматограмм используют специальные камеры и рамки для поддержания бумаги.

Получение круговых хроматограмм. Используют круглый фильтр, в центр которого вводят растворитель. Диаметр фильтровальной бумаги должен быть на 2—3 см больше, чем диаметр камеры. На расстоянии 1—2 см от центра по кругу наносят хроматографируемый раствор. Бумагу подсушивают и помещают в камеру. Камерой часто служит эксикатор или чашки Петри. К центру круга подводят растворитель с помощью «фитиля», вырезанного из этого же круга (рис. 31). Скорость поступления растворителя регулируют изменением ширины фитиля.

После того как растворитель переместится до края бумаги, бумагу вынимают, высушивают и проявляют.

Адсорбированные вещества расположены на хроматограмме в виде концентрических зон.

Получение электрофоретических хроматограмм на бумаге. Хорошие результаты получают, применяя одновременно распределительную хроматографию на бумаге и электрофорез. Разделение веществ обуславливается, с

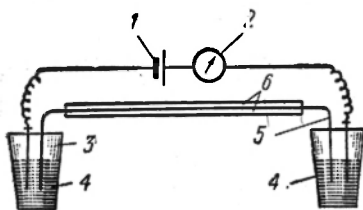


Рис. 32. Схема прибора для получения электрофоретических хроматограмм при последовательном проведении хроматографии и электрофореза:

1 — источник постоянного тока; 2 — вольтметр; 3 — электрод; 4 — сосуд с электролитом; 5 — бумага; 6 — стеклянные пластинки

одной стороны, вследствие неодинакового распределения компонентов между двумя жидкостями, с другой стороны, вследствие различной скорости перемещения веществ под действием электрического поля.

При одновременном проведении хроматографии и электрофореза [27, 28] бумажные листы пропитывают электролитом и закрепляют между разноименными электродами.

Анализируемую смесь наносят на бумагу, электроды подключают к источнику постоянного тока и одновременно на бумагу подают подвижный растворитель в направлении, перпендикулярном направлению силовых линий электрического поля. Однако технические трудности в выполнении этого метода ограничивают его применение.

В тех случаях, когда электрофорез и хроматографирование необходимо проводить при различных значениях pH, их проводят последовательно [29].

Широкое применение находит следующий способ разделения. Бумагу пропитывают электролитом, наносят на нее исследуемую смесь и помещают в электрическое поле (рис. 32).

После осуществления электрофореза бумагу сушат и помещают в камеру для получения распределительных хроматограмм.

Получение распределительных хроматограмм методом «обращенных фаз». Использование хроматографии на обычной хроматографирующей бумаге непригодно для разделения сложных смесей различных водонераствори-

мых веществ (липоидов, жирных кислот и т. д.) вследствие гидрофильной природы носителя и неподвижного растворителя. Для их разделения предложен так называемый метод «обращенных фаз» [30].

В этом методе неподвижным растворителем является неполярное, а подвижным — полярное вещество. Бумагу предварительно гидрофобизуют, пропитывая ее растворами различных гидрофобных веществ: смесью триглицеридов растительных масел [31—32], силиконом [33—35], нафталином [36], парафином [37, 38], раствором каучука [39] и т. д., или ацетируют специальной смесью, состоящей из уксусного ангидрида, петролейного эфира и концентрированной серной кислоты, в результате чего бумага приобретает гидрофобные свойства [40, 41]. Эта бумага способна удерживать неполярные вещества (керосин, декалин, петролейный эфир и др.), которые используют в качестве неподвижных растворителей. Подвижным растворителем в этом случае служат полярные вещества — водные растворы спиртов, кислот и т. д.

В остальном техника получения хроматограмм не отличается от обычной бумажной хроматографии.

При колоночном варианте с использованием «обращенных фаз» в качестве носителей применяют кизельгур, стеклянный порошок, полиэтилен. Этот способ используют для разделения липопротеидов, водонерастворимых витаминов и др. [42—43].

Разделение веществ на колонке с использованием явления «высаливания»

Разделение осуществляется на колонках, в которых носителями неподвижной фазы служат ионообменные смолы, причем при разделении катионов используют аниониты, при разделении анионов — катиониты [14, 15]. Подвижной фазой является водно-органическая смесь, например ацетон и вода, смешанные в разных соотношениях. Последнее определяется предварительно для каждого компонента по коэффициенту распределения.

Этим способом хорошо разделяются галогенаты, галиды, окислители [14, 15].

Разделение методом тонкослойной хроматографии

В хроматографии в тонком слое сорбент наносят на стеклянные пластинки либо в сухом виде, либо в виде суспензии.

Рассмотрим приготовление суспензии для 5 пластинок размером 20×20 см при толщине слоя 250 мк.

25,0 г носителя насыпают в сухую фарфоровую ступку диаметром 10 см. При медленном перемешивании до-

бавляют 35 мл дистиллированной воды и растирают до образования однородной массы. После этого добавляют еще 15 мл воды при перемешивании. Общее время перемешивания не должно превосходить 1,5—2 мин. Затем быстро заполняют суспензией цилиндр (рис. 33) и проводят операцию нанесения слоя.

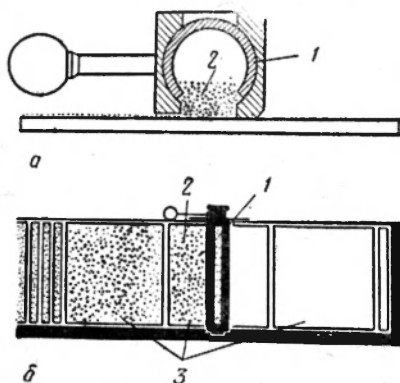


Рис. 33. Прибор для нанесения тонких слоев:

а — разрез прибора для нанесения тонких слоев, *б* — рабочий шаблон со стеклянными пластинками, часть из которых покрыта сорбентом; 1 — цилиндр; 2 — сорбент; 3 — пластинки

Нанесение сорбента на пластинки осуществляют различными методами [17—20, 25, 44—46].

1. Намазыванием *а*) с помощью подвижного устройства для нанесения на неподвижную пластинку; *б*) с помощью неподвижного устройства для нанесения путем перемещения пластинки.

2. Насыпанием твердых веществ на пластинку с последующим разравниванием слоя специальным приспособлением.

3. Погружением пластинки в суспензию.

4. Опрыскиванием пластинки разбавленной суспензией (метод пульверизации).

Сушат слой сорбента сначала на воздухе, а затем при повышенной температуре. Для создания холодных или теплых потоков воздуха с регулировкой потока приме-

няют калориферные вентиляторы. Как правило, пластинки с тонкими слоями нагревают в течение 30 мин при 110°C .

Для получения активных слоев нагревание проводят 3—4 ч при 150°C . Можно сушить пластинки при комнатной температуре в течение 12 ч. Такие пластинки дают более воспроизводимые результаты. Хранить пластинки следует в эксикаторе с осушающими веществами.

Хроматографируемую смесь наносят с помощью капилляра или микропипетки, затем пластинки помещают в камеру для хроматографирования (рис. 34, 35).

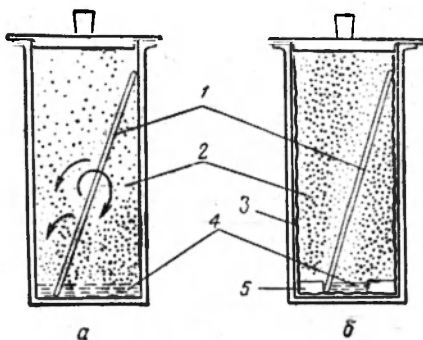


Рис. 34. Разделительные камеры:

а — лотковая камера с находящимся на ее дне растворителем; стрелки указывают на процесс испарения растворителя; б — лотковая камера, насыщение которой осуществляется с помощью бумаги, прикрепленной к стенкам камеры; нижний край бумаги опущен в растворитель; 1 — пластинка со слоем сорбента; 2 — пары растворителя; 3 — фильтровальная бумага; 5 — стеклянная пластинка

Носители, растворители

Носители. В распределительной хроматографии должны использоваться такие носители, которые хорошо удерживают неподвижный растворитель и инертны к подвижному растворителю и хроматографируемым веществам.

Идеальных носителей не существует. Более или менее удовлетворяют этим требованиям особо подготовленные силикагель, крахмал, тальк, целлюлоза и др. В бумажном варианте носителем является фильтровальная бумага.

Часто трудно определить, сводится процесс разделения ве-

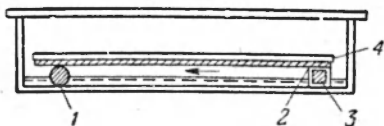


Рис. 35. Простейшая камера для горизонтального хроматографирования (метод горизонтальных закрытых камер):

1 — стеклянная палочка для поддержания пластинки; 2 — старт (место для нанесения пробы); 3 — устройство для подачи растворителя — стеклянный стержень, обмотанный несколько раз фильтровальной бумагой; 4 — пластинка со слоем носителя (на нижней стороне пластинки)

ществ к обменному действию, сорбции или распределению, так как во многих случаях эти процессы взаимно налагаются. Следует учитывать свойства не только сорбентов-носителей, но и разделяемых веществ и растворителей.

При выборе сорбентов-носителей на практике исходят из свойств разделяемых веществ. Вначале рассматривают растворимость хроматографируемых веществ, т. е. устанавливают, обладают ли они гидрофильными или гидрофобными свойствами. После этого определяют, какими свойствами — основными или кислотными — обладают вещества, не содержат ли они амфотерный ион. Затем проверяют, может ли соединение химически реагировать с сорбентом или растворителем и возможны ли химические изменения веществ под действием сорбента-носителя. Активность сорбента зависит от величины поверхности частиц, т. е. зернения. В тонкослойной хроматографии следует учитывать и влияние на разделение связующего материала.

В распределительной хроматографии рекомендуются носители: силикагель, кизельгур, окись алюминия для хроматографии и др. Силикагель называют «кислым» носителем, окись алюминия — «основным», подразумевая под этим не измеренное значение pH , а свойства сорбента по отношению к сильной кислоте или основанию, удерживаемым в точке старта вместе с нейтральным растворителем. Чтобы увеличить активность сорбента, на него воздействуют режимом сушки (воздушно-сухие слои, более длительное время экспонированные на воздухе, активные слои), а также с помощью специальных добавок.

Силикагель образует прочно прилипающий высокоактивный кислый слой носителя [47]. Его получают действием минеральных кислот, например HCl , на концентрированные растворы силиката натрия. Получают золь гидратированной кремниевой кислоты, диспергированный в растворе нейтральной соли. Через сутки скоагулировавший золь промывают 10%-ным раствором соляной кислоты и сушат при $115-130^{\circ}C$. Сушку проводят до влажности не выше 7%.

Н. А. Фукс [48] предложил слабо адсорбирующий силикагель прокалывать с $CaCl_2$ при $700-800^{\circ}C$.

Если применяют товарный силикагель, его измельчают, пропускают вместе с водой через сито. Через 30 мин

воду удаляют декантацией и осадок промывают сначала горячей водой, затем горячим спиртом, опять водой и концентрированной HCl до тех пор, пока фильтрат приобретет светло-желтую окраску. Далее силикагель отмывают водой до отрицательной реакции на Cl⁻. В заключение его сушат при 120—130° С в течение 5—6 ч, просеивают через сито и хранят в стеклянных склянках с притертыми пробками [49]. Есть и другие способы приготовления силикагеля [50—52].

Оксид алюминия образует прочно удерживающийся слабо основной слой носителя, пригодный для разделения нейтральных и основных соединений. Свойства этого сорбента можно изменить подбором растворителя, сухой и добавкой примесей.

Кизельгур дает практически неактивный, прочно удерживающийся слой носителя, предназначенный для четкого разделения гидрофильных соединений, а также амфотерных ионов. Часто используются смешанные сорбенты, например оксид алюминия и силикагель (1 : 1).

Крахмал. Для распределительной хроматографии применяют очищенный крахмал. Сырой картофельный крахмал отмывают на воронке до отрицательной реакции с нингидрином, высушивают при комнатной температуре. Затем промывают *n*-бутиловым спиртом, насыщенным водой. Очистку крахмала от зольных примесей проводят с помощью электродиализа [51].

Целлюлоза. Целлюлозную массу, полученную с бумажной фабрики, очищают от органических и зольных примесей. Очистку проводят аналогично очистке крахмала. В лабораторных условиях целлюлозную массу можно приготовить из фильтровальной бумаги марки «беззольный фильтр». Можно использовать также и гигроскопическую вату, очищенную от примесей промыванием водой и органическими растворителями [53].

В настоящее время в распределительной хроматографии в качестве сорбентов используют кремнезем [54], синтетические полимеры [55—57, 58].

Бумага. Для распределительной хроматографии применяют специальную бумагу, приготовленную из высокоортного хлопка.

Бумага содержит 95—99% целлюлозы, т. е. той части, которая нерастворима при 20° С в 17,5%-ном растворе NaOH. В хроматографической бумаге присутствует не-

большое количество карбоксильных групп (так называемая оксицеллюлоза), хотя их очень мало, но все же они сообщают бумаге ионообменные свойства. Из неорганических примесей присутствует кальций, железо, медь. Их удаляют промыванием бумаги специальными веществами: 8-оксихинолином, трилоном Б и др.

Бумага, используемая в распределительной хроматографии, должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) быть химически чистой, с этой целью бумагу предварительно обрабатывают различными реагентами (трилоном Б, 8-оксихинолином, аминокусусной кислотой), которые образуют растворимые комплексные соединения с неорганическими примесями бумаги, эти соединения вымываются при промывании бумаги водой;

- 2) быть по возможности химически и адсорбционно инертной по отношению к хроматографируемому раствору и подвижному растворителю;

- 3) быть однородной по плотности;

- 4) давать четкое разделение стандартного набора аминокислот;

- 5) обеспечивать определенную скорость движения растворителя при нисходящей хроматограмме.

При этом следует иметь в виду, что ориентация волокон целлюлозы в бумаге влияет на скорость продвижения по ней растворителя.

Для применения бумаги в хроматографии имеет значение структура волокон целлюлозы, их набухаемость и другие факторы [59, 60]. В СССР выпускают несколько сортов хроматографической бумаги — № 1, № 2, № 3 и № 4. Различные сорта бумаги различаются по плотности, а следовательно, и по скорости движения в ней веществ. Бумага № 1 и № 2 называется «быстрой», а № 3 и № 4 — «медленной».

Для отечественной хроматографической бумаги существуют следующие торговые характеристики:

- 1) по массе 1 м² бумаги, г;

- 2) по толщине листа, мм;

- 3) по высоте подъема воды за единицу времени;

- 4) по высоте подъема смеси *n*-бутанола, уксусной кислоты, воды (4 : 1 : 5, по объему) в единицу времени.

Гидрофобную бумагу используют для разделения веществ методом «обращенных фаз». Существуют следующие способы подготовки такой бумаги.

Импрегнирование (пропитка) бумаги различными гидрофобными веществами. Импрегнирование проводят 1%-ным раствором парафина в петролейном эфире, 0,5%-ным раствором каучука в бензоле и другими составами. Для этого бумагу погружают в раствор и высушивают. Хранить такую бумагу следует в герметичных сосудах, насыщенных парами неподвижного растворителя, который будет использоваться в следующей работе.

Химическая обработка бумаги (ацелирование). Ацелирующую смесь готовят смешиванием 90 мл уксусного ангидрида, 10 мл петролейного эфира и 8—10 капель концентрированной серной кислоты. Бумагу помещают в ацелирующую смесь на 45—60 мин. Для бумаги № 2 площадью 180—200 см² берут 500 мл ацелирующей смеси. Затем бумагу промывают водой в течение 10—15 мин, оставляя ее в ванночке на указанное время, и сушат. Гидрофобность бумаги проверяют, определяя ее смачиваемость водой. Если бумага хорошо пропитана, то вода легко стекает, не смачивая ее. Если гидрофобность недостаточна, операцию гидрофобизации повторяют.

Растворители. При выборе растворителя необходимо учитывать следующие правила. Выбирают такой подвижный растворитель, в котором компоненты, подвергающиеся разделению, имеют небольшую растворимость. В противном случае вещества будут перемещаться с фронтом растворителя и разделения не произойдет. Если же вещества очень мало растворимы в подвижном растворителе, они будут оставаться в месте нанесения капли раствора. Растворимость в подвижном растворителе должна быть больше, чем в неподвижном.

В качестве подвижных растворителей для водорастворимых веществ используют органические растворители или их смеси, насыщенные водой. Напротив, для веществ, растворимых в органических растворителях, но нерастворимых в воде, используют насыщенные растворы органических растворителей.

Состав раствора должен быть постоянным при движении растворителя по бумаге.

Растворитель не должен быть дефицитным и вредным веществом.

Сорбенты, используемые для хроматографии в тонком слое [17—20, 44—50]

Сорбент	Свойства			Разделяемые вещества
	кислотность	активность	разделительное действие	
Силикагель	Кислый	Активный	Адсорбция, распределение, ионный обмен	Практически все
Оксид алюминия	Основной	Активный	То же	Главным образом основания и стероиды
Кизельгур	Нейтральный	Неактивный	Распределение	Сахара, лекарственные вещества, высшие жирные кислоты
Силикагель, оксид алюминия (1 : 1)	Кислый + основной	Активный	Распределение, ионный обмен	Красящие вещества, барбитуровые кислоты
Трисиликат магния		Слабоактивный	Адсорбция	Каротинонды
Сульфат кальция	Слабо-основной	»	»	Жирные кислоты, глицериды
Гидрооксид кальция	Основной	»	»	Токоферолы
Полиамид	Нейтральный	Неактивный	»	Флавоны

Состав растворителя зависит от природы разделяемых веществ. В простейшем случае, при разделении гидрофильных и среднегидрофильных веществ, на бумаге удерживается вода, а подвижной фазой служит не смешивающийся с водой органический растворитель. Такую двухкомпонентную двухфазную систему получают встряхиванием воды с органическим растворителем, не смешивающимся с водой. После разделения обеих фаз та, которая богаче органическим растворителем, будет служить подвижной фазой. Камеру основательно насыщают парами обоих компонентов фазы.

В некоторых случаях к двухкомпонентной системе можно добавлять еще и третий компонент. Роль его различна. Добавление кислот или оснований, например, подавляет или усиливает диссоциацию веществ с кислотными или основными функциональными группами и, таким образом, предотвращает образование так называемых «хвостов». Одновременно органические кислоты и основания, как и смешивающиеся с водой спирты и кетоны, повышают растворимость воды в подвижной фазе и тем самым гидрофильность системы.

При подборе растворителей следует учитывать предъявляемые к ним требования.

1. Растворитель должен полностью разделять вещества близкого строения, причем различие в R_f должно быть не менее 0,05.

2. Изотерма распределения вещества в выбранном растворителе должна быть линейной. Пятна должны иметь круглую форму и после разделения занимать ту же площадь, что и при нанесении. Форма пятен не должна изменяться с концентрацией.

3. Растворитель не должен вызывать химических изменений анализируемых веществ.

4. Растворитель не должен взаимодействовать с реактивом, применяемым для проявления, или понижать чувствительность реакции проявления. Повышение чувствительности таких реакций желательно.

5. Состав растворителя должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

6. Анализируемые вещества должны иметь различные значения R_f и распределяться по всей длине хроматограммы. Желательно, чтобы значение R_f лежало в пределах 0,05—0,85.

Таблица 3

Наиболее часто употребляемые системы растворителей
[4—20, 61—91]

Разделяемые вещества	Состав растворителя	Соотношение по объему
α -Аминокислоты	<i>n</i> -Бутиловый спирт (первичный, вторичный, третичный), уксусная кислота, вода (верхний слой) [4, 20, 61]	4 : 1 : 5
	<i>n</i> -Бутиловый спирт, 20%-ный раствор муравьиной кислоты, вода [62]	5 : 1 : 1
	<i>n</i> -Бутиловый спирт, <i>n</i> -пропиловый спирт, вода [63]	12 : 5 : 3
	<i>n</i> -Бутиловый спирт (или <i>n</i> -амиловый спирт), пиридин [62]	10%-ный раствор пиридина
	Водонасыщенный раствор фенола [64, 65]	100 мл воды, 400 мл фенола
	Водонасыщенный <i>m</i> -крезол [66]	10 мл воды, 400 мл крезоло
	Лутидин в смеси со спиртом [67—71]	
	Водонасыщенный коллидин [67—71]	
	60%-ный водный раствор пикolina [67—71]	
	Пиридин со спиртами [67—71]	
Углеводы	Различные спирты в смеси с водой или аммиаком [72—80]	
	<i>n</i> -Бутиловый спирт, уксусная кислота, вода [4]	4 : 1 : 5
	Этилацетат, пиридин, вода [20]	2 : 1 : 2
Алифатические кислоты	Этилацетат, уксусная кислота, вода [4]	3 : 1 : 3
	Водонасыщенный <i>n</i> -бутиловый спирт, к которому прибавляют уксусную кислоту до 1—2 <i>M</i> концентрации [81]	
	<i>n</i> -Бутиловый спирт, насыщенный равным объемом 1,5 <i>n</i> -водного раствора аммиака [82]	
	Этиловый спирт, к которому прибавлен 1%-ный раствор аммиака (разделяет первые 8 гомологов жирных кислот) [83]	
	Четыреххлористый углерод, уксусная кислота, вода [4, 20]	5 : 1 : 1

Разделяемые вещества	Состав растворителя	Соотношение по объему
Алифатические кислоты	Фенол (1%-ный водный раствор), муравьиная кислота [84]	30 г фенола и 10 мл кислоты
	Изопропиловый спирт, <i>трет</i> -бутиловый спирт, вода [4, 20] *	1 : 1 : 1
Анилиновые водорастворимые красители	0,5 н. водные растворы кислот и щелочей. <i>н</i> -Бутанол, уксусная кислота, вода [4, 20]	4 : 1 : 5
Неорганические соединения	<i>н</i> -Бутиловый спирт, насыщенный 1 н. раствором HCl [85, 86]	
	<i>н</i> -Бутиловый спирт, насыщенный 3 н. раствором HCl [87]	
	Ацетон, концентрированная HCl, вода [88]	87 : 8 : 5
	Метилэтилкетон, концентрированная HCl [87]	92 : 8
	<i>н</i> -Бутиловый спирт, фенилуксусная кислота, азотная кислота [88]	5 г фенилуксусной кислоты в 50 мл <i>н</i> -бутилового спирта + 50 мл 0,1 н. раствора HNO ₃
	Ацетилацетон, концентрированная уксусная кислота [87]	50 : 50
	<i>н</i> -Бутиловый спирт, 1,5 н. раствор аммиака (используют верхний слой) [86]	
	Бутиловый спирт, пиридин, 1,5 н. раствор аммиака [89]	2 : 1 : 2
	Другие растворители [4, 20, 90, 91]	

* Летучие жирные кислоты разделяют в виде натриевых или аммонийных солей.

Качественный и количественный анализ хроматограмм

Качественный анализ

1. Использование специфических цветных реакций. Хроматограмму после распределения компонентов на бумаге подсушивают и опрыскивают реагентом-проявителем, образующим с адсорбированными веществами окрашенные зоны. Чаще всего используют этот прием

для определения неорганических веществ, при этом применяют один или два проявителя, дающих различные окраски с ионами. В отдельных случаях используют серию веществ. Например, с *о*-фталевым альдегидом обнаруживают глицин, с изатином — пролин [93], реакцией Сакагуча — аргинин, реакцией с *п*-диметиламинобензальдегидом — триптофан [92], с перманганатом калия в присутствии карбоната натрия — метионин, триптофан [92] и т. д.

Для обнаружения веществ, поглощающих ультрафиолетовые лучи, удобен ультрахемископ Е. Н. Брумберга

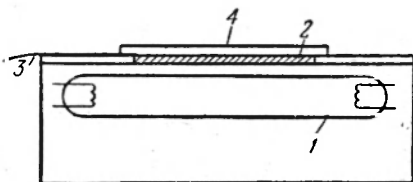


Рис. 36. Схема ультрахемископа Брумберга для анализа хроматограмм:

1 — ртутная лампа низкого давления; 2 — светофильтр; 3 — исследуемая бумажная хроматограмма; 4 — люминесцирующий экран

га [94] (рис. 36). При использовании радиоактивных изотопов анализ хроматограмм осуществляют с помощью счетчиков радиоактивных индикаторов [95].

2. Способ свидетелей. Способ основан на том, что коэффициент R_f веществ не зависит от присутствия посторонних примесей. На полоску фильтровальной бумаги на определенном расстоянии друг от друга наносят каплю анализируемого раствора и капли растворов веществ, присутствие которых в исследуемой смеси предполагают. После формирования хроматограммы ее вынимают из камеры, высушивают, проявляют зоны. Затем проводят визуальное сопоставление положения пятен известных веществ с положением пятен в анализируемой смеси и делают заключение о присутствии того или иного вещества в исследуемом растворе. Недостаток метода в его громоздкости из-за необходимости каждый раз наносить на фильтровальную бумагу растворы-свидетели, а также в необходимости иметь набор всех хими-

чески чистых индивидуальных веществ, которые могут присутствовать в анализируемой смеси, что в некоторой степени ограничивает его применение.

3. Способ измерения коэффициента R_f . Идентификация веществ этим способом состоит в том, что при определенных условиях измеряют значение R_f для веществ, наличие которых в исследуемой смеси возможно. Соблюдая те же условия, что и при определении R_f индивидуальных веществ (размер и форма камеры, сорт бумаги и ее предварительная обработка, состав растворителя, насыщенность атмосферы камеры, температура и продолжительность эксперимента), проводят хроматографирование смеси. После проявления хроматограммы определяют R_f веществ, имеющихся в смеси, и, сопоставляя с R_f индивидуальных соединений, делают заключение о составе смеси.

Недостаток этого метода состоит в том, что величина R_f зависит от размера и формы камеры, способа получения хроматограммы, длины пути, пройденного растворителем, и т. д., вследствие чего отклонение одного из этих факторов может привести к значительному изменению R_f , что, в свою очередь, приведет к ошибкам анализа.

Преимуществом метода является возможность при соблюдении всех необходимых условий одновременно на одной полосе фильтровальной бумаги хроматографировать несколько различных смесей. Кроме этого, методика такого анализа хроматограмм значительно проще методики анализа способом «свидетелей», так как нет необходимости каждый раз наносить на фильтровальную бумагу растворы-свидетели.

Количественный анализ

1. Метод измерения интенсивности окраски пятна бумажных хроматограмм. Сущность метода состоит в том, что интенсивность окраски пятна в проявленной хроматограмме пропорциональна концентрации вещества в растворе, что может быть использовано в количественном анализе. Измерение интенсивности окраски проводят путем прямого фотометрирования интенсивности окраски всего пятна или только его максимально окрашенного участка с помощью специально приспособленного к измерению плотности окраски денситометра [96, 97].

Денситометры дают возможность построить кривую распределения вещества на хроматограмме в соответствии с интенсивностью окраски отдельных ее участков. Денситометр работает по принципу фотометрирования проходящего через хроматограмму светового потока при передвижении проявленной и окрашенной хроматограммы перед узким пучком света, который, пройдя через хроматограмму, падает на фотосопротивление. В зависимости от плотности окрашенных участков хроматограммы на фотосопротивление падает различное количество света, что вызывает нарушение равновесия в измерительной схеме. Преобразованный и усиленный фототок приводит в действие двигатель, связанный с пишущим устройством. Измерительная схема выполнена так, что движок реохорда перемещается пропорционально плотности окраски пятен на хроматограмме.

Содержание вещества в расшифрованной хроматограмме пропорционально площади, ограниченной соответствующим пиком записанной кривой и перпендикулярами, опущенными из концов пика на нулевую линию. Площадь пиков измеряют планиметром. Для каждого вещества предварительно строят отдельную калибровочную кривую в координатах: площадь — концентрация, после чего получают хроматограмму раствора неизвестной концентрации и, измерив площадь пика, находят по калибровочной кривой концентрацию раствора.

Для измерения интенсивности окраски можно применять фотоэлектрические колориметры [98]. Однако этот метод применяют в том случае, когда пятна имеют круглую или эллиптическую форму и не перекрываются.

Описанный способ успешно используется для анализа двумерных хроматограмм [99].

2. Метод визуального сравнения. Интенсивность окраски пятна бумажной хроматограммы, а также размер пятна зависят от количества хроматографируемого вещества. Следовательно, сравнивая пятна растворов известных и неизвестных концентраций, можно определить количества вещества в исследуемом растворе.

Определение вещества можно проводить с применением способа предельного разбавления. Для этого предварительно определяют тот предел, т. е. ту концентрацию a , при которой вещество не может быть обнаружено хроматографическим методом. После этого подвергают ис-

следованию раствор вещества неизвестной концентрации, последовательно разбавляя раствор равными объемами воды. Разбавление и исследование раствора проводят до момента, пока вещество уже хроматографически не обнаруживается. После чего по формуле $c = an$, где n — разбавление, определяют содержание вещества в растворе [100—102].

3. Метод измерения площади пятна. Если на бумагу наносить одинаковые объемы растворов, то площади S получающихся на хроматограмме пятен пропорциональны логарифму концентрации веществ в каждом пятне

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

где c — концентрация; a и b — эмпирические константы [103, 104].

Для анализа на бумагу наносят растворы, содержащие определенные количества веществ, легко разделяющихся и проявляющихся на хроматограмме. Затем контуры пятна очерчивают карандашом и определяют их площадь планиметром или же пятна вырезают и взвешивают. На основании полученных данных строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс $\ln c$, по оси ординат — площадь или массу пятен. Рекомендуется проводить несколько параллельных опытов. Если пятна очерчены резко, точность анализов составляет ± 10 — 15% . К недостаткам метода следует отнести зависимость площади пятна не только от концентрации, но и от размера капли, сорта бумаги, температуры и т. д.

4. Метод вымывания (элюции). Метод вымывания применяется наиболее широко и, по-видимому, это наиболее точный количественный метод. Сущность метода состоит в том, что хроматограмму разрезают на части так, чтобы в каждой части находился только один из компонентов хроматографируемой смеси. Затем вещества экстрагируют из бумаги, элюаты собирают количественно и в них определяют компоненты смеси колориметрическим, полярографическим или радиометрическим методом [105].

Положение различных компонентов смеси на хроматограмме определяют следующими способами.

1) Облучением хроматограммы ультрафиолетовыми лучами. При этом часто выявляются контуры пятен веществ, которые обводят карандашом; затем пятна вы-

резают, экстрагируют и вещество определяют количественно [106]. Однако не все вещества флуоресцируют в ультрафиолетовом свете.

2) Нанесением на бумагу на определенном расстоянии от капли анализируемого раствора еще одной капли этого же раствора. После развития хроматограммы бумагу с одной каплей раствора отрезают и проявляют хроматограмму. Сопоставляя положение пятен, образовавшихся на проявленной хроматограмме, с непроявленной хроматограммой, на последней намечают положение компонентов хроматографируемой смеси [107, 108].

Для количественной хроматографии методом элюции необходимо, во-первых, полное разделение веществ и, во-вторых, точный микрометод для определения элюированного вещества.

Недостатком метода является большая трудоемкость опытов и необходимость полного удаления примесей. Последнее обстоятельство представляет особые трудности в случае нингидринового метода определения аминокислот, когда в растворе имеются примеси аммиака. Однако этих трудностей значительно меньше при определении других органических и неорганических веществ.

5. Визуальный метод сравнения хроматограмм в тонком слое с помощью «свидетелей». На линию старта наносят 2—3 пробы равных количеств анализируемого раствора и постепенно увеличивающиеся количества эталонного раствора определяемого компонента известной концентрации и проводят хроматографическое разделение. После этого сравнивают величину окрашенных или флуоресцирующих под ультрафиолетовыми лучами пятен.

Большинство определений носит полуколичественный характер. Чувствительность их ниже, чем в бумажной хроматографии.

6. Фотографические методы определения. С хроматограммы в тонком слое, дающем при проявлении контрастные пятна с неизменяющейся в течение длительного времени окраской, снимают фотокопию. Полученные пятна планиметрируют и оценивают, применяя калибровочную кривую, построенную при использовании различных количеств анализируемого вещества [20].

7. Фотоденситометрические методы определения [20].
а) Определение веществ без их экстракции. Пластины после проявления сушат при комнат-

ной температуре. Образовавшиеся пятна проверяют денситометром с предварительным построением калибровочной кривой. Денситометр должен быть переделан на формат пластинок, используемых в работе.

б) Определение разделяемых веществ после экстракции. Способ оценки хроматограмм в тонком слое, состоящий в опрыскивании их окрашивающим реактивом с последующей экстракцией окрашенных веществ и фотометрическим определением, часто вызывает затруднения, как и в хроматографии на бумаге.

Так, образующиеся окрашенные вещества экстрагируются значительно труднее, чем сами разделяемые вещества. Кроме того, сам слой сорбента окрашивается реактивом и возникает необходимость учета фона слоя. В этом случае можно локализовать разделенные вещества без их дальнейшего превращения, например по их собственной флуоресценции или по поглощению в ультрафиолете на пластинках, покрытых флуоресцирующим составом, а если после экстракции вещества имеются в достаточных количествах, их следует определить физико-химическим методом.

Во многих случаях после экстракции проводят фотометрическое определение в ультрафиолетовой области или после окрашивания в видимой области. Вначале целесообразно провести холостой опыт, обработав выбранный сорбент экстрагентом.

В случае экстракции из силикагеля возникают трудности при применении гидрофильных экстрагентов, так как силикагель в виде суспензии переходит в раствор, однако его удастся отделить фильтрованием раствора через сульфат кальция.

Чтобы определить, извлекается ли определенное вещество из сорбента полностью, известную пробу вещества наносят на пластинку, покрытую соответствующим сорбентом. Проведя сушку в соответствующих условиях, вещество экстрагируют, определяют количество его и вычисляют процент ошибки.

8. Радиоавтографические методы определения. Этот метод применяется для определения меченых атомов. Фотографические пленки накладывают в темной комнате на хроматограммы и через соответствующие промежутки времени проявляют и фиксируют. Затем пленки промеряют денситометрически.

9. Локализация по собственной окраске или собственной флуоресценции определяемого вещества [20]. При работе с флуоресцирующими веществами следует по возможности всегда приводить длину волны возбуждающего излучения.

а) Применение флуоресцирующих слоев. Хроматограмму опрыскивают флуоресцирующими реактивами, содержащими вещества, переходящие в возбужденное состояние под действием ультрафиолетовых лучей, или предварительно смешивают сорбент с неорганическим флуоресцирующим веществом. После локализации пятна его можно экстрагировать с последующим спектрофотометрированием.

б) Применение «направляющей» хроматограммы [20]. Рядом с пятном анализируемой смеси наносят пятно эталонной смеси анализируемых веществ. После разделения закрывают анализируемую хроматограмму, а направляющую окрашивают. На высоте пятен окрашенных эталонных веществ отмечают соответствующие площади в анализируемой хроматограмме и после экстракции проводят количественное определение. Этот метод может быть использован, когда качественный состав анализируемого раствора и эталонной смеси одинаков, так как другие вещества могут изменить R_f определяемых веществ.

Метод может быть изменен. В этом случае проводят не опрыскивание хроматограмм, а наносят реактив-проявитель на пресс-папье, покрытое фильтровальной бумагой, и накатывают его на направляющую хроматограмму. С анализируемой хроматограммы соскабливают зоны при соответствующих значениях R_f , экстрагируют и проводят количественное определение.

Для неорганических веществ методом хроматографии в тонком слое нельзя ориентироваться на величины R_f [20]. Значение R_f меняется в зависимости от влажности сорбционного слоя. Однако относительная высота подъема отдельных ионов, нанесенных рядом, — величина постоянная. С другой стороны, эта относительная высота подъема ионов при наличии в смеси нескольких ионов уже не будет постоянной величиной, поскольку ионы взаимно вытесняют друг друга. Поэтому при изучении хроматограмм следует определять ионы по известным реакциям обнаружения.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Разделение летучих жирных кислот методом распределительной хроматографии на колонке

Цель работы: разделение летучих жирных кислот: муравьиной, уксусной и масляной на колонке с силикагелем с последующим их определением.

В колонку помещают специально подготовленный силикагель в виде суспензии, удаляют избыток растворителя и вносят раствор смеси жирных кислот. Далее через колонку пропускают подвижный растворитель, например бутанол в хлороформе. На проявленных хроматограммах можно визуальным образом наблюдать окрашенные зоны.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Приготовление силикагеля [52, 109, 110]. Для приготовления силикагеля рекомендуется использовать силикат натрия. Его растворяют в теплой дистиллированной воде (1 : 3), подкисляют 10 н. раствором HCl (до светлорозовой окраски фильтрата с тимоловым голубым), тщательно перемешивают и выдерживают 12—15 ч. После этого гель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отмывают водой и снова заливают раствором HCl на 24 ч. Опять отфильтровывают и отмывают сначала дистиллированной водой до нейтральной реакции, а затем этанолом и сухим эфиром. После этого силикагель высушивают в токе теплого воздуха и оставляют на две недели для «созревания» и «стабилизации». По истечении этого времени гель повторно суспендируют в 10 н. растворе HCl и, дав отстояться 12 ч, отфильтровывают, отмывают (сначала водой до нейтральной реакции, затем этанолом и сухим эфиром) и сушат при 110—115° С.

Высушенный гель растирают до однородной массы, просеивают через сито (с диаметром отверстий 0,25—0,11 мм).

Приготовление раствора летучих жирных кислот. Смесь чистых летучих кислот — муравьиной, уксусной и масляной по 2 мл. 0,1 н. растворов каждой — нейтрали-

зуют 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток нейтрализованного раствора летучих жирных кислот обрабатывают 1—2 каплями 50%-ного раствора серной кислоты для разрушения натриевых солей летучих кислот. Свободные органические кислоты после добавления к ним безводной соли сульфата натрия (0,1—0,2 г) экстрагируют пять раз 1%-ным раствором бутилового спирта в хлороформе так, чтобы общее количество раствора составляло 6 мл. Бутанол-хлороформную вытяжку пипеткой переносят на колонку из силикагеля, приготовленную непосредственно перед проведением опыта.

Приготовление колонки. 0,2 г силикагеля растирают с 0,5 мл водного раствора бромкрезолового зеленого (0,25 г индикатора растворяют в 100 мл воды и добавляют 1,5 мл 0,1 н. раствора щелочи) до получения однородной массы светло-желтой окраски. К смеси прибавляют 1—2 капли 20%-ного раствора аммиака до изменения окраски от желтой до темно-голубой, затем прибавляют 10—15 мл 1%-ного раствора бутанола в 5%-ном растворе хлороформа (свежеперегнанного). При этом гель приобретает сине-голубую окраску. Полученную смесь переносят в хроматографическую колонку высотой 200 мм, внутренним диаметром 20 мм, имеющую кран для регулирования скорости потока. После удаления избытка растворителя из колонки с последней осторожно удаляют остатки растворителя.

В заполненную колонку не должен попадать воздух. Для этого над поверхностью силикагеля оставляют некоторый слой жидкости. Далее в колонку вносят раствор смеси жирных кислот.

Разделение органических кислот. После внесения смеси органических кислот в колонку кран открывают так, чтобы скорость истечения фильтрата из колонки составляла 30 капель в 1 мин. При малой скорости фильтрования раствора рекомендуется увеличить давление при помощи резиновой груши. Затем колонку промывают 5%-ным раствором бутанола в хлороформе. Время проведения анализа 2—2,5 ч.

Проявленная хроматограмма имеет следующие зоны: сверху — белая с желтоватым оттенком зона муравьиной кислоты, затем оранжевая зона уксусной кислоты и, наконец, внизу — желтая зона масляной кислоты.

Работа 2. Разделение веществ методом распределительной хроматографии с высаливанием [15]

Цель работы: ознакомление с новым вариантом распределительной хроматографии с применением высаливания на примере разделения галогенатов натрия.

Разделение галогенатов (NaClO_3 , NaBrO_3 , NaIO_3) проводят на колонке в форме того катиона, который входит в состав галогенатов (в данном случае в Na -форме).

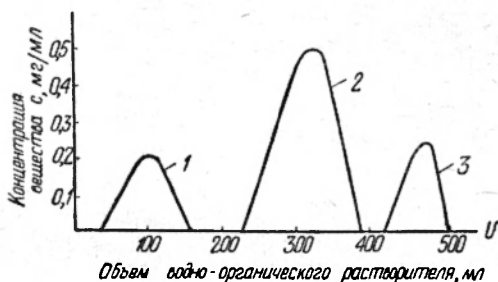


Рис. 37. Характер выходных кривых для разделения галогенатов натрия методом распределительной хроматографии с высаливанием:

1 — хлорат натрия; 2 — бромат натрия; 3 — иодат натрия

Это диктуется необходимостью исключить возможные нежелательные ионообменные процессы и обеспечить только молекулярную сорбцию веществ с последующим их разделением с помощью растворителей.

В колонку вносят смесь указанных галогенатов и промывают ее водно-ацетоновым растворителем. Распределение вещества между ионитом и водно-органической фазой зависит от содержания в последней органического компонента. Всаливание вещества в ионит возрастает с увеличением этой концентрации, и наоборот.

При промывании колонки водно-органическими смесями, содержащими в различных соотношениях воду и органический компонент, происходит перераспределение воды между ионами ионита и ионами электролита, что и обеспечивает высаливание последнего из сорбента, пере-

ход в подвижную фазу и перемещение вместе с ней до полного вымывания из колонки.

Поскольку природа разделяемых веществ различна, то неодинаково будет и их отношение к иониту в водно-органической среде. Поэтому в случае распределительной хроматографии с высаливанием для вымывания компонентов применяют последовательно разные подвижные растворители, содержащие различные соотношения водного и органического компонентов, обеспечивающие наиболее полное вымывание электролитов при наименьшей затрате подвижного растворителя. Это соотношение определяют экспериментально по коэффициенту распределения вещества в водно-органическом растворителе при различных соотношениях его составных частей [18, 17].

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колонку диаметром 1,5 см и высотой 100 см помещают 45 г (в расчете на абсолютно сухой вес) катионита КУ-2 в натриевой форме с размером зерна 0,25—0,50 мм и вводят раствор галогенатов, содержащий 76 мг NaClO_3 , 22,3 мг NaBrO_3 , 6,7 мг NaIO_3 . Колонку промывают водно-органическим растворителем вода — ацетон, содержащим 77% ацетона.

Растворы, вытекающие из колонки, собирают по 100 мл в приемники. В собранных порциях определяют содержание соответствующих галогенатов.

Строят выходные кривые в координатах: концентрация вещества (мг/мл) — объем раствора, вытекающего из колонки (мл), представленные на рис. 37.

Первым вымывается NaClO_3 . После полного извлечения хлората натрия из колонки меняют состав подвижной фазы: берут раствор, содержащий 60% ацетона, и вымывают из колонки NaBrO_3 . После полного извлечения бромата натрия вновь изменяют состав подвижной фазы: берут раствор, содержащий 26% ацетона, и вымывают иодат натрия.

Затем в соответствующих фракциях растворов определяют галогенаты иодометрическим и интерферометрическим методами.

Следует отметить возможность изменения набухания ионита в различных по составу подвижных фазах. Высота набухшего ионита изменяется в пределах 50—70 см.

Работа 3. Анализ аминокислот в растворе методом распределительной хроматографии на бумаге [105, 106, 119]

Цель работы: разделение аминокислот при одновременном их присутствии в растворе методом распределительной хроматографии на бумаге с последующим их качественным и количественным определением.

Качественное и количественное определение аминокислот проводят после их разделения методом хроматографии на бумаге. Разделение основано на различии в скорости перемещения по бумаге компонентов хроматографируемой смеси с растворителем.

Качественное определение основано на сравнении коэффициентов R_f компонентов анализируемой смеси и «свидетелей», хроматографируемых одновременно на той же полосе бумаги. По расположению пятен «свидетелей» и аминокислот исследуемого раствора, располагающихся на том же расстоянии от линии старта, определяют состав исследуемого раствора.

Количественное определение может быть проведено различными способами. Наиболее распространенным является способ с предварительным построением калибровочного графика в координатах: площадь пятна — концентрация. Калибровочные кривые используют для количественного определения той же аминокислоты, содержащейся в исследуемой смеси (рис. 38).

Часто используют экстрагирование вещества из пятен на бумаге с последующим определением концентрации фотоколориметрическим методом и построением соответствующего графика.

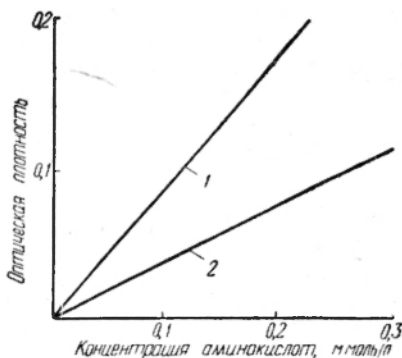


Рис. 38. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации аминокислот:

1 — глутаминовой кислоты и аланина;
2 — аспарагиновой кислоты

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Подготовка бумаги. Для разделения аминокислот используют «бумагу для хроматографии» № 1 или 2, предварительно обработанную раствором 8-оксихинолина или раствором трилона Б для удаления следов катионов металлов. Листы бумаги, соответствующие по размеру хроматографической камере, помещают в 0,1%-ный раствор 8-оксихинолина (раствор 0,1 г 8-оксихинолина в 100 мл смеси, состоящей из *n*-бутилового спирта, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 4:1:1). Через 1—2 мин бумагу вынимают, подсушивают, помещают в хроматографическую камеру для нисходящей хроматографии, закрепляют один конец в кювете с подвижным растворителем — смесью *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4:1:5 по объему).

Растворитель пропускают по бумаге сверху вниз до полного удаления темноокрашенных оксихинолятов (36—48 ч). Промытую бумагу сушат на воздухе, а затем в вытяжном шкафу.

Бумагу можно промыть также 1%-ным водным раствором трилона Б, для чего бумагу помещают в раствор трилона Б, затем вынимают, переносят в хроматографическую камеру или кювету с двойным дном (верхнее перфорированное, нижнее целое) и с отводной трубкой для отсасывания воды и воздуха водоструйным насосом и тщательно промывают дистиллированной водой.

Отмытую бумагу высушивают на воздухе в течение нескольких часов, так как следы трилона Б и 8-оксихинолина могут помешать количественному определению аминокислот.

Кроме описанных способов рекомендуется перед анализом аминокислот, аминов и белков подвергать бумагу следующей обработке. Бумагу тщательно отмывают 0,3 н. раствором HCl, затем нейтрализуют кислоту 0,5 н. раствором щелочи, избыток NaOH отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на фенолфталеин, обрабатывают 0,1%-ным фосфатным буфером с pH 7,0—7,5 и высушивают. Если бумага не содержит ионов тяжелых металлов, то ее можно не подвергать предварительной обработке.

Приготовление растворителей и проявителей. Растворитель 1. (*n*-Бутиловый спирт — уксусная кислота —

вода в соотношении 4 : 1 : 5). Смесь встряхивают в течение 1—2 мин. После расслаивания смеси верхний слой используют в качестве подвижного растворителя («спиртовой растворитель»). Нижний слой применяют для насыщения атмосферы камеры.

Растворитель 2. (*n*-Бутиловый спирт — муравьиная кислота — вода в соотношении по объему 75 : 15 : 10).

Растворитель 3. (Водонасыщенный 80%-ный фенол). Растворитель готовят смешиванием 80 мл разогретого на водяной бане перегнанного фенола с 20 мл дистиллированной воды. Чтобы фенол не окислялся при хранении и не темнел, перегонку ведут следующим способом. К 88 г расплавленного фенола добавляют 12 мл воды, 100 мг алюминиевых стружек и 50 мг NaHCO_3 . Смесь помещают в колбу Вюрца и перегоняют фенол при атмосферном давлении. Собирают фракцию, кипящую при 185° С, которую и применяют в качестве растворителя.

При хранении растворителей, приготовленных смешиванием бутилового спирта и уксусной кислоты, возможно образование бутилацетата, что вызывает расслаивание растворителя. Этот растворитель не пригоден для работы.

Чаще всего используют первый растворитель.

Проявитель 1. Для проявления аминокислот употребляют 0,2%-ный раствор нингидрина в безводном ацетоне (200 мг нингидрина растворяют в 100 мл чистого ацетона). Хранят проявитель в темном сосуде.

Проявитель 2. Для проявления аминокислот при их содержании ниже 1 мкг рекомендуется 0,4%-ный раствор нингидрина в смеси *n*-бутилового спирта и фенола (19 : 1 по объему).

Приготовление растворов аминокислот «свидетелей». В качестве «свидетелей» применяют 0,01 М растворы различных чистых аминокислот. Навески аминокислот (табл. 4) отвешивают на аналитических весах и растворяют в воде или 10%-ном изопропиловом спирте. Раствор тирозина подкисляют 0,1 н. раствором HCl до его полного растворения.

Растворы для исследования. Для разделения с растворителем бутанол — уксусная кислота — вода берут следующие смеси аминокислот:

- 1) все 18 аминокислот;
- 2) гистидин, глицин, валин, изолейцин (или лейцин);

Таблица 4

Навески аминокислот для приготовления 10 мл 0,01 М раствора

Аминокислота	Навеска, мг	Аминокислота	Навеска, мг
Аланин	8,9	Лизин солянокислый	18,1
Аспарагиновая кислота	13,3	Метионин	14,9
Аргинин солянокислый	21,0	Пролин	19,0
Валин	11,7	Серин	10,5
Гистидин солянокислый	22,7	Тирозин (навеска для 0,005 М раствора)	9,0
Глицин	7,5	Треонин	11,9
Глутамин	14,4	Триптофан	20,4
Глутаминовая кислота	14,7	Фенилаланин	15,1
Изолейцин (лейцин)	13,1	Цистин	23,8

3) аргинин, глутаминовая кислота, аланин, метионин;

4) лизин, серин, тирозин, фенилаланин;

5) цистин, аспарагиновая кислота, тирозин, пролин, триптофан.

Если растворителем служит водонасыщенный 80%-ный фенол, берут следующие смеси аминокислот:

1) 0,01 М растворы аспарагиновой кислоты, серина, аланина, изолейцина;

2) 0,01 М растворы глутаминовой кислоты, глицина, треонина, валина.

Остальные аминокислоты при одновременном их присутствии в растворе полностью не разделяются.

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ

На листе бумаги, соответствующем размеру камеры, на расстоянии 12 см от края в случае применения больших камер или 5 см в случае применения малых, проводят карандашом черту для нанесения капель раствора (линия старта). Исследуемую смесь и растворы «свидетелей» (по 0,01 мл) наносят на черту на расстоянии 2—3 см друг от друга. Капли наносят микропипеткой в два приема: по 0,005 мл в одну и ту же точку после высушивания предыдущей капли. Бумагу с нанесенными растворами подсушивают (над лампой). Конец бумаги, на ко-

тором нанесены капли растворов, помещают в кювету с подвижным растворителем так, чтобы пятна исследуемых растворов не были погружены в растворитель. Хроматографируют нисходящим методом. В качестве подвижного растворителя применяют верхний слой смеси бутанола, уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 4 : 1 : 5. Нижний слой используют для насыщения атмосферы камеры, наливая его на дно. Для развития хроматограммы растворитель пропускают на $\frac{2}{3}$ длины бумаги, затем хроматограмму вынимают, высушивают и вторично пропускают через нее подвижный растворитель. Такой обработке подвергают хроматограмму трижды. При разделении смесей, содержащих небольшое число аминокислот, можно ограничиться однократным пропусканием подвижного растворителя через бумагу.

После трехкратного пропускания растворителя полоску бумаги высушивают на воздухе и проявляют хроматограмму раствором нингидрина, опрыскивая из пульверизатора. Проявленную хроматограмму прогревают 15—20 мин при 60°С в термостате или сушильном шкафу.

При использовании в качестве растворителя смеси *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5) расположение аминокислот по направлению движения растворителя (сверху вниз) следующее: цистин, лизин, аргинин, гистидин, аспарагиновая кислота, серин (три последние аминокислоты имеют вид тесно сближенных пятен); глутаминовая кислота, треонин, аланин, пролин, тирозин, валин, метионин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин (последние три аминокислоты часто имеют вид тесно сближенных пятен).

При разделении аминокислот водонасыщенным 80%-ным раствором фенола последний пропускают через бумагу однократно в течение 18—19 ч. Хроматограмму подсушивают 30—40 мин на воздухе в вытяжном шкафу, затем фенол удаляют путем экстракции его эфиром. Для этого хроматограмму три раза погружают в новые порции эфира, каждый раз ее высушивая на воздухе в течение 2—3 мин.

Для получения двумерной хроматограммы аминокислот вначале через бумагу с нанесенными аминокислотами пропускают подвижный растворитель — *n*-бутанол — уксусная кислота — вода. Когда фронт растворителя

дойдет до конца листа, бумагу вынимают из камеры, высушивают на воздухе 1,5—2 ч или 10—15 мин в сушильном шкафу при 60° С.

Хроматограмму помещают в другую камеру и пропускают через нее второй растворитель — 80%-ный водонасыщенный фенол, содержащий 0,2%-ный аммиак, в направлении, перпендикулярном движению первого растворителя. Второй растворитель пропускают до тех пор, пока он не достигнет конца бумаги.

После удаления фенола из бумаги указанным выше способом хроматограмму проявляют 0,2%-ным раствором нингидрина в ацетоне. Для того чтобы сохранить пятна на одномерных и двумерных хроматограммах, их фиксируют 1%-ным раствором нитрата меди в ацетоне, погружая хроматограмму в этот раствор или опрыскивая ее из пульверизатора. После фиксации пятна приобретают красно-оранжевую окраску.

Качественный состав аминокислот в исследуемом растворе определяют, сопоставляя положение пятен известных веществ-«свидетелей» с положением пятен анализируемых веществ.

Коэффициент R_f для каждой аминокислоты рассчитывают по формуле

$$R_f = \frac{x_1}{x_p},$$

где x_1 — путь, пройденный каждой аминокислотой, измеряется от центра нанесения капли исследуемого раствора до центра образовавшегося пятна на хроматограмме, см; x_p — путь, пройденный подвижным растворителем, измеряется от места нанесения капли исследуемого раствора до фронта движения растворителя, см.

Каждая аминокислота при одних и тех же условиях опыта имеет постоянную величину R_f , по которой можно в последующих опытах определить качественный состав смеси аминокислот без применения «свидетелей».

2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ

Калибрование микропипетки. Прежде чем проводить количественный анализ любым из описанных ниже методов, необходимо провести калибрование микропипетки. Микропипетку (см. рис. 22) заполняют дистиллированной водой. На маленький кружочек фильтровальной бумаги,

взвешенный в бюксе, выливают содержимое микропипетки, бюкс закрывают и взвешивают на аналитических весах. Определение повторяют 5—6 раз. Результаты определений вносят в таблицу, приведенную ниже, и рассчитывают объем микропипетки в микролитрах по формуле

$$V = \frac{m}{d}.$$

Форма записи

№ определения	Масса, г			Объем пипетки V, мкл	Плотность воды в условиях опыта d, г/см ³
	бюкса с бумагой	бюкса с бумагой и подой	воды в объеме пипетки (m)		

За истинный объем пипетки принимают среднее арифметическое всех определений. Объем капли должен быть не больше 5 мкл. Можно использовать калиброванные на микролитры медицинские пипетки.

Раствор аминокислот микропипеткой наносят на полоску бумаги, приготовленной одним из указанных выше способов (стр. 110). После подсушивания капли бумагу помещают в камеру и пропускают растворитель. Спиртовой растворитель пропускают три раза (стр. 110); водонасыщенный фенол пропускают один раз (стр. 111). При разделении сложной смеси наилучшие результаты получают при длине полосы 60—65 см.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочных графиков готовят 0,01M растворы аминокислот. Навески аминокислот, соответствующие 10,0 мл 0,01 M раствора, приведены в табл. 4, стр. 112.

С помощью микропипетки наносят на бумагу 5, 10, 15 и 20 мкл стандартного раствора порциями по 5 мкл с таким расчетом, чтобы каждая точка будущего калибровочного графика соответствовала 0,05; 0,10; 0,15 и 0,20 мкг аминокислоты. Капли наносят только после высушивания предыдущих.

Перед приготовлением стандартного раствора аминокислоту высушивают в течение 48 ч в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Для приближения условий построения калибровочных графиков к условиям анализа исследуемой пробы, что значительно повышает точность анализа, поступают следующим образом: в 10 мл воды или в 10%-ном изопропиловом спирте, помимо определяемой аминокислоты, растворяют еще несколько аминокислот, последние выбирают с таким расчетом, чтобы их пятна не перекрывались на хроматограмме при однократном пропускании растворителя.

При построении калибровочного графика растворитель пропускают через бумагу столько раз, сколько это необходимо для четкого разделения аминокислот исследуемой пробы. После пропускания растворителя хроматограмму высушивают и проявляют, погружая на несколько секунд в 0,5%-ный раствор нингидрина, который готовят смешиванием 0,5%-ного раствора нингидрина в ацетоне, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении 95:1:4 непосредственно перед определением. Хроматограмму подсушивают в течение нескольких минут на воздухе и прогревают для развития окраски 15 мин в затемненном сушильном шкафу при 60° С.

Определение концентрации аминокислот проводят следующими методами.

1. Метод визуального сравнения окраски и размера пятна. На полученных хроматограммах проводят визуальное сопоставление размера и окраски пятен анализируемого и стандартных растворов, на основании чего можно сделать вывод о приблизительной концентрации определяемой аминокислоты.

2. Метод определения площади пятна с помощью планиметра. Для анализа на бумагу наносят с интервалами 2 см растворы, содержащие определенные концентрации веществ, которые легко разделяются на одномерной хроматограмме или легко обнаруживаются специфическими реагентами (см. стр. 97). После проявления хроматограммы контуры пятен осторожно очерчивают карандашом и их площадь определяют планиметром. Если планиметра нет, то пятна на бумаге вырезают и взвешивают.

На основании полученных данных строят калибровочные кривые, где по оси абсцисс откладывают I_{nc} , а по оси ординат — площадь или массу пятен. Проводят 6—10 параллельных анализов как для стандартных растворов, так и для каждой аминокислоты неизвестной концентрации.

В этом методе точность определяется правильно най-

денными границами пятен и выбранными концентрациями, при которых соблюдается линейная зависимость между площадью пятна и $\ln c$. Если пятна резко очерчены, точность метода достигает от ± 5 до $\pm 10\%$. Если пятна перекрываются или по какой-либо причине искажаются, этот метод не может быть использован для количественного определения.

3. Количественное определение аминокислот путем измерения интенсивности окраски пятен на хроматограмме денситометром. После определения концентрации аминокислоты визуальным методом проводят ее определение путем измерения интенсивности окраски пятен, полученных при хроматографировании растворов известных концентраций и растворов, концентрации которых неизвестны, с помощью денситометра (стр. 99). Из хроматограммы вырезают полоску с пятнами определенной аминокислоты и проводят измерение интенсивности ее окраски по всей длине. С помощью планиметра определяют площадь пиков для известных и неизвестных концентраций выбранной аминокислоты и строят калибровочный график, по которому определяют неизвестную концентрацию исследуемой аминокислоты.

4. Количественное определение аминокислот методом элюции и последующим фотоколориметрированием [105, 106]. С помощью этого метода можно определять в растворе или гидролизате белка $0,05—0,15$ $\mu\text{кг}$ аминокислоты. Метод основан на реакции аминокислот с нингидрином в слабокислой среде с последующим превращением полученного в результате реакции синего производного — дикетогидринделидендикетогидриндиамина (ДИДА) в стабильное производное меди оранжево-красного цвета, имеющее максимум поглощения при 530 $\text{м}\mu$.

Количественное определение аминокислот основано на измерении оптической плотности производного меди ДИДА после вымывания его из бумаги.

Линейная зависимость между содержанием аминокислоты в пятне и оптической плотностью сохраняется в пределах $0,025—0,2$ $\mu\text{кг}$ аминокислоты; оптимальные концентрации в зоне — $0,05—0,15$ $\mu\text{кг}$ аминокислоты, точность метода $\pm 5\%$. Оптимальной средой для работы является слабокислая среда в пределах $\text{pH } 5—6$.

Хроматографическое разделение аминокислот проводят по методике, описанной на стр. 112. После развития

хроматограммы вырезают участки пятен, занимаемые аминокислотами; сбоку хроматограммы вырезают контрольные участки, не содержащие веществ и равные по площади опытным. Вырезанные участки бумаги измельчают ножницами и помещают в пробирки. В каждую пробирку добавляют по 10 мл 0,005%-ного раствора сульфата меди в 75%-ном этиловом спирте. Объем доводят до 100 мл 96%-ным этиловым спиртом. Лиловая окраска аминокислот переходит в оранжево-красную при образовании производного меди (ДИДА), которое растворяется в 75%-ном этиловом спирте.

При этом совмещается образование комплексного соединения с медью и его экстракция из бумаги. Пробирки помещают в темное место и оставляют на час, время от времени перемешивая их содержимое. Опытные пробы фотометрируют в фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром (530 мкм).

На основании найденной величины оптической плотности и взятых концентраций аминокислот строят калибровочный график, где по оси абсцисс откладывают концентрацию аминокислоты в ммоль/л, а по оси ординат — оптическую плотность (см. рис. 38).

На основании калибровочного графика определяют концентрацию исследуемой кислоты, проводя определения в тех же условиях, что и при построении калибровочного графика.

Абсолютная величина оптической плотности данной аминокислоты зависит от качества бумаги, числа пропусканий растворителя и чувствительности фотометра, поэтому нельзя пользоваться для расчета содержания той или иной аминокислоты в пробе калибровочными графиками, построенными в других условиях.

Аминокислоты, за исключением фенилаланина и тирозина, имеют близкие величины оптической плотности, поэтому можно построить только два графика: для кислот, разделяемых в спиртовом растворителе, и для кислот, разделяемых фенолом. Для точного анализа необходимо для каждой кислоты строить калибровочный график.

Р а б о т а 4. Определение аскорбиновой кислоты и родственных ей соединений методом распределительной хроматографии на бумаге [112]

Цель работы: отделение аскорбиновой кислоты от примесей методом распределительной хроматографии на бумаге и определение ее количественного содержания в растворе.

Витамин С встречается в виде трех форм: *L*-аскорбиновая кислота (свободная, восстановленная форма), дегидроаскорбиновая форма (обратимо окисленная), аскорбиген (связанная форма).

L-Аскорбиновая кислота неустойчива, легко окисляется, ее хроматограммы получают в инертной атмосфере: в углекислом газе, в камере с водородом и т. д. Однако для качественного анализа эти меры не являются необходимыми.

Аскорбиновую кислоту можно окислить иодом или восстановить сероводородом и хроматографировать ее окисленную или восстановленную форму. Наиболее устойчивым является аскорбиген, но он обладает высокой чувствительностью к щелочам. Поэтому для хроматографирования аскорбигена выбирают менее полярные нейтральные или слабокислые растворители. Аскорбиген устойчив к действию кислорода воздуха, поэтому при его хроматографировании не требуется специального оборудования. Все три формы кислоты чувствительны к свету.

Вещества, мешающие определению аскорбиновой кислоты методом титрования, имеют значения R_f , отличные от R_f кислоты, что позволяет отделять ее от примесей с помощью распределительной хроматографии на бумаге.

Раствор, содержащий аскорбиновую кислоту и смеси, наносят на бумагу. На некотором расстоянии помещают растворы «свидетелей»: *L*-аскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты, аскорбигена и др. (см. табл. 6). О присутствии кислоты судят по величине R_f (ориентировочно) либо сравнивая расположение в хроматограмме пятен кислоты и растворов-свидетелей.

Для количественного определения вещество из зоны элюируют и определяют колориметрическим или спектрофотометрическим методом с предварительным построением соответствующей калибровочной кривой.

Аскорбиновая кислота легко окисляется, поэтому работу следует проводить как можно быстрее.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Большинство коллоидных белковых соединений мешает определению аскорбиновой кислоты, поэтому их следует удалять из раствора: в раствор, полученный из природных растительных соков, содержащий аскорбиновую кис-

лоту и примеси, вливают ацетон или метанол и выпавший осадок белка удаляют. При обработке раствора бензолом удаляют липофильные балластные вещества.

Так как свободная кислота легко окисляется, хроматограмму получают в токе водорода, двуокиси углерода или инертного газа.

При хроматографировании необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) хроматографирование ведут в кислых средах;
- 2) исключают окислительно-каталитическое действие следов металлов в бумаге, растворителе и аппаратуре;
- 3) к исследуемому раствору, содержащему аскорбиновую кислоту, перед нанесением на бумагу добавляют немного смеси метафосфорной и уксусной или щавелевой кислот, оказывающих на аскорбиновую кислоту стабилизирующее действие.

Вырезают три одинаковые полосы бумаги, размер которых определяется размерами камеры. Бумагу в течение нескольких часов выдерживают во влажной камере. На один конец каждой полосы на расстоянии 2 см от края бумаги наносят по 5 мкл раствора, полученного из природного объекта после его подготовки. Раствор содержит аскорбиновую кислоту, родственные ей соединения и примеси. Одновременно на той же линии на расстоянии 2 см от капли исследуемого раствора наносят по 5 мкл растворов-свидетелей. Три полосы бумаги с нанесенными каплями помещают в камеру с подвижным растворителем, в качестве которого применяют следующие смеси:

- 1) *n*-бутанол, уксусная кислота, вода (4 : 1 : 5);
- 2) коллидин, фенол, изомасляная кислота;
- 3) бутилацетат, насыщенный водой (для аскорбигена), и др.

Хроматограмму получают нисходящим или восходящим способом. Через 12—18 ч хроматограмму вынимают, подсушивают на воздухе и сразу же проявляют реактивами, приведенными в табл. 5. Проявление основано на сильной восстановительной способности аскорбиновой кислоты. Качественно определяют кислоту либо по окраске пятна, либо по величине R_f .

Количественный анализ. При количественном определении аскорбиновой кислоты необходимо соблюдать все меры предосторожности, указанные ранее. Хроматограмму получают вышеприведенным способом и проявляют

Таблица 5

Реактивы, используемые для проявления хроматограммы

Вещество	Реактив	Окраска пятна
L-Аскорбиновая кислота	Аммиачный раствор AgNO_3 , 10%-ный раствор хлорида титана (III) 1М раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Бромкрезоловый зеленый (0,25 г индикатора в 100 мл воды + 1,5 мл 0,1 н. NaOH)	Желто-коричневая Оранжевая Фиолетовая
Дегидроаскорбиновая кислота	Аммиачный раствор AgNO_3 Фенилгидразин (0,3 г фенилгидразина и 0,45 г ацетата натрия в 10 мл воды)	Желтая на синем фоне Коричневая
Аскорбиген	Иодкрахмальный реактив (0,001%-ный раствор иода в KI и в 4%-ном растворе крахмала) Концентрированная HCl , содержащая 0,1% FeCl_3	Оранжевая Светло-розовая на синем фоне, переходящая после сушки в фиолетовую Розовая

Таблица 6

Значения R_f аскорбиновой кислоты и родственных веществ

Соединение	Подвижный растворитель		
	n-бутанол, уксусная кислота, вода	фенол, насыщенный водой и 1%-ным раствором уксусной кислоты	коллидин, насыщенный водой
Аскорбиновая кислота . .	0,37	0,35	0,40
Дегидроаскорбиновая кислота	0,41	0,38	0,44
Изоаскорбиновая кислота	0,38	0,40	0,41
Редуктиновая кислота . .	0,64	0,78	0,40
Окситетроновая кислота . .	0,63	0,62	0,49
Редуктон	0,63	0,66	0,46
Аскорбиген *	0,78	—	—

* В бутилацетате R_f равно 0,44—0,50, а для аскорбиновой кислоты в этом случае R_f равно 0.

раствором индикатора. Окрашенные пятна, полученные после проявления хроматограммы и содержащие аскорбиновую кислоту, вырезают, разрезают на мелкие части и вещество элюируют 5 мл раствора диазотированного 4-метокси-2-нитроанилина, погрузив кусочки бумаги в раствор и встряхивая их в течение 3—5 мин. Элюат подщелачивают 2 мл 6%-ного раствора NaOH. Интенсивность окраски раствора измеряют колориметрическим методом. Количественное содержание аскорбиновой кислоты определяют по предварительно построенной калибровочной кривой.

Работа 5. Разделение высших жирных кислот методом обращенно-фазовой распределительной хроматографии [113]

Цель работы: разделение высших жирных кислот методом «обращенных фаз», т. е. методом непрерывного распределения кислот между неподвижной гидрофобной фазой и подвижной гидрофильной фазой.

В методе «обращенных фаз» хроматографируемые вещества растворены в неподвижной гидрофобной фазе и разделяются вследствие распределения между ней и подвижной гидрофильной фазой. Для этого метода используют бумагу, пропитанную гидрофобным веществом, например вулканизованным латексом, насыщенную ундеканом, смесью триглицеридов растительных масел, силиконом, нафталином, парафином и т. д. На пропитанную полосу бумаги наносят хроматографируемый раствор и одновременно растворы «свидетелей» — веществ, предполагаемых в составе смеси. Полосу помещают в камеру. После разделения веществ хроматограмму вынимают, высушивают и проявляют. По расположению в хроматограмме зон исследуемых веществ и «свидетелей» определяют состав исследуемого раствора.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Приготовление ацелированной гидрофобной бумаги. Полосу фильтровальной бумаги № 2 (10×35 см) производства Ленинградской бумажной фабрики промывают 50%-ным раствором CH_3COOH до обесцвечивания элюата и высушивают. При этом из бумаги удаляются

тяжелые металлы. Подготавливают ацетилирующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и петролейного эфира (9 : 1 по объему) и 1—2 капель концентрированного раствора H_2SO_4 на каждые 100 мл ацетилирующей смеси. Приготовленную смесь тщательно перемешивают до отсутствия расслоения.

В ацетилирующую смесь на 40 мин опускают полоску «бумаги для хроматографии». После ацетилирования бумагу промывают дистиллированной водой 3—4 раза по 15 мин, затем высушивают при комнатной температуре. При дальнейшем использовании смеси время каждого последующего ацетилирования следует увеличивать на 5—10 мин.

Приготовление раствора каучука. Каучук (1,5 г), свежевыделенный из кок-сагыза щелочным способом, измельчают и заливают 300 мл сухого бензола. Через сутки некаучуковые твердые остатки отделяют фильтрованием. Для работы используют неподвергшийся деструкции каучук.

Приготовление углеводов. Продажный керосин встряхивают в делительной воронке в течение нескольких дней на механической установке с концентрированной серной кислотой, после чего отделяют нижнюю часть светло-желтой окраски. Последнюю высушивают в эксикаторе над безводным сульфатом натрия и подвергают фракционированию на углеводороды. Отбирают для работы фракцию, кипящую при 220—260° С. Приготавливают 5%-ный или 10%-ный раствор углеводов в ацетоне.

Бумажную ленту протягивают через раствор каучука, подсушивают и вновь пропускают через раствор углеводов. После повторного подсушивания бумага готова к употреблению.

Получение хроматограммы. На подготовленные листы бумаги наносят растворы смеси 2—3 кислот, содержащие 20—50 мкл каждого компонента (с содержанием кислот 20—50 мкг), и затем, с интервалом 1,5 см, растворы «свидетелей». В качестве подвижного растворителя применяют либо ледяную уксусную кислоту, либо (для второго случая гидрофобизации бумаги) 90%-ную уксусную кислоту, которую при нагревании насыщают углеводородами. В стеклянную кювету наливают подвижный растворитель и помещают в него полосы бумаги. Через 10—

12 ч бумагу вынимают и высушивают до полного удаления уксусной кислоты (определяют по запаху).

Высшие жирные кислоты с 20—24 атомами углерода нерастворимы в холодной уксусной кислоте, поэтому для их разделения используют 99%-ную уксусную кислоту, подогретую до 30—40° С. Высушенную бумагу помещают в воздуходувку, создающую сильную струю воздуха, нагретого до 30—80° С. Через 2 ч бумагу вынимают и проявляют.

Проявление хроматограммы. Хроматограмму помещают на 30 мин в раствор ацетата меди (II) (10 мл насыщенного водного раствора ацетата меди смешивают с 240 мл дистиллированной воды). После отмывания избытка ацетата меди в проточной воде в течение 30 мин хроматограмму помещают на 5—10 мин в разбавленный раствор ферроцианида калия (50 мл 7,5%-ного водного раствора ферроцианида смешивают с 250 мл воды). При этом пятна солей меди от соответствующих кислот окрашиваются в интенсивный темно-красный цвет. Фон остается светло-желтым или светло-красным.

Проявление хроматограммы можно осуществить также другим способом. Бумагу помещают в 1%-ный раствор нитрата серебра в 10%-ном спирте, в темную склянку емкостью 250 мл. Через 15 мин жидкость сливают и бумагу заливают еще раз на 15 мин 1%-ным раствором AgNO_3 в 50%-ном спирте для обнаружения насыщенных кислот. После этого раствор сливают для удаления остатков серебра. Полученную хроматограмму обрабатывают 1,5%-ным раствором Na_2S или 2 н. раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В зонах, содержащих серебряные соли жирных кислот, образуются темно-коричневые пятна сульфида серебра. Избыток сульфида натрия удаляют водой и хроматограмму высушивают.

Идентификацию отдельных пятен проводят при помощи «свидетелей», а также с помощью величины R_f .

Значение R_f для отдельных жирных кислот

Кислота	R_f	Кислота	R_f
Эруковая	0,06	Миристиновая	0,34
Эйкозеновая	0,10	Линоленовая	0,39
Стеариновая	0,10	Лауриновая	0,52
Олеиновая	0,18	Каприновая	0,69
Петрозелиновая	0,18	Пеларгоновая	0,81
Пальмитиновая	0,18	Пидинолевая	0,92
Линсовая	0,28		

В качестве растворов-свидетелей используют 5%-ные растворы жирных кислот в диэтиловом эфире.

Работа 6. Определение смол в нефтепродуктах методом люминесцентной хроматографии на бумаге

Цель работы: качественное определение содержания смол в маслах с помощью люминесцентной хроматографии.

Бумагу освобождают от люминесцирующих примесей с помощью спирта и бензола и помещают в раствор исследуемой смолы. Смола, содержащая различные углеводороды, разделяется на отдельные фракции, располагающиеся в разных участках бумаги. Исследование хроматограммы проводят в ультрахемископе Брумберга. По специфичности свечения пятен хроматограммы судят о преимущественном содержании в смоле тех или иных углеводородов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Полоску бумаги № 4 длиной 150 см и шириной 1 см, чтобы освободить от возможных люминесцирующих примесей, помещают в аппарат Сокслета и в течение 6 ч экстрагируют смесью спирта и бензола (1:1 по объему).

Подготовленную и пропитанную спирто-бензольной смесью бумажную полоску опускают в 0,001%-ный раствор исследуемой смолы в такой же смеси спирта и бензола (1:1), налитый на дно сосуда, предназначенного для хроматографирования. Полоску закрепляют в штативе в вертикальном положении и один конец ее опускают в сосуд так, чтобы полоска касалась дна сосуда. Через 12—14 ч бумагу вынимают и дают растворителю полностью улетучиться. Сухую бумажную полоску помещают на стекло ультрахемископа Брумберга, включают прибор в сеть и наблюдают свечение. Смолы, содержащие парафинафтенновые углеводороды, светятся голубым свечением, чистые смолы, а также смолы с примесью ароматических углеводородов — желтым свечением. Для анализа рекомендуется брать смолы, извлеченные из нефти или нефтяных масел хроматографическим методом на силикагеле.

Работа 7. Электрофоретическое разделение ионов неорганических веществ [27, 28, 111]

Цель работы: разделение смеси неорганических ионов в электрическом поле и определение состава раствора путем проявления хроматограмм.

Для разделения катионов методом электрофореза на бумаге необходимо, чтобы неорганические ионы имели различную подвижность в электрическом поле. Бумагу пропитывают электролитом HCl и в центр ее помещают каплю анализируемого раствора. Бумагу закрепляют между двумя стеклянными пластинками, а концы ее опускают в кюветы с раствором электролита, в который опущены электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Под действием электрического поля происходит перемещение катионов по бумаге с различными скоростями. Катионы, образующие хлоридные комплексные ионы (Cu^{2+} , Cd^{2+}), перемещаются к аноду, а катионы, не образующие таких ионов (Hg^{2+} , Bi^{3+}), — к катоду.

Проявив электрофореграмму, по окраске пятен судят о составе хроматографируемой смеси.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Полоску «бумаги для хроматографии» № 2 длиной, соответствующей расстоянию между электродами, шириной 5—7 см, обрабатывают 0,5 н. раствором HCl . Избыток кислоты отжимают на стекле фотографическим роликом. В центр бумажной полоски наносят каплю 0,1 М анализируемого раствора хлоридов ртути (II), висмута, меди, кадмия и помещают ее в межэлектродное пространство, подключив постоянный ток с напряжением 135 в (см. рис. 32). Градиент потенциала должен быть 3—4 в/см.

Через 50 мин отключают источник постоянного тока, бумажную полоску высушивают и проявляют сульфидом аммония, погружая ее в 0,5 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Проявление можно проводить и другими реактивами (например, 1 · 10⁻³% -ным раствором дитизона в хлороформе).

При проявлении сульфидом аммония пятна, содержащие отдельные катионы, окрашиваются в следующие цвета: коричневый (Cu^{2+}), желтый (Cd^{2+}), черный (Hg^{2+}), от коричневого до черного (Bi^{3+}). При проявлении дитизоном ионы Hg^{2+} дают розовое окрашивание, Cd^{2+} — пур-

пурное, Cu^{2+} — пурпурно-коричневое. Увеличивая напряжение, можно ускорить разделение катионов. Электроды должны быть платиновые, угольные или медные и должны обладать достаточной площадью, чтобы избежать чрезмерной поляризации.

Обычным источником постоянного тока служит выпрямитель с выходным напряжением 100—300 в. Для большинства опытов с таким же успехом можно использовать последовательно соединенные сухие батареи (45 в), которые обеспечивают потенциал в течение нескольких месяцев. В схему обычно включается миллиамперметр, который показывает наличие тока и исправность всех контактов.

Работа 8. Разделение растворимых белков саркоплазмы методом электрофореза на бумаге [114]

Цель работы: разделение белков с помощью электрического поля и определение их относительного процентного содержания в саркоплазме с помощью денситометра.

Для определения относительного содержания отдельных белков в саркоплазме используют метод электрофореза на бумаге. Разделение белков основано на различии в подвижности ионов белковых молекул в электрическом поле. Скорость перемещения молекул пропорциональна величине их свободного заряда. Величина заряда молекул различных белков саркоплазмы неодинакова, а поэтому и скорость их перемещения в электрическом поле тоже разная, что дает возможность разделить белки плазмы на несколько фракций.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В камеру (прибор для горизонтального электрофореза типа ОЕ-2а) помещают 10 бумажных полос размером 4×44 см, концы которых погружают в сосуды с раствором электролита. На бумажных полосках на расстоянии 9 см от центра полосы в сторону катода карандашом отмечают точку для нанесения экстракта. Перед нанесением экстрактов бумажные полосы смачивают фосфатно-глициновым буферным раствором. Буферную смесь готовят следующим образом: 15 г глицина, 2,5 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в небольшом объеме воды и

доводят до 1 л 30%-ным раствором NaOH. Бумажные полосы подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги и помещают в камеру, в которой их выдерживают в течение 30 мин с момента включения тока. На приготовленную полосу бумаги наносят микропипеткой в намеченную точку 0,015 мл белкового экстракта. Полосу помещают в камеру, один конец полосы опускают в 0,1 М фосфатно-глициновый буфер (рН 8,7), обладающий высокой диэлектрической постоянной и позволяющий улучшить разделение белков. Камеру плотно закрывают крышкой, включают ток и устанавливают необходимое напряжение 4,5 в/см и силу тока 0,12 а/см поперечного разреза бумажной полосы. Время разделения белков составляет 18 ч при комнатной температуре.

После окончания электрофореза полосы вынимают, натягивают на стеклянные рамки и помещают в сушильный шкаф на 15 мин при 105° С. Хроматограммы проявляют сине-черным красителем (0,2 г красителя растворяют в 100 мл концентрированной уксусной кислоты и 900 мл воды). Краситель сорбируется белками и дает соответствующую окраску. Время обработки хроматограммы 20 мин. Бумажные полосы погружают в раствор красителя, вынимают их и отмывают от избытка красителя раствором специального состава, повторяя промывание несколько раз. Раствор для промывания состоит из 50 мл концентрированного раствора уксусной кислоты, 30 мл фенола и 1000 мл воды. Хроматограмму подсушивают на воздухе.

Методика позволяет разделить белки саркоплазмы на пять фракций. Количественное определение белковых фракций проводят с помощью денситометра и последующего определения площади каждого пика планиметром (стр. 100). Количество белка каждой фракции выражают в процентах по отношению к общей площади (сумме площадей) всех пиков кривой и рассчитывают по уравнению

$$q = \frac{S_{\pi} 100}{\sum S_{\pi}} ,$$

где q — содержание определяемой белковой фракции, %; S_{π} — площадь определяемого пика, см²; $\sum S_{\pi}$ — сумма площадей всех пиков кривой, см².

Работа 9. Анализ азокрасителей методом тонкослойной хроматографии [20]

Цель работы: разделение смеси азокрасителей (судан III, судан IV и азобензил) методом распределительной хроматографии в тонком слое и определение качественного состава смеси красителей.

На пластинку, содержащую тонкий слой носителя — окиси алюминия, помещают анализируемые растворы смеси азокрасителей и «свидетелей». По сопоставлению полученных на хроматограмме окрашенных пятен определяют наличие в смеси тех или иных красителей.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

На стеклянную пластинку, размер которой определяется размерами камеры (экдикатор, кристаллизатор и др.), наносят тонким слоем носитель. Чтобы носитель удерживался на пластинке, пластинка должна иметь шероховатую поверхность, для этого ее натирают наждачной бумагой. На пластинке с носителем на расстоянии 1—1,5 см от нижнего края намечают линию старта, на которую наносят капилляром около 1 мкл 0,1%-ного раствора смеси азокрасителей в ацетоне или метиловом спирте, например: судан III — азобензил; азобензил — судан IV. На эту же линию старта на расстоянии 1,5—2 см от первоначальной точки и друг от друга наносят растворы «свидетелей» в том же объеме.

Край пластинки, на который нанесены капли растворов, опускают в подвижный растворитель — метиловый спирт или петролейный эфир, находящийся на дне хроматографической камеры, так, чтобы пятна исследуемого раствора не были погружены в растворитель.

Пластинку устанавливают в камере в наклонном положении во избежание смещения носителя с пластинки. Камеру герметически закрывают. После того как подвижный растворитель достигнет верхнего конца пластинки, ее вынимают и подсушивают на воздухе.

Определение состава смеси проводят сопоставлением полученных окрашенных пятен в исследуемом растворе с окраской и расположением пятен «свидетелей».

Работа 10. Определение сахаров методом тонкослойной хроматографии [115, 116]

Цель работы: разделение и определение сахаров с помощью хроматографии в тонком слое.

Разделение углеводов на примере сахаров методом тонкослойной хроматографии может быть осуществлено на таких сорбентах, как силикагель «Г», окись алюминия. Сахара распределяются не по всей хроматограмме, а собираются группами в определенном интервале R_f в зависимости от их состава. На разделение сахаров влияет природа растворителя, поэтому растворитель подбирают в зависимости от цели эксперимента.

Разделение сахаров происходит на пластинке, содержащей слой силикагеля в виде суспензии в борной кислоте или ацетате натрия. Под действием подвижного растворителя сахара переходят в подвижную фазу и перемещаются по пластинке вместе с растворителем. После разделения хроматограмму высушивают и проявляют. Для количественного определения слой носителя снимают с пластинки вместе с сахаром и подвергают «мокрому сжиганию» смесью бихромата калия и серной кислоты. С помощью обратного титрования неиспользованного бихромата калия определяют количество сахара, прореагировавшего с бихроматом калия.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Готовят суспензию силикагеля в 0,1 н. растворе борной кислоты или ацетате натрия, наносят ее на пластинку размером 20×20 см слоем толщиной в 1 мм с помощью специального устройства (стр. 88) и пластинку с сорбентом подсушивают в сушильном шкафу.

Микропипеткой наносят на пластинку раствор смеси сахаров: лактозы, мальтозы, сахарозы, глюкозы, фруктозы, рафинозы, либо всех, либо в различных сочетаниях. Концентрация сахаров в нанесенной капле должна быть в пределах от 5 до 250 мкг. На равномерном расстоянии друг от друга наносят растворы «свидетелей», т. е. растворы тех сахаров, содержание которых предполагают в исследуемой смеси и приблизительно в количествах, близких к содержанию их в растворе.

Ниже приводятся рекомендуемые растворители (табл. 7).

Рекомендуемые растворители

№ п/п	Состав растворителя (по объему)	Время, мин (на 10 см слоя)	Примечание
1	Бензол — ледяная уксусная кислота — метанол (20 : 20 : 60)	80	Хорошее отделение глюкозы от фруктозы
2	Метилэтилкетон — ледяная уксусная кислота — метанол (60 : 20 : 20)	60	Хорошее отделение глюкозы от сахарозы
3	Бутанол — ацетон — вода (40 : 50 : 10)	60	Хорошее отделение сахарозы и глюкозы от фруктозы

Для обнаружения сахаров применяют следующие про-
явители:

1) свежеприготовленную смесь, состоящую из 0,5 мл анисового альдегида + 9 мл 95%-ного этанола + 0,5 мл концентрированной серной кислоты + 0,1 мл ледяной уксусной кислоты;

2) смесь, состоящую из спиртового раствора нафторезорцина (0,2 г нафторезорцина в 100 мл этанола) и 20%-ного водного раствора трихлоруксусной кислоты, которые смешиваются непосредственно перед употреблением в равных объемах.

Хорошее разделение наблюдается для смесей, имеющих большое различие в величинах R_f , например смесь мальтоза — сахароза. Разделения смеси глюкоза — фруктоза — сахароза — рафиноза можно достичь только методом двумерной хроматографии с растворителем № 3 (табл. 7) для первого и № 2 для второго направления.

Пластинку с нанесенными каплями сахаров помещают в камеру, предварительно насыщенную подвижным растворителем, опускают в растворитель на 1—1,5 см и закрывают камеру. Через 1—1,5 ч хроматограмму вынимают, подсушивают и проявляют опрыскиванием нафторезорцином или анисовым альдегидом. После опрыскивания хроматограммы ее выдерживают 5—10 мин при 90—105° С (в сушильном шкафу) и по образовавшимся цветным пятнам определяют состав хроматографируемой сме-

Цветные реакции сахаров

Сахар	Окраска	
	от нафторезорцина (слой силикагеля Г, пропитанный борной кислотой)	от анисового альдегида (слой силикагеля Г, пропитанный ацетатом натрия)
Фруктоза	Красно-черная	Фиолетовая
Глюкоза	Сине-фиолетовая	Светло-сине-серая
Галактоза	»	Зелено-серая
Сахароза	Красная	Фиолетовая
Мальтоза	»	»
Лактоза	Красно-фиолетовая	Зеленоватая

си. Цветные реакции некоторых сахаров приведены в табл. 8.

Для количественного определения сахаров зоны скабливают с пластинки шпателем и сжигают со смесью бихромата калия и серной кислоты. Для этого сорбент с сахаром смешивают с 0,05 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ в 70%-ной серной кислоте и нагревают 60 мин на водяной бане при 90° С. Смесь охлаждают и в раствор добавляют 20 мл воды и 5 мл 5%-ного раствора KI. Через 20 мин выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

Параллельно при тех же условиях проводят холостой опыт с чистым участком слоя сорбента такой же площади и на той же высоте, где была отобрана проба. Титр раствора бихромата калия определяют по реакции с 2%-ным раствором глюкозы. Ошибка метода меньше $\pm 5\%$.

Работа 11. Качественный анализ сердечных гликозидов [20, 116]

Цель работы: разделение и определение состава некоторых сердечных гликозидов методом тонкослойной хроматографии.

На пластинку с силикагелем наносят раствор смеси гликозидов и одновременно растворы «свидетелей». Под действием подвижного растворителя вещества с различными скоростями перемещаются по пластинке и разделяются. По истечении определенного времени пластинку вынимают, подсушивают и хроматограмму проявляют

специальным реактивом. По специфической окраске пятен, расположенных на одном расстоянии от линии старта, судят о присутствии в растворе тех или иных гликозидов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

На пластинку длиной 10 см наносят силикагель в виде суспензии. Пластинку подсушивают и наносят микропипеткой смесь гликозидов, причем каждого гликозида должно быть около 1 мкг. Одновременно на пластинку на расстоянии 2 см друг от друга наносят растворы «свидетелей» в том же объеме и концентрации.

Пластинку помещают в камеру и опускают в подвижный растворитель, состоящий из метилхлорида, метанола и формамида, смешанных в объемном соотношении 80:19:1. Камеру герметически закрывают для насыщения ее парами растворителя.

После того как фронт растворителя дойдет до края пластинки, пластинку вынимают, хроматограмму подсушивают и проявляют специальным проявителем, представляющим собой смесь 40 мл 25%-ного раствора трихлоруксусной кислоты в 96%-ном этаноле и 10 мл 3%-ного хлорамина.

После опрыскивания хроматограмму нагревают при 110°С в сушильном шкафу в течение 5 мин. Окраски пятен в ультрафиолетовом свете (365 мкм) приведены ниже.

Окраска пятен некоторых гликозидов в ультрафиолетовом свете

Дигитоксин	—	коричнево-желтая
Гитоксин	—	светло-синяя
Дигоксин	—	фиолетово-синяя
Дигиланид А	—	коричнево-желтая
Цимарин	—	светло-желтая
Просцилларидин	—	светло-желтая

Работа 12. Разделение и определение элементов подгруппы меди методом тонкослойной распределительной хроматографии [117]

Цель работы: разделение элементов подгруппы меди в тонком закрепленном слое и определение их путем проявления хроматограммы специфическими реагентами.

На пластинку с силикагелем, закрепленным с помощью крахмала, наносят раствор смеси ионов, после че-

го пластинку помещают в камеру с подвижным растворителем. При проявлении хроматограммы по образованию окрашенных соединений определяют состав раствора смеси катионов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

28 г очищенного силикагеля растирают с 2 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 2 г растворимого крахмала и смешивают с 60 мл воды. Однородную суспензию наносят на пластинки размером 20×20 см. Приготовленного количества суспензии достаточно для покрытия пяти пластинок. Пластинки сушат при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 110°C в течение 2 ч.

Разделение смеси катионов проводят способом одномерной восходящей хроматографии. На расстоянии 1—1,5 см от нижнего края намечают линию старта, на которую наносят микропипеткой 0,02 мл анализируемого раствора, содержащего катионы: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} — 0,1 н. концентрации по отношению к каждому иону. На линию старта на расстоянии 2 см от первоначальной точки и друг от друга наносят растворы «свидетелей» — нитратов солей указанных ионов в том же объеме и той же концентрации. Конец пластинки с нанесенными каплями растворов опускают в подвижный растворитель (смесь 100 мл *n*-бутанола, 20 мл 1,5 н. раствора HCl и 0,5 мл ацетонилацетона), находящийся на дне хроматографической камеры. Пятна растворов не должны быть погружены в растворитель. Добавлением ацетонилацетона добиваются значительного сокращения «хвостов», мешающих разделению катионов.

Пластинку устанавливают в камере в наклонном положении во избежание смещения носителя с пластинки, камеру герметически закрывают для обеспечения насыщения атмосферы камеры подвижным растворителем. Через 2 ч хроматограмму вынимают, опрыскивают 2%-ным раствором иодида калия, подсушивают и держат ее над парами аммиака. На хроматограмме по окраске соответствующих иодидов определяют состав раствора: Hg^{2+} — красная зона, Bi^{3+} — желто-коричневая, Pb^{2+} — желтая и Cu^{2+} — коричневая (табл. 9).

Для определения ионов Cd^{2+} пластинки помещают в камеру, заполненную газообразным сероводородом. На хроматограмме образуются пятна следующей окрас-

Цветные реакции ионов ряда меди

Ион	Окраска от раствора		Ион	Окраска от раствора	
	KI	H ₂ S		KI	H ₂ S
Hg ²⁺	Красная	Коричнево-черная	Pb ²⁺	Желтая	Коричневая
Bi ³⁺	Желто-коричневая	»	Cu ²⁺	Коричневая	Темно-коричневая
Cd ²⁺	—	Желтая			

ки: Cd²⁺ — желтая, Hg²⁺, Bi³⁺ — коричнево-черная, Pb²⁺ — коричневая, Cu²⁺ — темно-коричневая.

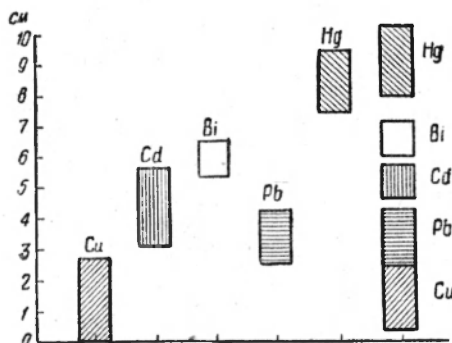


Рис. 39. Разделение элементов подгруппы меди

Зоны ионов от линии старта располагаются в такой последовательности (рис. 39): Cu²⁺; Pb²⁺; Cd²⁺; Bi³⁺; Hg²⁺.

Работа 13. Разделение катионов меди и кадмия методом тонкослойной хроматографии [118]

Цель работы: разделение и определение катионов Cu²⁺ и Cd²⁺ методом распределительной хроматографии в тонком слое с незакрепленным носителем.

На пластинку, содержащую тонкий слой носителя, наносят исследуемый раствор и пропускают подвижный растворитель. После проявления в местах расположения ионов получают пятна специфической окраски для каждого иона.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

На стеклянную пластинку размером 13×18 см или 20×20 см помещают предварительно просеянную безводную окись алюминия (размер частиц не должен превышать 350 меш). Окись алюминия или носитель раскатывают на пластинке валиком до толщины слоя не больше 500 мк. Получают незакрепленный слой носителя. В качестве подвижного растворителя применяют смесь, состоящую из 18 мл *n*-бутанола, 12 мл ацетона и 0,6 мл азотной кислоты ($\rho = 1,36$). В качестве «свидетелей» применяют 0,5 н. растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. В правый угол приготовленной пластинки на расстоянии 20 мм от края ее наносят капилляром каплю исследуемого раствора, содержащего 0,5 г-экв/л смеси Cu^{2+} и Cd^{2+} . Через 1,5 см по ширине пластинки наносят еще каплю исследуемого раствора для параллельного опыта и дальше через каждые 1,5 см по капле растворов «свидетелей» — солей кадмия и меди. Диаметр наносимого пятна не должен быть более 2 мм, иначе разделение ионов будет неполное.

Пластинку помещают в камеру, на дно которой наливают подвижный растворитель, в наклонном положении 20 — 30° так, чтобы слой носителя не ссыпался с нее, нижний край пластинки осторожно погружают в подвижный растворитель. Пятна с исследуемым раствором и «свидетелями» должны находиться выше подвижного растворителя на 10 мм. Камеру закрывают и оставляют стоять для развития хроматограммы на 50 мин. Время развития хроматограммы зависит от влажности носителя. После того как подвижный растворитель поднимется по тонкому слою носителя на высоту не менее 17 мм, пластинку вынимают, подсушивают при комнатной температуре и проявляют путем опрыскивания ее 1 н. раствором Na_2S . На хроматограмме проявляются два пятна: желтое (CdS) и ниже — черное (CuS). Сравнивают окраски полученных пятен от исследуемого раствора с пятнами «свидетелей» и опреде-

ляют присутствующие ионы в растворе. По полученной хроматограмме определяют величину R_f для каждого катиона (стр. 79).

Литература

1. A. Martin, R. Synge, Biochem. J., **35**, 1358, (1941).
2. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон. Хроматография в биологии. Изд-во АН СССР, М., 1953.
3. Г. В. Самсонов. Хроматография. Применение в биохимии. Медгиз, М., 1955.
4. И. М. Хайс, К. Мацек. Хроматография на бумаге. ИЛ, М., 1962.
5. L. Reed, J. Biol. Chem., **183**, 451, (1950).
6. В. Штейн. В сб.: «Аминокислоты и белки». ИЛ, М., 1952, стр. 49.
7. P. Consden, A. H. Gordon, A. Martin, Biochem. J., **38**, 224, (1944).
8. Р. Блок, Р. Лестраиж, Г. Цвейг. Хроматография на бумаге. ИЛ, М., 1954.
9. Ф. М. Шемякин, Н. В. Егоров. В сб.: «Применение хроматографического метода при контроле качества материалов». Изд. Дома Научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, стр. 109.
10. Т. С. Пасхина. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 389.
11. Н. А. Фукс. Усп. химии, **17**, 4, 1948.
12. В. В. Рачинский. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд-во «Наука», М., 1964.
13. P. Sargent, W. Riman, J. Phys. Chem., **61**, 354, (1957).
14. Г. Л. Старобинец, С. А. Мечковский. ЖАХ, **16**, 319, 1961.
15. Г. Л. Старобинец, С. А. Мечковский. ЖАХ, **18**, 2, 1962.
16. Mayers, F. R. Tompkins, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2866, (1947).
17. Н. А. Измайлов, М. С. Шрайбер. Фармацевтика, **3**, 1938.
18. E. Stahl, Pharmazie, **11**, 633, (1956).
19. E. J. Demole, Chromatogr., **6**, 2, (1961).
20. Э. Шталь. Хроматография в тонких слоях. Изд-во «Мир», М., 1965.
21. S. Datta, C. Dent, H. Harris, Science, **112**, 621, (1950).
22. L. Butter, Analyst, **75**, 37, (1950).
23. H. Strain, Anal. Chem., **23**, 25 (1951).
24. G. Haugard, J. Kroner, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2135, (1948).
25. P. S. Rao, R. M. Berri, Proc. Indian Acad. Sci., **32**, 368, (1951).
26. P. Zelimir, M. Cestmir, Chem. listy, **55**, 53, (1961).
27. Е. К. Сурькина. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 478.
28. D. Burma, Anal. Chim. Acta, **9**, 518, (1953).

29. M. Lederer, G. Marrini-Bittolo, M. Jorio, H. Pimenta, *Gas. Chim.*, **84**, 1155, (1954).
30. L. Ramsay, W. Patterson, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **31**, 139, (1948).
31. J. Spiteri, *Bull. Soc. chim. biol.*, **36**, 1355, (1954).
32. J. Horacek, V. Kobrle, *Chem. listy*, **48**, 1189, (1954).
33. T. Kritchevsky, A. Tiselius, *Science*, **114**, 299, (1951).
34. J. Gellerman, H. Schlenk, *Experientia*, **12**, 342, (1956).
35. P. Savary, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **36**, 1355, (1954).
36. В. Л. Пустовалов, *Биохимия*, **20**, 730, (1955).
37. J. Tries, A. Holasck, A. Lieb, *Mikrochim. Acta*, 1722, (1956).
38. P. Ceccald, R. Wegmann, J. Biez-Charreton, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **36**, 415, (1954).
39. А. Г. Верещагин. Хроматография, ее теория и применение. Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 347.
40. F. Micheel, *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.*, **12**, 531, (1957).
41. J. W. Zijp, *Rec. Trav. chim.*, **4**, 313, (1957).
42. L. Carlson, *Clin. Chem. Acta*, **5**, 528 (1960).
43. G. Gardon, *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 1, 192, (1957).
44. E. Demole, *J. Chromatogr.*, **6**, 312, (1961).
45. E. A. Mistryukov, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 2071, (1961).
46. H. Seiler, T. Kaffenberger, *Helv. chim. acta*, **44**, 1282, (1961).
47. М. С. Цвет. Хлорофиллы в растительном и животном мире, Варшава, 1910.
48. Н. А. Фукс. Исследования в области хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 56.
49. М. Н. Запрометов. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 418.
50. F. J. Sherwood, *Biochem. J.*, **40**, 688, (1946).
51. W. Bulen, J. Varhera, R. Burell, *Anal. Chem.*, **24**, 187, (1952).
52. В. Л. Кретович, Т. В. Дроздова, И. С. Петрова. ДАН СССР, **80**, 409, (1951).
53. И. Р. Роминский, А. С. Сушкова, А. В. Ильин, *Укр. хим. ж.*, **24**, 2, 236, (1958).
54. R. Ruveux, J. Blatt, M. Dunn, *Soc. chim. France*, **3**, 369, (1957).
55. Англ. пат. 735517, 24/VIII 1955 г.
56. R. Dawson, *Biochim. Biophys. Acta*, **14**, 374, (1954).
57. O. Niss, U. Gloor, *Z. physiol. Chem.*, **310**, 260, (1958).
58. W. Kemula, *Roczn. Chem.*, **26**, 694, (1952).
59. G. Kowkobany, H. Cassidy, *Anal. Chem.*, **22**, 817, (1950).
60. L. Rockland, J. Blatt, M. Dunn, *Anal. Chem.*, **23**, 1142, (1951).
61. K. Slotta, *Nature*, **168**, 696, (1951).
62. R. Acher, M. Jutisz, C. Fromageot, *Biochim. Biophys. Acta*, **8**, 442, (1952).
63. R. Redfield, E. Barron, *Arch. Biochem. Biophys.*, **35**, 443, (1952).

64. R. Block, *Anal. Chem.*, **22**, 1327, (1950).
65. E. Farren, *Anal. Chem.*, **23**, 168, (1951).
66. A. Polson, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 575, (1948).
67. A. Agren, T. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 525, (1949).
68. M. Drake, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3803, (1950).
69. A. Taurog, I. Chaikoff, M. Tong, *J. Biol. Chem.*, **184**, 83, (1950).
70. P. Decker, W. Riffart, *Chem. Ztg.*, **74**, 261, (1950).
71. N. Nielsan, L. Ljungbahl, E. Sandengren, *Nature*, **164**, 1055, (1949).
72. H. Bentley, J. Whitehead, *Biochem. J.*, **46**, 341, (1950).
73. R. Block, *Arch. Biochem. Biophys.*, **31**, 266, (1951).
74. R. Block, *J. Dairy Sci.*, **34**, 1, (1951).
75. R. Boissonnas, *Helv. chim. acta*, **33**, 1966, 1972, 1975, (1950).
76. R. Decker, W. Riffart, *Chem. Ztg.*, **74**, 261, (1950).
77. K. Fink, R. Henderson, R. Fink, *Proc. Soc. Exptl. Biol. a. Med.*, **78**, 135, (1950).
78. R. Hannan, C. Lea, *Nature*, **168**, 744, (1951).
79. J. Miettinen, A. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 459, (1949).
80. M. Lederer, *Australian J. Sci.*, **12**, 178, (1949).
81. F. Brown, *Biochem. J.*, **47**, 598, (1950).
82. R. Reid, M. Lederer, *Biochem. J.*, **50**, 60, (1951).
83. E. Kennedy, H. Barker, *Anal. Chem.*, **23**, 1033, (1951).
84. J. Stark, A. Goodban, H. Owens, *Anal. Chem.*, **23**, 413, (1951).
85. M. Lederer, *Nature*, **162**, 776, (1948).
86. M. Lederer, *Australian J. Sci.*, **11**, 174, (1949).
87. F. Burstall, G. Davies, R. Linstead, R. Wells, *J. Chem. Soc.*, 516, (1950).
88. F. Pollard, J. Me Omie, J. Elbein, *J. Chem. Soc.*, 466, (1951).
89. F. Pollard, J. Me Omie, *Endeavour*, **10**, 213, (1951).
90. F. Cramer, *Paper chromatography*, London, 1954.
91. M. Jutisz, *Bull. Soc., Chim. France*, **19**, 152, (1952).
92. A. Patton, E. Foreman, *Science*, **109**, 339, (1949).
93. H. Grumpler, C. Dent, *Nature*, **16**, 4441, (1949).
94. E. M. Брумберг, *ДАН СССР*, **72**, 885, (1950).
95. А. М. Кузин, Г. Н. Саенко. *Труды Комиссии по аналитической химии*, т. VI(IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461.
96. R. Block, *Science*, **108**, 608, (1948).
97. H. Bull, J. Hahn, V. Baptist, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 550, (1948).
98. L. Rockland, J. Blatt, M. Dunn, *Anal. Chem.*, **23**, 1142, (1951).
99. R. Block, *Anal. Chem.*, **22**, 1327, (1950).
100. H. Berry, L. Cain, *Arch. Biochem.*, **24**, 179, (1949).
101. S. Hajo, *Med. a. Biol.*, **17**, 85, (1950).
102. A. Polson, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 575, (1948).
103. R. Fischer, D. Parsons, R. Holmes, *Nature*, **164**, 183, (1949).

104. R. Fisher, D. Parsons, G. Morrison, *Nature*, **161**, 764, (1948).
105. Т. С. Пасхина. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 389.
106. A. Woiwod, *Biochem. J.*, **326**, 433, (1955).
107. F. Bode, *Biochem. Zeitschr.*, **45**, 412, (1949).
108. L. Fowden, *Biochem. J.*, **48**, 327, (1951).
109. L. Ramsay, A. Patterson, *Ass. Offic. Agric. Chem.*, **28**, 644, (1945).
110. А. Е. Петров-Спиридонов. Изв. ТСХА, **2(15)**, 230, (1957).
111. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1965.
112. Z. Prochazka, *Chem. Listy*, **47**, 1637, (1953).
113. А. Г. Верещагин. Хроматография, ее теория и применение. Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 347.
114. М. Г. Тульчевский. Влияние глубины автолиза говяжьего мяса на его качественные показатели при консервировании методом сублимации. Канд. дисс., М., 1965.
115. G. Pastuska, *Z. anal. Chem.*, **179**, 427, (1961).
116. E. Stahl, U. Kaltenbach, *J. Chromatog.*, **5**, 458, (1961).
117. H. Seiler, *Helv. chim. Acta*, **43**, 1939, (1960).
118. H. Seiler, *Helv. chim. Acta*, **45**, 381, (1962).
-

Глава III

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Ионообменная хроматография за последние годы стала одним из важнейших методов препаративного разделения и аналитического исследования смесей различных неорганических и органических соединений. Она основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм в этом случае происходит вследствие неодинаковой способности к обмену различных ионов хроматографируемого раствора. В ионообменной хроматографии, так же как и в адсорбционной, можно применять фронтальный, вытеснительный, элюентный методы анализа.

При фронтальном методе анализа исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки и следят за появлением отдельных компонентов в вытекающем растворе. В этом методе полного разделения веществ на отдельные компоненты не достигается, поэтому фронтальный анализ не пригоден для препаративного разделения и количественного определения веществ.

При вытеснительном методе анализа для вытеснения применяют растворы веществ, ионы которых лучше сорбируются, чем ионы любого из компонентов хроматографируемой смеси, поэтому они вытесняют из сорбента ранее сорбированные ионы разделяемых веществ.

При построении выходной кривой по оси абсцисс откладывают объем фильтрата, выходящего из колонки в миллилитрах, а по оси ординат — количество вытесненных ионов, содержащихся в каждой порции фильтрата в миллиграмм-эквивалентах. Выходная кривая вытеснительной хроматографии имеет ряд пиков, соответствующих отдельным компонентам разделяемой смеси в поряд-

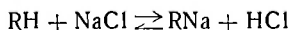
ке возрастающей сорбируемости ионов. Эта кривая заканчивается большим пиком, соответствующим концентрации иона вытесняющего вещества.

В элюентном методе вымывание проводят чистым растворителем.

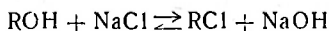
Во всех перечисленных видах ионообменной хроматографии имеет место многократное повторение процессов ионного обмена, что является отличительной чертой хроматографического процесса. В зависимости от того, происходит ли обменная сорбция положительно заряженных ионов (катионов) или отрицательно заряженных ионов (анионов), ионообменники соответственно делятся на *катиониты* и *аниониты*. Существуют иониты, обладающие амфотерными свойствами.

Типичные ионообменные реакции, протекающие на ионитах, приведены ниже:

а) катионообменный цикл



б) анионообменный цикл



(здесь R — радикал, образующий вместе с ионогенной группой элементарную ячейку ионита).

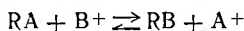
Качественная характеристика ионообмена зависит от природы ионита, хроматографируемого иона, растворителя, от условий опыта (температуры, среды и других факторов).

Равновесия, устанавливающиеся при ионообменных процессах, являются предметом многочисленных исследований в связи с тем, что изучение равновесного состояния системы ионит — раствор представляет большой практический и теоретический интерес.

Процессы ионного обмена рассматриваются в статике и динамике с учетом их кинетики [1—8].

Ионообменное равновесие достигается в результате одновременного действия сил различной природы. В первом приближении оно может быть описано законом действия масс.

Из уравнения реакции обмена на ионите двух одно-
валентных ионов A^+ и B^+



согласно закону действия масс, можно написать:

$$\frac{[RB][A^+]}{[RA][B^+]} = K_{A,B},$$

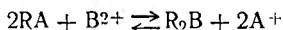
или

$$\frac{[RB]}{[RA]} = K_{A,B} \frac{[B^+]}{[A^+]},$$

$$\frac{[\bar{B}^+]}{[A^+]} = K_{A,B} \frac{[B^+]}{[A^+]}.$$

Здесь $K_{A,B}$ — константа ионного обмена; $[\bar{A}^+]$ и $[\bar{B}^+]$ — концентрации ионов A^+ и B^+ в твердой фазе; $[A^+]$ и $[B^+]$ — концентрации этих ионов в растворе.

Аналогично для реакции обмена двухвалентного иона на одновалентный по реакции



применение закона действия масс даст соотношение

$$\frac{[\bar{B}^{2+}]}{[A^+]^2} = K_{A,B} \frac{[B^{2+}]}{[A^+]^2}.$$

Константа ионного обмена позволяет количественно характеризовать сравнительную способность ионита к обмену. Возможны три случая ионного обмена. Так, при $K_{A,B} < 1$ ион, находящийся в растворе, имеет большее сродство к иониту, чем ион, первоначально соединенный с ионитом, обмен из раствора будет протекать достаточно полно.

При $K_{A,B} > 1$ ион раствора имеет меньшее сродство к иониту, чем ион, входящий в состав обменника, обмен будет незначительным.

С учетом активностей участвующих в обмене ионов для константы ионного обмена можно написать выражение

$$K_a = \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} \cdot \frac{a_A}{a_B},$$

где \bar{a} — активность сорбированных ионов в ионите; a — активность ионов в растворе.

Если в это уравнение вместо \bar{a} и a подставить величины, которые могут быть измерены практически, т. е. для твердой фазы молярные доли (x) и для раствора концентрации (c), и ввести соответственно коэффициенты активности ($\bar{\gamma}_A$ и $\bar{\gamma}_B$), то получим:

$$\bar{K}_a = \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_A} \cdot \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \cdot \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}.$$

Коэффициенты активности γ для разбавленных растворов приводятся в справочниках. В сильно разбавленных растворах ими можно пренебречь.

Если константу обмена записать в виде уравнения

$$\bar{K}_{A,B} = \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_A} \cdot \frac{c_A}{c_B}$$

и подставить ее значение в предыдущее уравнение, то получим:

$$K_a = K_{A,B} \frac{\bar{\gamma}_B \bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_A \gamma_B}.$$

Предложено несколько как эмпирических, так и теоретически обоснованных уравнений для описания процесса обмена. Принято, что наиболее точно статика ионного обмена описывается уравнением Б. П. Никольского [1]

$$\frac{\bar{a}_1^{1/z_1}}{\bar{a}_2^{1/z_2}} = K_{1,2} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}$$

где z_1 и z_2 — заряды обменивающихся ионов; $K_{1,2}$ — константа ионного обмена.

Уравнение справедливо для тех случаев, когда:

1) при замене одного иона на другой объем ионита не меняется;

2) нет химического взаимодействия между ионами и каркасом ионита и между отдельными ионами в ионите (коэффициенты активности сорбированных ионов равны единице);

3) нет молекулярной сорбции, а также сорбции ионов противоположного заряда;

4) микроструктура ионита такова, что нет препятствий для проникновения разделяемых ионов внутрь частицы ионита (разделяемые ионы малы по сравнению с величиной микропор).

Практический интерес представляет метод определения константы обмена по данным, полученным при хроматографировании растворов в динамических условиях [2, 3, 5]. Связь между объемом раствора, найденным опытным путем, который должен быть пропущен через колонку ионита до появления максимальной концентрации на выходной кривой, и константой обмена выражается уравнением

$$K = \frac{V_{\max} [H^+]^2}{q^2 V}$$

где V_{\max} — объем промывающего раствора, соответствующий максимуму на выходной кривой, мл; $[H^+]$ — концентрация ионов H^+ в промывающем растворе кислоты, мг-экв/мл; z — заряд вытесняемого иона; q — количество сорбированного иона, мг-экв/мл; V — объем набухшей навески ионита, взятой для опыта, мл.

Многочисленные работы по статике обмена индивидуальных ионов свидетельствуют о том, что даже в этой, сравнительно простой области исследования окончательно не решены вопросы о количественных закономерностях, которым подчиняется ионный обмен.

Вопросами кинетики сорбции, а также ионного обмена занимались многие исследователи [9—12]. Кинетика сорбции исследует скорость сорбционного процесса. Кинетические исследования позволяют судить о структуре сорбентов, о доступности их активных мест для сорбирующихся веществ.

Поскольку иониты существенно отличаются друг от друга по своим свойствам, то и ионообменные процессы на каждом из них совершаются с различной скоростью.

Можно представить себе, что у поверхности каждого зерна сорбента имеется некоторый тонкий слой, обедненный ионами сорбирующегося вещества, так что, попав в этот слой, ионы будут сорбироваться практически мгновенно. Концентрация ионов в этом слое пополняется за счет диффузии в него ионов извне. В связи с тем, что ионный обмен практически протекает быстро, стадией, определяющей скорость обмена в реальных системах, являет-

ся взаимодиффузия ионов внутри ионита (гелевая кинетика) или через «пленку» раствора, имеющуюся вокруг зерна ионита и не удаляющуюся при протекании раствора (пленочная кинетика) [11]. Пленочной кинетике способствует высокая концентрация фиксированных ионов, малые размеры зерен, малая концентрация раствора и небольшая скорость протекания раствора при хроматографировании. Таким образом, скорость сорбции определяется скоростью диффузии через прилегающий обедненный пленочный слой ионов.

Обмен ионов между ионитом и раствором происходит путем проникновения ионов из раствора в зерна сорбентов, при этом идет и обратный процесс — диффузия подвижных ионов из зерен в раствор. Если скорость диффузии в глубь зерна и обратно одинакова, то процесс ионообмена, происходящий в единице объема, может быть описан уравнением диффузии для шарообразной частицы [13, 14]

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 \tau}{r^2}\right),$$

где $F = \frac{q_{\tau}}{q_{\infty}}$ — отношение количества продиффундировавшего вещества через n слоев в шарообразной частице за время τ к равновесному количеству поглощенного вещества; \bar{D} — коэффициент диффузии в ионите, $\text{см}^2/\text{сек}$; τ — время, сек ; r — радиус частицы, см .

С помощью этого уравнения можно рассчитать коэффициент диффузии для разной продолжительности контакта ионита с раствором. Если \bar{D} — величина постоянная, можно утверждать, что скорость поглощения ионов из раствора определяется скоростью их диффузии в глубь зерна и обратно.

Одной из задач теории динамики сорбции и хроматографии является вывод уравнения выходной кривой, т. е. определение зависимости концентрации вещества на выходе из колонки от количества вещества, прошедшего через колонку.

Уравнение выходной кривой обычно получают путем совместного решения уравнения материального баланса колонки с уравнением кинетики сорбции или ионного обмена при начальных и граничных условиях [3]. Однако

такая система сложна вследствие сложности уравнения кинетики. Уравнение выходной кривой для начальной стадии динамики (стадии формирования фронта) легко может быть получено решением дифференциальных уравнений или применением метода послойного расчета.

Первый способ предлагает решение уравнений материального баланса колонки совместно с уравнением кинетики сорбции или ионного обмена; второй отличается от первого тем, что для расчета выходных кривых методом конечных разностей используют не уравнения кинетики, а уравнение изотермы ионного обмена [15].

Из советских ученых послойный метод первыми применили Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон для расчета ионообменной равновесной хроматограммы [16].

Этот метод обобщен и использован для расчета молекулярной и ионообменной хроматографии В. В. Рачинским [3], давшим теоретическое описание динамики обменной сорбции однозарядных ионов при стационарном режиме и указавшим на возможность использования этого метода для решения задач динамики обменной сорбции с разной зарядностью ионов [17—19].

Развитию математического аппарата послойного метода и решению вопроса оценки ширины элементарного слоя при использовании послойного метода в расчетах динамических распределений веществ в сорбционных колонках посвящены работы Н. Н. Туницкого [20], В. В. Рачинского [3], В. П. Мелешко [21].

Теория динамики неравновесной молекулярной сорбции газов и паров дана в работах А. А. Жуховицкого [22]. В последние годы наибольшее число теоретических исследований посвящено разработке теории ионообменной хроматографии [3, 4—7, 10, 22, 28—33, 34—39]. Представляет большой интерес совмещение хроматографического метода на ионитах с электрофорезом [23].

СОРБЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Вещества, применяемые в качестве ионообменных сорбентов, подразделяются на два основных класса: неорганические и органические сорбенты, которые могут быть естественного и искусственного происхождения.

Ионообменные сорбенты должны отвечать следующим требованиям:

1) обладать максимально возможной поглотительной способностью;

2) обладать избирательной сорбцией по отношению к веществам разделяемой смеси;

3) быть однородными, иметь степень дисперсности, достаточную для обеспечения необходимой скорости сорбции и равномерного прохождения раствора через колонку с требуемой скоростью;

4) иметь ограниченную набухаемость *, не растворяться в хроматографируемом растворе и той среде, в которой они используются, обладать механической прочностью;

5) производство сорбентов должно быть экономически выгодным и основываться на применении отечественного сырья.

Минеральные иониты. Природные минеральные иониты представляют собой чаще всего кристаллические силикаты, жесткая решетка которых несет избыточный заряд. Наиболее важным представителем этой группы являются цеолиты, способные к обмену катионов. К ним относятся такие минералы, как *анальцин* $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *шабазит* $\text{Ca}, \text{Na}_2[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *гармотом* $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Цеолиты обладают правильной пространственной сетчатой структурой со сравнительно большими расстояниями между узлами решетки. По сравнению с другими ионитами они имеют жесткую структуру (размер пор примерно от 3 до 7 Å). Вследствие этого цеолиты сравнительно слабо набухают и подвижность противоионов в их порах очень мала. Большие катионы, например ионы четвертичного аммониевого основания, крупные нейтральные молекулы из-за своих размеров не могут проникать в ионит [40]. Кроме того, у многих цеолитов ограничена способность поглощать ряд крупных неорганических ионов [41].

Алюмосиликаты имеют рыхлую слоистую структуру; способность к набуханию у ионитов со слоистой структурой больше (межплоскостные расстояния около 20 Å), а их твердость соответственно меньше, чем у цеолитов.

* Набухаемость выражается в миллиграммах или миллимолях вещества, поглощаемого единицей объема поглотителя, или для ионообменных сорбентов числом *мг-экв* поглощенных ионов на 1 г сухого или 1 мл объема набухшего ионита.

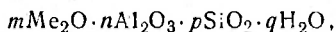
К ним относятся глинистые минералы: монтмориллонит и бейделлит.

Алюмосиликаты в большинстве случаев являются катионообменивающими ионитами, но они могут действовать и как аниониты, обменивая гидроксильные ионы на хлоридные, сульфатные и фосфатные ионы. Однако единственными минеральными анионитами, применяющимися в технике, являются апатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксилапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$.

Все неорганические катиониты, в том числе и синтетические, разлагаются кислотами, щелочами и поэтому могут применяться только в нейтральных растворах.

К синтетическим неорганическим катионитам относятся *цеолиты* с безукоризненно правильной кристаллической структурой [42]. Они применяются в качестве молекулярных сит.

Практический интерес имеет гелеобразный *пермутит* * [43]



здесь Me — одновалентный металл.

Обменная емкость пермутита составляет 2—3 мг-экв/г. Вследствие сравнительно большой емкости поглощения пермутиты широко применяют для обессоливания воды, очистки растворов от примесей, разделения смеси веществ, извлечения ионов из отходов производства.

Для качественного определения ионов широко применяют алюминатную окись алюминия.

Высокая избирательная способность окиси алюминия дает возможность получать четко разделенные зоны окрашенных ионов и молекул при сорбции их из растворов, что очень важно для аналитической хроматографии. Окись алюминия обладает свойствами как катионита, так и анионита, в зависимости от способа приготовления. Химически чистая окись алюминия практически не обладает способностью к ионному обмену. Для использования окиси алюминия в качестве ионита ее активируют, в резуль-

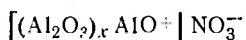
* «Пермутит» — это товарное название продукции, выпускаемой фирмой «Пермутит». В настоящее время собирательным названием «пермутит» стали называть все искусственные неорганические катиониты на силикатной основе. Они представляют собой искусственные гидратированные алюмосиликаты.

тате чего окись алюминия приобретает ионообменные свойства.

Разработан способ получения окиси алюминия осаждением ее из раствора алюмината натрия [44]. Приготовленный этим способом препарат называется алюминатной окисью алюминия, составу которой соответствует следующая формула:



Для хроматографирования анионов окись алюминия переводят в анионит обработкой ее 2 н. раствором HNO_3 . Полученному аниониту соответствует формула

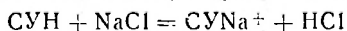
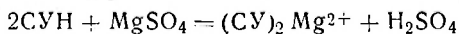


Обменная емкость окиси алюминия составляет 0,1—0,2 мг-экв обмениваемых ионов на 1 г сухого ионита.

В настоящее время получены катиониты осаждением солей циркония (IV) из раствора хлорокиси циркония фосфатом натрия [45] или вольфраматом натрия и титанильные полимеры. Эти катиониты обладают удовлетворительными свойствами, в частности высокой обменной емкостью. Катиониты на цирконовой основе имеют структуру геля. Известен ряд работ, посвященных ионообменным свойствам соединений циркония [45—47], изучению возможностей разделения с помощью этих сорбентов щелочных и щелочноземельных металлов [48].

Большое значение в качестве сорбента имеет сульфуголь. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катиониты сульфированием их дымящей серной кислотой при повышенной температуре. В органическое вещество каменного угля при кислотной обработке вводятся группы, выполняющие роль фиксированных ионов: сульфогруппы с подвижным ионом водорода, а также карбоксильные группы, получающиеся в результате окисления.

Обменные реакции на сульфоугле (СУ) можно выразить следующими уравнениями:



Сульфоуголь широко используется для умягчения воды.

Кроме указанных сорбентов можно использовать следующие вещества: карбонат кальция, окись магния, окись

алюминия, кератины и др. Однако указанные сорбенты широкого применения не имеют.

Для ионообменного хроматографирования можно использовать также бумагу. Бумагу для хроматографии готовят путем пропитывания фильтровальной бумаги различными химическими реагентами, обладающими ионогенными группами [49]. Такая бумага может быть с успехом использована для разделения веществ.

Представляет практический интерес фосфорилированный хлопок, который можно изготовить в виде ленты [50].

Высокомолекулярные ионообменные вещества.

Синтетические ионообменные смолы представляют собой искусственно полученные органические высокомолекулярные соединения, ограниченно набухающие в водных растворах электролитов, а также в полярных растворителях и обладающие ионообменными свойствами.

Частица ионообменной смолы представляет собой агрегат больших молекул полимерного вещества, каждой из которых приданы основные или кислотные свойства. Поэтому можно рассматривать их как твердые высокополимерные кислоты и основания.

Ионитные смолы получают путем полимеризации или конденсации мономеров, причем в процессе синтеза или путем обработки готового полимера им придают ионообменные свойства. С частицей смолы связаны либо положительные, либо отрицательные ионы, способные к обмену, например водородные или гидроксильные ионы (рис. 40).

В первом случае каждую молекулу смолы можно рассматривать как анион очень больших размеров, неподвижный, нерастворимый, связанный с ионами водорода или металла, способными вступать в обменные реакции. Ионы водорода (металла) могут находиться не только на поверхности зерна, но и входить во всю его объемную структуру. При набухании зерна ионообменной смолы во-

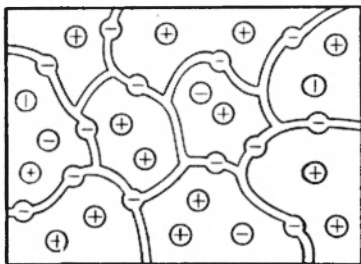


Рис. 40. Схематическое изображение структуры синтетической ионообменной смолы

да может проникать в структуру зерна, ионизируя ионогенные группы смолы, закрепленные на каркасе ее, например SO_3H^+ .

Аналогичные рассуждения относятся и к анионообменным смолам, содержащим в своем составе гидроксильную группу или кислотный остаток. Поэтому с электрохимической точки зрения всякий ионит представляет собой сложный поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, связанный ионной связью с подвижными ионами противоположного знака.

В отличие от пористых сорбентов (уголь, силикагель) частица ионообменной смолы не обладает жесткими порами. Вода, проникая в зерно смолы, «раздвигает» молекулы полимера, вызывая набухание ионообменной смолы.

В настоящее время синтезированы иониты, обладающие кислотными, основными, электронообменными и комплексообразующими свойствами. Кроме того, синтезированы иониты, которые обладают одновременно либо ионообменными и окислительно-восстановительными, либо ионообменными и комплексообразующими свойствами [6, 11, 51, 52].

От степени диссоциации ионогенных групп зависит, насколько сильно выражены основные или кислотные свойства ионита. В соответствии с этим различают следующие группы ионитов:

1. Сильнокислотные катиониты (КУ-1, КУ-2, СДВ и др.), содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы (сульфокислотные, фосфорнокислотные и др.). Эти катиониты способны к обмену в кислой, нейтральной, щелочной средах.

2. Слабокислотные катиониты (КБ-4, КБ-2 и др.), содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (карбоксильные, фенольные).

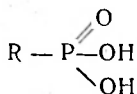
3. Высокоосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые или пиридиниевые группировки, способные к обмену ионов в кислой, щелочной и нейтральной средах. К ним относятся аниониты АВ-17, АВ-18, АВ-19 и др.

4. Низкоосновные аниониты, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы, а также пиридиновые основания. Обмен ионов на анионитах происходит при $\text{pH} \leq 7$ (АН-23, АН-2Ф и др.).

Иониты, содержащие только одинаковые ионогенные группы, называются *монофункциональными* (КУ-2, АВ-17 и др.), а имеющие одновременно несколько различных групп, например группы ОН и SO₃H, — *полифункциональными* (КУ-1, ЭДЭ-10П и др.).

Иониты, содержащие группы, способные диссоциировать по кислотному и основному типу в зависимости от рН среды, являются амфотерными и называются *амфолитами*.

В некоторых случаях ионообменные высокомолекулярные кислоты могут быть одновременно отнесены к сильнодиссоциирующим и слабодиссоциирующим электролитам, например иониты, содержащие монозамещенную фосфорную кислоту



По величине первой константы диссоциации фосфорной кислоты катионит можно отнести к сильнокислотному, а по величине второй — к слабокислотному типу.

Кроме приведенной классификации, известна также рациональная классификация ионитов, данная Б. П. Никольским [1, 26, 27], включающая всевозможные типы ионитов.

Свойства ионитов в основном зависят от количества межцепных связей макромолекулы каркаса, прочности связи фиксированных поливалентных ионов (активных групп) на каркасе ионита, от степени диссоциации активных групп. Механическая прочность и химическая устойчивость ионитов определяются как стойкостью самого макромолекулярного каркаса, так и прочностью связей активных групп с ним. Химическая стойкость ионита зависит также от количества поперечных связей между линейными цепями полимеров.

Синтез ионообменных смол производят методом поликонденсации и полимеризации [6, 32, 33, 51, 52]. Наиболее удобными в работе оказались иониты, полученные на основе сополимеризации стирола и дивинилбензола. От количества дивинилбензола зависит степень набухаемости. Обычно содержание сшивающего агента — дивинилбензола (ДВБ) — должно составлять 8—10%. Иониты имеют различное зернение. При практическом использовании

иониты очищают от посторонних примесей, обрабатывая их растворами кислот и щелочей (см. стр. 209).

Из основных химических свойств ионитов важнейшее практическое значение имеют ионообменная способность и химическая стойкость.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Р а б о т а 1. Определение обменной способности ионитов

Цель работы: дать основную характеристику ионообменной смолы — ее обменной способности по отношению к обменивающимся ионам.

Ионообменные свойства сорбентов определяются не только числом ионогенных групп, но и степенью их ионизации при данном рН среды, а также природой и концентрацией иона, находящегося в растворе. Поэтому для сравнения обменной способности различных ионитов необходимо строго соблюдать постоянство условий испытаний.

Обменная емкость сорбента условно характеризуется количеством миллиграмм-эквивалентов поглощенных ионов на 1 г сухого ионита или 1 см³ набухшего ионита.

Полная обменная емкость ионита ($E_{\text{полн}}$) определяется количеством активных ионогенных групп, входящих в состав ионита, и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионообмену активных групп ионита.

Рабочая обменная емкость (E_p) определяется до проскока насыщающего иона в динамических условиях. Определяя обменную емкость в мг-экв/г по сильнодиссоциирующим группам и зная полную обменную емкость данного ионита по щелочи или кислоте, можно по разности определить обменную емкость по другим группам.

Обменную емкость выражают числом миллиграмм-эквивалентов израсходованной щелочи на 1 г сухой смолы.

Обменная емкость по отдельным однотипным группам, соответствующая предельному насыщению обмениваемыми ионами активных групп одного типа (при наличии в ионите групп и других типов), также является постоянной величиной.

Для определения обменной емкости ионитов существует два основных метода: статический и динамический. Емкость, определенная в статических условиях, может, в зависимости от типа ионита, в известной степени отличаться от величины, полученной в динамических условиях сорбции. Определение обменной емкости в статических условиях дает возможность характеризовать ионообменные группы, их число и скорость установления сорбционного равновесия.

Для определения обменной емкости применяют иониты в водородной и гидроксильной формах. Наиболее полную качественную характеристику ионогенных групп, присутствующих в ионите, дает метод потенциометрического титрования.

Существует несколько методов определения обменной способности ионитов. Выбор метода зависит от природы ионита, условий опыта (рН, состав раствора).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ИОНИТА МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ

Навеску 1—0,5 г набухшего сильнокислотного катионита в Н-форме помещают в стакан, заливают 50 мл 2н. NaCl, включают мешалку и перемешивают раствор со смолы в течение 1 ч. Затем вытесненные водородные ионы оттитровывают постепенно 0,1 н. NaOH. Измерение рН раствора проводят с помощью стеклянного электрода, находящегося в том же стакане.

Определение емкости ионита в OH-форме проводят титрованием кислотой. Количество щелочи или кислоты, пошедшее на титрование и отнесенное к массе ионита, характеризует полную обменную способность ионита.

2. УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

Определение обменной емкости сильнокислотных ионитов

Определение по 0,1 н. раствору хлорида кальция (равновесная обменная емкость). В плоскодонную колбу емкостью 300—500 мл помещают навеску катионита в Н-форме в количестве, приблизительно соответствующем

1 г сухого продукта, взвешенную с точностью до 0,001 г. Навеску заливают 100 мл нейтрального 0,1 н. раствора CaCl_2 . Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на 12 ч, периодически встряхивая 1—2 раза в час.

По истечении указанного срока содержимое фильтруют через беззольный фильтр, предварительно смоченный испытуемым раствором. Первую порцию фильтрата (около 5 мл) отбрасывают, фильтрат собирают в сухую колбочку или стакан.

Отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором NaOH , добавив две капли индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят по формуле

$$E_{\text{полн}} = \frac{4aKN100}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

где a — количество 0,1 н. NaOH , пошедшее на титрование, мл; g — навеска воздушно-сухого вещества, г; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; N — теоретическая нормальность раствора NaOH ; W — влажность ионита, %.

Определение по 0,1 н. раствору NaOH (полная обменная емкость). Определение проводят так же, как и в предыдущей работе.

В колбу с навеской катионита заливают 200 мл 0,1 н. NaOH . Через 12 ч фильтруют, 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором HCl с двумя каплями индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят по формуле

$$E_{\text{полн}} = \frac{(200K_1N_1 - 8aK_2N_2) 100}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

где a — количество 0,1 н. раствора HCl , пошедшее на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; K_2 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g — навеска смолы, г; W — влажность ионита, %.

Определение обменной емкости слабокислотных катионитов

Определение по 0,1 н. раствору CH_3COONa . Берут катионит в H -форме в количестве, соответствующем приблизительно 0,1 г сухого ионита.

Методика определения такая же, как описанная выше. Навеску ионита заливают 200 мл 0,1 н. раствора CH_3COONa . После 24 ч настаивания 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором NaOH с двумя каплями индикатора фенолфталеина.

Расчет обменной емкости проводят по формуле

$$E = \frac{8aKN100}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

где a — количество 0,1 н. раствора NaOH , пошедшее на титрование, мл; g — навеска воздушно-сухого вещества, г; W — влажность ионита, %; N — теоретическая нормальность раствора NaOH ; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH .

Аналогично проводят определение обменной емкости катионита по 0,1 н. раствору NaOH , только катионит берут в количестве, соответствующем приблизительно 1 г сухого ионита.

Определение обменной емкости высокоосновных анионитов

Определение по 0,1 н. раствору NaCl . Берут навеску анионита в ОН-форме в количестве, соответствующем приблизительно 1 г сухого ионита.

Навеску анионита заливают 100 мл 0,1 н. раствора NaCl .

После 24 ч настаивания титруют 25 мл фильтрата 0,1 н. раствором HCl с двумя каплями индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят по формуле

$$E = \frac{4aKN100}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

где a — количество 0,1 н. раствора HCl , пошедшее на титрование, мл; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g — навеска воздушно-сухого вещества, г; W — влажность ионита, %; N — теоретическая нормальность HCl .

Определение по 0,1 н. раствору H_2SO_4 . Навеску анионита в ОН-форме в количестве, соответствующем 1,0 г сухого продукта, заливают 200 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 . После 24 ч отстаивания титруют 25 мл фильтрата 0,1 н.

раствором NaOH с двумя каплями индикатора метилового красного. Расчет обменной емкости проводят по формуле

$$E_{\text{полн}} = \frac{(200K_1N_1 - 8aK_2N_2) 100}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г},$$

где a — количество 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; K_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Определение обменной емкости низкоосновных анионитов проводится по 0,1 н. раствору H_2SO_4 по методике, описанной для высокоосновных анионитов.

Определение влажности ионитов

В бюкс с притертой крышкой помещают навеску 3—4 г катионита, взвешенную с точностью до 0,002 г. Катионит высушивают до постоянного веса при 105°C . Перед взвешиванием бюкс с катионитом охлаждают в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция или фосфорным ангидридом в течение 55—60 мин.

Расчет влажности ионита проводят по формуле

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} 100,$$

где g_1 — вес пробы ионита до сушки, г; g_2 — вес пробы ионита после сушки до постоянного веса, г; W — влажность ионита, %.

Определение влажности низкоосновных анионитов выполняется по той же методике. Аниониты высушивают при 75 — 80°C .

При определении влажности высокоосновных анионитов высушивание проводят в вакуум-эксикаторах при комнатной температуре в присутствии фосфорного ангидрида.

Работа 2. Получение кривых титрования высокомолекулярных кислот и оснований с помощью потенциометрического метода

Цель работы: получить кривые титрования высокомолекулярных кислот и оснований аналогично кривым тит-

рования соответствующих растворимых мономерных кислот и оснований.

Кривые титрования, полученные с помощью потенциометрического метода, позволяют дать основную химическую характеристику ионита: наличие активных групп и степень их диссоциации в зависимости от pH среды, полную обменную емкость ионита, определяемую суммой всех активных групп, входящих в состав ионита и вступающих в реакцию, обменную емкость по отдельным активным группам, обменную емкость ионитов при постоянном значении pH среды, а также позволяет определить, к какому типу относится исследуемый ионит — кислотному или основному. Кривые титрования получают при постоянной концентрации соли, так как обменная способность ионита зависит от pH среды и концентрации обменивающегося иона в растворе.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1-й вариант. В 10 конических колб емкостью 200 мл с притертыми пробками вносят по 1,0 г (в расчете на сухой продукт) воздушно-сухого ионита в Н- или ОН-форме с размерами частиц 0,25—0,50 мм.

В колбы наливают 0,25 н. растворы HCl и NaCl в соответствии с таблицей.

Берут еще 10 колб и заполняют их теми же растворами, но без смолы. Затем в каждую из колб наливают раствор хлорида натрия с таким расчетом, чтобы довести суммарный объем в каждой колбе до 100 мл (см. таблицу).

Растворы с навесками оставляют настаиваться в случае сильнокислотных катионитов и высокоосновных

Таблица 10

№ колбы	0,25 н. NaCl, мл	0,25 н. HCl, мл	0,25 н. NaOH, мл
1	100	0	—
2	90	10	—
3	80	20	—
4	70	30	—
5	60	40	—
6	50	50	—
7	40	60	—
8	30	70	—
9	20	80	—
10	0	100	—
11	100	0	0
12	90	—	10
13	80	—	20
14	70	—	30
15	60	—	40
16	50	—	50
17	40	—	60
18	30	—	70
19	20	—	80
20	0	—	100

анионитов на 24 ч, а в случае слабокислотных катионитов и низкоосновных анионитов — на 7 суток. После необходимого времени контакта в каждой колбе в присутствии ионита измеряют рН раствора стеклянным электродом. По полученным данным строят кривые титрования: по оси ординат наносят значения рН, а по оси абсцисс — количество добавленной щелочи (кислоты) в мг-экв/л.

2-й вариант. В 10 колб с притертыми пробками емкостью 200 мл помещают по 1 г высокоосновного ионита (из расчета на сухой продукт). Затем в одну из колб вливают 100 мл дистиллированной воды, а в остальные — по 100 мл раствора щелочи (для Н-катионитов) или кислоты (для ОН-анионитов) различной концентрации (25, 50, 75 и т. д. до 250 мг-экв/л). Через 24 ч определяют в присутствии ионита рН раствора и строят кривую титрования.

Кривая титрования дает картину поведения ионита при поглощении кислоты или щелочи в отсутствие раствора нейтральной соли в условиях, приближенных к условиям работы ионита в ионообменных колонках.

Для сильнокислотных и высокоосновных ионитов кривая идет почти параллельно оси абсцисс, т. е. величина рН постоянна, при насыщении смолы не наблюдается резкого спада кривой. Иониты, содержащие слабокислотные или низкоосновные группы, характеризуются плавным спадом кривой титрования.

Работа 3. Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях

Цель работы: получить динамическую характеристику поглотительной способности ионита.

Динамические характеристики поглотительной способности дают представление относительно числа ионогенных групп сорбента, принимающих участие в реакции ионного обмена в конкретных условиях сорбции.

Сущность динамического метода заключается в том, что через уплотненный слой сорбента, находящегося в колонке, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и сорбентом. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный

слой, т. е. в верхней ее части наступает полное насыщение сорбента, затем фронт адсорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, наступает «проскок» насыщающего иона в фильтрат.

С момента формирования насыщенного слоя сорбция происходит при режиме параллельного переноса фронта сорбции. Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к тому, что по всей толще сорбента достигается полное насыщение, т. е. наступает равновесие. С этого времени концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора.

Сущность динамического метода не меняется от вида вытесняющего иона. Важно, чтобы этот ион не присутствовал ранее в сорбенте, обладал большей энергией поглощения по сравнению с вытесняемыми ионами и определялся аналитически.

Исследования, проведенные в динамических условиях, характеризуют свойства смол в колонках и наиболее полно отражают картину ионообменного процесса на практике.

Метод определения обменной емкости ионитов в динамических условиях дает возможность определить следующие величины:

- 1) полную обменную емкость ионита $E_{\text{полн}}$, выраженную в мг-экв/л и мг-экв/г;
- 2) рабочую обменную емкость до проскока или до любого остаточного соледержания (E_p);
- 3) позволяет судить об относительной скорости ионообмена.

Исходя из условий, целесообразно применять для большинства ионообменных сорбентов (пермутитов, окиси алюминия, синтетических ионитов) в качестве насыщающего иона ион Cu^{2+} (при определении катионной емкости поглощения) и ион Cl^- (при определении анионной емкости поглощения), так как они легко определяются аналитически. Однако для сульфокатионитов, применяющихся для умягчения воды, очень часто определение обменной емкости проводят с применением в качестве насыщающего иона Ca^{2+} (обычно CaCl_2).

Рабочая обменная емкость (E_p) определяется до проскока в фильтрат извлекаемых из раствора ионов кальция. Она зависит от различных факторов: диаметра колонки, высоты слоя, скорости фильтрования.

Исследованиями показана возможность осуществления расчета фильтров большой высоты или диаметра на основании испытаний лабораторных фильтров малых размеров.

Емкость в динамических условиях характеризуют двумя показателями: емкостью сорбента до появления первой порции насыщающего иона в фильтрате, т. е. до проскока (E_p) и емкостью сорбента до полного прекращения извлечения поглощенного иона из раствора (E).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение обменной способности по раствору соли меди (E). Навеску 4—6 г (взвешенную с точностью до 0,002 г) сильнокислотного катионита (КУ-1) в водородной форме с диаметром зерен 0,5—1,0 мм помещают в стакан и заливают водой для набухания на 24 ч. Набухший ионит переносят вместе с водой в ионообменную колонку (с внутренним диаметром 15 мм), с впаянным стеклянным дном с отверстиями диаметром около 0,2 мм. Залитый водой катионит встряхивают, чтобы удалить пузырьки воздуха.

В бутыл, присоединенную к верхней части ионообменной колонки, заливают раствор сульфата меди CuSO_4 0,05 н. концентрации.

Для пермутита целесообразно брать растворы нитрата меди, имеющие титр около 0,003—0,005 г/мл. Для окиси алюминия рекомендуется использовать растворы нитрата меди с $T=0,0005—0,001$ г/мл. Для сульфокатионита (КУ-2, КУ-1) рекомендуется использовать 0,05 н. раствор сульфата меди.

При пропускании раствора через слой сорбента скорость фильтрации регулируют таким образом, чтобы она была равна 200 мл/ч (для регулирования скорости фильтрации на нижний конец колонки надевают резиновую трубку с винтовым зажимом и стеклянным кончиком).

При проведении опыта необходимо следить, чтобы уровень раствора в колонке поддерживался постоянным.

Рекомендуется опыт проводить под естественным гидростатическим давлением. В том случае, когда естественного давления недостаточно, следует применять или разрежение, создаваемое водоструйным насосом в приемнике, или производить подачу раствора под давлением.

Фильтрат собирают отдельными порциями в мерные колбы по 25 мл и в каждой иодометрически определяют количественное содержание иона Cu^{2+} . Для этого из мерной колбы аликвотную часть раствора количественно переносят в коническую колбу для титрования, добавляя 4 мл 2 н. серной кислоты, 2 г KI (или 10 мл 20%-ного раствора иодида калия) и титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до желтой окраски раствора, затем добавляют 2—3 мл крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания.

Малые количества Cu^{2+} в фильтрате рекомендуется титровать при помощи микробюретки на 2 мл.

Фильтрацию раствора через сорбент прекращают тогда, когда содержание насыщающего иона в фильтрате становится равным его содержанию в исходном растворе.

По разности титров исходного раствора и фильтратов определяют количество мг-экв иона Cu^{2+} , поглощенное сорбентом из каждой порции. Суммируя эти количества по всем порциям и деля полученную величину на навеску сорбента, можно получить значение величины обменной емкости по иону Cu^{2+} в расчете на абсолютно сухой сорбент, т. е. определить полное количество поглощенной катионитом меди (E).

По данным опыта строят выходную кривую, откладывая по оси абсцисс объем фильтрата в мл от начала опыта (или номер фильтрата), а по оси ординат — количество мг-экв Cu^{2+} , содержащееся в каждой порции фильтрата.

Следует отметить, что для сорбентов играет роль величина зерна, так как установление равновесия внутри крупных зерен идет медленно, изменение концентрации фильтрата уловить при этом трудно и емкость поглощения оказывается уменьшенной. Поэтому сорбенты следует предварительно измельчать и брать фракцию с величиной зерна 0,25 мм.

Для повседневных лабораторных испытаний ионообменных смол можно ограничиться определением только рабочей обменной емкости E_p . Определение рабочей обменной емкости ведется следующим образом.

Всю подготовку ионита проводят в соответствии с методикой определения обменной емкости, описанной на стр. 154. Пробы фильтрата собирают в мерные цилиндры на 25 мл. Чтобы определить момент проскока ионов меди,

периодически отбирают несколько капель фильтрата на часовое стекло и проверяют присутствие Cu^{2+} реакцией с 2—3 кристалликами гексацианоферрата (II) калия.

При обнаружении следов меди в фильтрате пропускающие раствора прекращают, катионит несколько раз промывают водой, после чего регенерируют 2 н. раствором HCl . Контроль полноты регенерации проводят путем обнаружения в фильтрате следов меди при помощи гексацианоферрата (II) калия.

Определение обменной емкости по хлориду кальция. Для определения полной и рабочей обменной емкости сильнокислотных катионитов берут 20 мл набухшего катионита в Н-форме. Одновременно определяют влажность ионита.

Ионит загружают в ионообменную колонку диаметром 15 мм и высотой 25 см и через колонку пропускают 0,01 н. нейтральный раствор CaCl_2 с удельной нагрузкой* 10 л/л·ч. Фильтрат собирают порциями по 25 мл и определяют в нем содержание кальция трилометрическим методом и содержание иона водорода титрованием 0,01 н. раствором NaOH с индикатором метиловым красным.

Раствор пропускают до выравнивания концентрации иона Ca^{2+} в поступающем растворе и фильтрате.

Величины обменной емкости (E) и рабочей обменной емкости (E_p) рассчитывают по формулам:

$$E_p = \frac{\sum VK_1 V_{100}}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

$$E = \frac{(\sum V + \sum V_n) K_1 N_{100}}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г,}$$

где V — объем 0,01 н. раствора NaOH , пошедший на титрование каждой отобранной порции фильтрата (суммируются порции фильтрата до проскока), мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,01 н. щелочи; V_n — объем 0,01 н. раствора NaOH , пошедший на титрование каждой из отработанных порций фильтрата, полученного после проскока Ca^{2+} и до насыщения смолы, мл; g — навеска воздушно-сухого ионита, г; W — влажность ионита, %.

* Удельной нагрузкой называется объем раствора, пропущенный через 1 л набухшего ионита за 1 ч.

На основании полученных данных строят выходную кривую, для чего по оси абсцисс откладывают количество пропущенного раствора CaCl_2 в мл, а по оси ординат — концентрацию кислоты в фильтрате в мг-экв/л, или концентрацию поглощенного иона кальция.

Определение полной обменной емкости по раствору KCl. Берут 20 мл набухшей отмытой смолы КУ-2, вносят в колонку ($d=1,5$ мм, $h=25$ см). Через колонку пропускают 0,1 н. раствор хлорида калия до тех пор, пока в отобранных порциях фильтрата не будут обнаруживаться водородные ионы (проба с метиловым красным).

Фильтрат собирают в мерную колбу на 250 мл и доводят объем дистиллированной водой до 250 мл. Берут 25 мл раствора и титруют его 0,1 н. раствором NaOH с индикатором метиловым красным. Рассчитывают полную обменную емкость ($E_{\text{полн}}$) катионита в расчете на 1 г сухого вещества.

Работа 4. Определение химической стойкости и термостойкости ионитов

Цель работы: определение стойкости катионита при воздействии различных факторов.

Известно, что действие щелочей на некоторые иониты, особенно при высокой температуре, вызывает их сильную пептизацию. При действии окислителей и концентрированных кислот на некоторые иониты, особенно полученные путем поликонденсации, обменная емкость ионитов значительно уменьшается. Определение показателя химической стойкости ионитов имеет большое практическое значение, так как дает возможность заранее определить область применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения.

Химическая стойкость ионитов оценивается:

- а) по изменению полной обменной емкости ионита;
- б) по окисляемости раствора после контакта с ионитом;
- в) по потере веса ионита.

Воздействие высоких температур, как правило, снижает обменную емкость и приводит к деструкции ионита. При низких температурах наблюдается механическое разрушение зерен ионита и в отдельных случаях понижение обменной емкости.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение химической стойкости катионита. Навеску катионита в Н-форме в количестве, соответствующем 1,0 г сухого продукта, вносят в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником. В колбу заливают точно 100 мл 5 н. раствора H_2SO_4 и помещают ее в кипящую водяную баню точно на 30 мин, после чего колбу вынимают из водяной бани и дают остыть на воздухе в течение 1 ч. Затем ионит отделяют от жидкости путем фильтрования через фильтр с пористой пластиной (фильтр № 1) и промывают на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции на метиловый оранжевый. Фильтрат и промывные воды собирают вместе, измеряют точно их объем и определяют окисляемость.

Ионит с фильтра количественно переносят в колбу Эрленмейера и определяют E' согласно методике, описанной на стр. 154.

Устойчивость катионита определяют как отношение величины обменной емкости ионита после и до контакта ионита с 5 н. раствором серной кислоты и выражают в процентах:

$$H = \frac{E' 100}{E} \%,$$

где H — устойчивость ионита, %; E — величина обменной емкости ионита до обработки 5 н. раствором H_2SO_4 , мг-экв/г; E' — величина обменной емкости ионита после обработки 5 н. раствором H_2SO_4 , мг-экв/г.

Изменение величины окисляемости фильтрата до и после контакта ионита с 5 н. раствором H_2SO_4 также характеризует устойчивость ионита.

Величину окисляемости выражают в мг $\text{O}_2/\text{г}$.

Определение окисляемости фильтрата. 20 мл фильтрата, полученного при определении обменной емкости, переносят в коническую колбу емкостью 200 мл, добавляют к нему 10 мл H_2SO_4 (1:3) и точно 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Колбу ставят на электроплитку с асбестовой сеткой и кипятят смесь точно 10 мин. В случае исчезновения розовой окраски перманганата калия в горячий раствор добавляют из бюретки еще 20 мл 0,01 н. раствора перманганата и кипятят еще 5 мин независимо от того, сколько времени кипел до этого

раствор. При необходимости эту операцию повторяют до тех пор, пока после кипячения в течение 5 мин раствор будет сохранять розовую окраску. При каждом дополнительном добавлении 0,01 н. раствора перманганата калия дополнительно вводят 10 мл раствора H_2SO_4 (1:3).

Затем к горячему раствору добавляют 20 мл 0,01 н. щавелевой кислоты (розовая окраска от раствора перманганата калия исчезает) и избыток ее оттитровывают 0,01 н. раствором перманганата калия до появления заметной розовой окраски раствора от прибавления одной капли раствора перманганата.

По окончании титрования раствор должен иметь температуру не ниже $70^\circ C$. Окисляемость рассчитывают по формуле

$$\text{Окисляемость} = (a - b) 10 \cdot 0,08 \text{ мг} O_2 / \text{г},$$

где a — общее количество точно 0,01 н. раствора перманганата калия, мл; b — количество точно 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, мл.

Определение термостойкости. Навески сульфокатионита (КУ-1 в Н-форме) по 1 г сухого вещества помещают в четыре ампулы, изготовленные из стекла пирекс, заливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают в течение 6 ч при $80^\circ C$ (в термостате). Затем ампулы вскрывают и содержимое подвергают анализу, предварительно отфильтровав ионит от раствора.

В смоле определяют обменную емкость по 0,1 н. $CaCl_2$, плотность, содержание элементарной серы, набухаемость.

В фильтрате определяют окисляемость в $\text{мг} O_2 / \text{см}^3$, концентрацию ионов H^+ титрованием с 0,1 н. раствором $NaOH$ по индикатору метиловому красному и количеству сульфат-ионов в растворе.

Оценка термостойкости проводится по формуле

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_t}{E_0} 100,$$

где ΔE — относительная потеря емкости при нагревании; E_0 — начальная обменная емкость смолы, мг-экв/г ; E_t — обменная емкость смолы при данной температуре, мг-экв/г .

Анализы смолы и фильтратов выполняют по методике, описанной на стр. 154, 166.

Общее количество растворимых частиц в фильтрате определяют спектрофотометрическим методом.

Иногда проводят определение термостойкости при более высоких температурах, например 120, 150, 180°С.

Определение термостойкости в динамических условиях при высоких температурах проводят в специальной установке под давлением, обеспечивающим протекание жидкости через смолу.

Определение морозоустойчивости ионитов. Берут три навески смолы КУ-2 в Н-форме (в расчете на 5 г сухой смолы) в воздушно-сухом состоянии, набухшем и суспендированном в воде. Переносят смолу в круглодонную колбу емкостью на 50 мл и закрывают пробкой. Выдерживают в течение 48 ч при каждом из нижеуказанных значений температуры в следующем порядке: при — 20°С и +20°С, замораживание и оттаивание считают за один цикл опыта. Об устойчивости смолы судят по относительной потере обменной емкости, изменению набухаемости, фракционного состава и механической прочности после каждого цикла. Проводят пять циклов замораживания и оттаивания.

Строят график, где по оси ординат откладывают величины относительной потери обменной емкости, фракционный состав и механическую прочность, а по оси абсцисс — время в часах.

Р а б о т а 5. Определение некоторых физико-механических характеристик ионитов

Цель работы: для общей характеристики ионитов определить следующие свойства: фракционный состав в набухшем состоянии, плотность ионита, набухаемость, механическую прочность.

Физико-механические свойства ионита имеют большое практическое значение. Набухаемость, механическая прочность и химическая стойкость ионитов определяются как прочностью макромолекулярного каркаса, так и прочностью связей активных групп с ним.

Под набухаемостью ионита подразумевают изменение удельного объема при переходе его из одной формы в другую и при изменении концентрации раствора, влажности и т. п. Таким образом, *набухаемость (абсолютная)*

представляет собой разницу удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в мл/г.

Под удельным объемом ионита понимают отношение объема набухшего ионита к весу сухого ионита $\frac{V}{g}$ (мл/г).

Относительная набухаемость определяется как отношение удельного объема в одних условиях к удельному объему в других. При этом за исходный объем берется меньшая величина.

Способность к набухаемости является важнейшим критерием свойств ионитов. Набухаемость ионита зависит от количества активных групп, входящих в его состав, от среды, от концентрации и валентности поглощенных ионов. Изменение набухаемости вызывается разницей степени гидратированности ионогенных групп.

Набухаемость связана с механической прочностью.

Механическая прочность ионита зависит от его структуры и является весьма важным свойством. Для ее определения применяют различные методы.

По методу, основанному на быстром чередовании циклов сорбции и регенерации, можно определить срок службы ионита по количеству циклов, которые может выдержать ионит без значительного разрушения зерен, о чем судят по изменению фракционного состава ионита. Метод труден и длителен, но может дать представление о механической стойкости ионита в условиях, близких к реальному его использованию.

Другой метод основан на размоле ионита в шаровой мельнице с введением и без введения стальных шаров. Механическую прочность ионитов характеризуют по изменению фракционного состава ионита. Этот метод дает сравнительное представление о чувствительности к истиранию различных ионитов.

В практике обычно пользуются методом встряхивания набухшего ионита с водой на вибрационном аппарате в течение определенного времени.

Для установления влияния химических реагентов на механическую прочность ионитов используют 5 н. раствор едкого натра и 5 н. раствор серной кислоты. Методом встряхивания быстро определяют изменение фракционного состава ионита в результате механического воздействия, а также под влиянием различных реагентов. Большое

значение для практики имеют иониты, обладающие высокой химической и механической устойчивостью при высоких температурах в водных и кислотнo-щелочных средах.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ИОНИТА

Навеску 10 г ионита, подготовленного согласно методике, описанной на стр. 209, помещают в стакан емкостью 0,25 л и заливают 200 мл дистиллированной воды для набухания в течение 24 ч.

Затем в мерный цилиндр на 10,0 мл отбирают 10 мл набухшего ионита. Объем замеряют (V). Перед измерением объема ионита цилиндр слегка постукивают дном о твердую поверхность до прекращения усадки слоя ионита.

Собирают комплект сит с отверстиями 2,0; 1,0; 0,5; 0,25 мм.

Смолу помещают на верхнее сито (2,0 мм) с верхней крышкой, но без поддона. Сита погружают в сосуд с водой и встряхивают до полного фракционирования зерен ионита (около 15 мин). Полученные ситовые фракции промывают небольшой струей дистиллированной воды, одновременно сгоняя смолу в одну сторону с помощью жесткой кисточки.

Каждую фракцию смолы тщательно собирают и переносят в цилиндр емкостью 10 мл, предварительно заполненный водой. Уплотняют смолу постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность и замеряют объем фракций (V_1, V_2, V_3, V_4).

Расчет фракции (в %) проводят по формуле

$$x = \frac{V_1}{V} 100,$$

где V — объем взятого ионита, мл; V_1 — объем данной фракции, мл.

Измерение объемов фракций проводят в одном и том же цилиндре. Полученные результаты наносят на график. По оси абсцисс откладывают размер отверстий сит в мм, по оси ординат — суммарное количество ионита, прошедшего через данное сито, в мл.

По этому графику определяют средний диаметр зерна в миллиметрах, т. е. теоретический размер сита, через которое могло бы пройти 50% общего количества ионита, $d_{\text{ср}}$. Аналогично определяют теоретические размеры сит, через которые могли бы пройти 10 и 80% ионита (d_{10} и d_{80}). Отсюда вычисляется коэффициент неоднородности ионита K :

$$K = \frac{d_{80}}{d_{10}}.$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОГО ВЕСА ИОНИТА

В мерный цилиндр объемом 10 мл вносят 5 г подготовленного или товарного воздушно-сухого ионита. Встряхивают пробу, постукивая дном цилиндра по твердой поверхности до прекращения усадки слоя ионита. Насыпной вес ионита B (в г/мл) вычисляют по формуле

$$B = \frac{P}{V},$$

где P — вес ионита, г; V — объем ионита, см^3 .

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ИОНИТА

Не менее 10 г ионита в Н- или ОН-форме помещают в стакан с водой для набухания на 24 ч. От мокрого ионита с помощью фильтровальной бумаги или центрифугирования отделяют капельную воду и быстро берут две навески по 5 г для определения плотности.

Первую навеску используют для определения истинной плотности в гидратированном состоянии, вторую навеску помещают в предварительно взвешенный бюкс, высушивают ионит до постоянного веса и обезвоженный ионит используют для определения плотности в негидратированном состоянии.

Определение истинной плотности ионита в гидратированном состоянии. Навеску набухшего ионита около 5 г переносят в предварительно высушенный, откалиброванный по воде и взвешенный пикнометр (P_1) и взвешивают (P_2). Заполняют пикнометр водой на $\frac{3}{4}$ его объема, не закрывая пробкой, помещают на 10 мин в вакуум-эксикатор для удаления окклюдируемого воздуха, после чего

переносят пикнометр в термостат, в котором выдерживают его при 20° С в течение 1 ч, затем доводят объем до метки прокипяченной, охлажденной до 20° С дистиллированной водой и взвешивают (P_3). После этого содержимое пикнометра выливают, заполняют его дистиллированной водой до метки и снова взвешивают (P_4).

Плотность ионита в гидратированном состоянии находят по формуле

$$\gamma = \frac{P_5}{P_6},$$

где γ — истинная плотность ионита в гидратированном состоянии; P_5 — вес образца ионита, г ($P_5 = P_2 - P_1$); P_6 — вес вытесненной воды (практически соответствует объему набухшего ионита V' в мл). Находим P_6 :

$$P_6 = (P_4 + P_5) - P_3,$$

где P_4 — вес пикнометра, заполненного водой (без ионита); P_3 — вес пикнометра с водой и ионитом.

Иногда проводят определение удельного объема ионитов, исходя из предварительно обезвоженных смол. Подобную подготовку смолы можно допускать только в тех случаях, когда ионит имеет способность к полному сохранению свойства набухать после обезвоживания.

Определение истинной плотности ионита в негидратированном состоянии. Работа проводится по описанной выше методике с той разницей, что вместо воды берут n -октан, а ионит предварительно высушивают до постоянного веса при температуре 104—105° С (катиониты) или 70—80° С (аниониты).

Расчет истинной плотности в негидратированном состоянии делают по формуле

$$\gamma = \frac{P_5 \gamma_{\text{окт}}}{P_6} \text{ г/мл},$$

где γ — истинная плотность ионита в сухом состоянии, г/мл; P_5 — вес сухого образца ионита, г, равный $P_2 - P_1$; P_1 — вес пикнометра, г; P_6 — вес вытесненного n -октана, г; $\gamma_{\text{окт}}$ — плотность n -октана. Находим P_6 :

$$P_6 = (P_4 + P_5) - P_3,$$

где P_4 — вес пикнометра с n -октаном, г; P_3 — вес пикнометра с n -октаном и ионитом, г. Объем негидратиро-

вадного ионита (V) можно вычислить по формуле

$$V = \frac{P_6}{\gamma_{\text{окт}}}.$$

Определение удельного объема. Зная вес сухого ионита и объемы гидратированного и негидратированного ионитов, измеренные при определении истинной плотности ионита, определяют истинные удельные объемы ионитов (мл/г) в негидратированном и гидратированном состояниях по следующим формулам:

$$V_{\text{уд}} = \frac{P_6}{\gamma_{\text{окт}} P_5}; \quad V'_{\text{уд}} = \frac{V'}{P_5}.$$

где V и V' — объем негидратированного и гидратированного ионита, мл ; $V_{\text{уд}}$ и $V'_{\text{уд}}$ — их удельные объемы, мл ; P_5 — вес сухого ионита, г ; P_6 — вес вытесненного n -октана, г ; $\gamma_{\text{окт}}$ — плотность n -октана, г/см^3 .

Так как точное определение истинного объема навески ионита является сравнительно сложной и трудоемкой операцией, на практике часто пользуются величиной *кажущегося удельного объема*, который определяется по верхней границе слоя ионита, заполняющего измерительный сосуд. Очевидно, что эта величина несколько больше истинного объема, так как она равна сумме объемов самого ионита и межгранульного пространства.

Кажущийся объем набухшего ионита может быть определен по двум вариантам.

В первом случае берут 10 г ионита, дают ему набухнуть в воде или соответствующем растворе в течение 24 ч. Затем от мокрого ионита с помощью фильтровальной бумаги или путем центрифугирования отделяют воду и быстро берут две навески ионита по 6 г с точностью до 0,001 г . Первую навеску ионита переносят количественно в градуированную ионообменную колонку. Через слой ионита пропускают сверху вниз 3 л дистиллированной воды со скоростью 10 мл/мин .

После пропускания дистиллированной воды измеряют объем уплотненного слоя ионита. Расчет ведут по формуле

$$V_{\text{уд}} = \frac{V'}{\sigma},$$

где $V'_{уд}$ — удельный объем ионита, $см^3/г$; V' — объем набухшего ионита, $см^3$; g — навеска сухого ионита.

Менее точным, но более быстрым является измерение кажущегося объема набухшего ионита в мерном цилиндре при уплотнении слоя постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность до прекращения усадки ионита. Работа проводится следующим образом. В мерный цилиндр на 25 мл переносят 5 г предварительно набухавшего в течение 24 ч в воде или другом растворителе ионита (подготовка описана в первом варианте) и заливают дистиллированной водой до метки.

Цилиндр плотно закрывают пробкой, встряхивают до полного смачивания зерен ионита и оставляют на 24 ч в горизонтальном положении. Затем цилиндр ставят вертикально, уплотняя смолу постукиванием, и замеряют объем.

Удельный объем вычисляют по формуле

$$V'_{уд} = \frac{V' 100}{g (100 - W)},$$

где W — влажность ионита.

Кажущийся объем набухшего ионита — величина переменная, зависящая от гранулометрического состава ионита.

В случае определения удельного объема ионита в различных растворах (кислот, щелочей, солей) и разной концентрации ионит предварительной обработкой переводят в соответствующую форму.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ИОНИТА

Для исследования подготавливают катиониты в Н-форме, аниониты в ОН-форме. Берут 10,0 мл набухшего в воде ионита и определяют его фракционный состав согласно методике, описанной на стр. 170. Затем все фракции смешивают вместе, помещают в мерный цилиндр на 25,0 мл и заливают 15,0 мл дистиллированной воды. Цилиндр с ионитом закрепляют на площадке вибрационного аппарата, делающего 100—120 ходов в минуту при длине хода 60 мм, и встряхивают в течение 8 ч. После этого замеряют объем ионита в цилиндре, отделяют ионит от жидкости и подвергают его фракционному ана-

лизу. Изменение фракционного состава является критерием механической прочности ионита.

Механическую прочность (%) определяют как отношение объема ионита после встряхивания к объему ионита до встряхивания и выражают формулой

$$D = \frac{V_2}{V_1} 100,$$

где D — механическая прочность ионита, (%); V_2 — объем набухшего ионита после встряхивания, см^3 ; V_1 — объем набухшего ионита до встряхивания, см^3 .

При необходимости определения механической прочности ионита в других средах определение проводят аналогично, указывая, в какой среде проведено определение.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Относительная сорбируемость неорганических ионов. Для успешного разделения веществ необходимо иметь представление об относительной сорбируемости элементов на том или ином сорбенте. Знание сорбируемости ионов дает возможность хроматографически разделить вещества на ионообменнике, позволяет устранить воздействие мешающих ионов, исключает попадание нежелательных примесей в фильтрат, дает возможность использовать явление интеркаляции* для разделения ионов, обладающих близкой сорбируемостью на данном сорбенте.

Установление сорбционного ряда на «окиси алюминия для хроматографии» дало возможность разработать новый метод качественного анализа, основанный на разделении веществ с учетом их сорбируемости на сорбенте и тем самым исключить использование сероводорода для разделения неорганических ионов [53]. Метод широко используется для качественного определения и количественного разделения веществ. Сорбционные ряды, установленные различными авторами, приведены в табл. 11. Относительная избирательная сорбируемость ионов на том или ином сорбенте зависит от ряда факторов: приро-

* Интеркаляция — введение в колонку иона, занимающего по сорбируемости промежуточное положение между разделяемыми ионами.

Т а б л и ц а 11

Сорбционные ряды неорганических ионов

Сорбент	Сорбционный ряд ионов
Бентонит [54]	$\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$
Пермутит [55]	$\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ =$ $= \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{UO}_2^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Cr}^{3+} =$ $= \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Пермутит [53]	$\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ =$ $= \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{NH}_4^+ >$ $> \text{UO}_2^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} =$ $= \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} =$ $= \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$
Оксид алюминия (статические условия) [56]	$\text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} >$ $> \text{SO}_3^{2-} >$ $> \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- >$ $> \text{ClO}_4^-$
Оксид алюминия (динамические условия) [57]	Комплексные ионы а) Аммиачные комплексы $\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} >$ $> \text{Ag}^+$ б) Тартратные комплексы $\text{Mn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} >$ $> \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$
Оксид алюминия [58]	$\text{H}^+ > \text{As}^{\text{III}} > \text{Sb}^{\text{III}} = \text{Bi}^{3+} > \text{Cr}^{3+} =$ $= \text{Fe}^{3+} = \text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} >$ $> \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} =$ $= \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$
Оксид алюминия [53]	$\text{H}^+ > \text{As}^{\text{III}} > \text{Sb}^{\text{III}} > \text{Sn}^{2+} = \text{Bi}^{3+} =$ $= \text{Ge}^{4+} > [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Th}^{4+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} =$ $= \text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Cu}^{2+} >$ $> \text{Nd}^{3+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} >$ $> \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} >$ $> \text{Mn}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Sr}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ =$ $= \text{Rb}^+ = \text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+$

Сорбент	Сорбционный ряд ионов
Оксид алюминия в анионной форме [53, 58, 59]	$\begin{aligned} & \text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{VO}_3^- > \\ & > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \\ & = \text{MoO}_4^{2-} = \text{WO}_4^{2-} = \text{CrO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \\ & > \text{SO}_4^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \\ & > \text{NO}_2^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \\ & > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \\ & > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{S}^{2-} \end{aligned}$
Сульфоголь [53]	$\begin{aligned} & [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Bi}^{3+} = \\ & \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Cd}^{2+} = \\ & = \text{Mn}^{2+} = \text{Ca}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \\ & = \text{Zn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} \end{aligned}$
Суйфунит [53]	$\begin{aligned} & \text{As}^{\text{III}} > \text{Sb}^{\text{III}} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > [\text{Hg}_2]^{2+} > \\ & > \text{Pb}^{2+} = \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \\ & > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \\ & = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Sr}^{2+} > \text{NH}_4^+ \end{aligned}$
Глауконит [53]	$\begin{aligned} & \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} = [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \\ & > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \\ & > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \\ & > \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} \end{aligned}$
8-Оксихинолин [60]	$\begin{aligned} & \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \\ & > \text{Fe}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} \end{aligned}$
СБС [61]	$\begin{aligned} & \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{VO}_2^+ > \\ & > \text{TiO}_5^+ > \text{MoO}_4^{2-} \end{aligned}$
Сульфифенольная смола [62]	$\begin{aligned} & \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \\ & = \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{K}^+ > \\ & > \text{Be}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ \end{aligned}$

ды хроматографируемых веществ, растворителей и сорбентов, концентрации растворов, величины рН среды условий эксперимента. При использовании различных сорбентов при определенных условиях необходимо предварительно устанавливать относительную сорбимость хроматографируемых веществ на данном сорбенте.

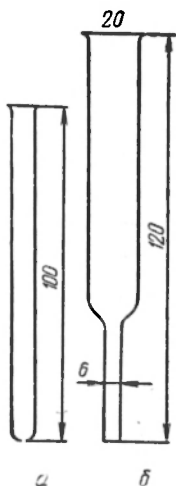


Рис. 41. Хроматографические колонки:
а — для качественного анализа индивидуальных веществ; б — для хроматографического разделения ионов



Рис. 42. Хроматографическая колонка для разделения смесей веществ:
1 — пористая перегородка; 2 — кран

Хроматографические колонки и техника эксперимента. Разделение и определение неорганических веществ производят в хроматографических колонках, представляющих собой трубки длиной 100—120 мм, внутренним диаметром 3—6 мм, с отверстием в нижней части, которое перед использованием колонки закрывают ватным тампоном (рис. 41). Адсорбенты в колонку помещают при помощи стеклянных воронок с оттянутым нижним концом. Адсорбенты в колонке уплотняют постукиванием

колонок о твердую поверхность. Растворы в колонку вносят пипетками с оттянутыми капиллярными концами.

Разделение смеси веществ проводят в колонках высотой 120—180 мм, диаметром 10—20 мм, имеющих в нижней части дренажное устройство и кран для регулирования скорости вытекания жидкости (рис. 42).

Фильтраты собирают либо в пробирки, применяемые в качественном полумикрометодe, либо с помощью автоматических коллекторов, разработанных К. В. Чмутьовым и В. Т. Авгулем [63].

Растворы и проявители. Ионообменную хроматографию проводят в среде полярных растворителей, вызывающих диссоциацию исследуемых веществ на ионы. Однако ионообменный процесс можно проводить и в неводных растворителях: спиртах, смесях спиртов с кетонами и другими органическими соединениями, а также в смешанных растворителях органических и неорганических соединений.

Для исследований рекомендуется использовать растворы нитратов солей. Концентрация хроматографируемых растворов должна быть в пределах 0,01—0,5 г-экв/л. Объемы вносимых в колонку растворов составляют 0,02—0,05 мл. Изменение pH растворов достигается добавлением в растворы кислот или щелочей с последующим его определением потенциометрическим методом.

В качестве проявителей могут быть использованы различные вещества как неорганической, так и органической природы, способные взаимодействовать с сорбированными веществами в колонке с образованием характерно окрашенных труднорастворимых осадков или комплексных соединений, позволяющих по специфичности их окраски судить о составе хроматографируемого раствора. При использовании проявителей следует иметь в виду, что прочность связи сорбированного вещества с проявителем должна быть больше, чем сродство ионов к сорбенту, вследствие чего происходит их десорбция и взаимодействие с проявителем. В противном случае применение проявителя не дает должного результата.

Способы анализа хроматограмм. Изучение ионообменных хроматограмм, образованных в колонке, можно проводить различными способами:

а) визуально, в случае наличия в хроматограмме окрашенных веществ, получаемых либо вследствие сорб-

ции окрашенных соединений из хроматографируемого раствора (первичная хроматограмма), либо после проявления хроматограммы (проявленная хроматограмма);

б) в ультрафиолетовом свете по возникновению или погашению люминесценции в отдельных участках хроматограммы [64—66];

в) при использовании радиоактивных индикаторов, когда распределение веществ в колонке контролируется специальными регистрирующими устройствами [67];

г) по изменению диэлектрических проницаемостей, резко проявляющемуся на границах зон и являющемуся неодинаковым для различных веществ [68].

д) по изменению оптических свойств фильтратов, собираемых из колонки [69].

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Установление сорбционных рядов неорганических ионов [53]

Цель работы: определение относительной сорбируемости неорганических ионов меди, никеля, кобальта и калия на «окиси алюминия для хроматографии».

На сорбируемость веществ оказывают влияние различные факторы: природа хроматографируемых веществ, радиус гидратированного иона, величина его заряда, природа сорбента, среда раствора и др. Эти факторы действуют одновременно и поэтому предсказать теоретически относительную сорбируемость веществ на том или другом сорбенте не всегда возможно. В этом случае ее определяют экспериментально.

Через колонку с «окисью алюминия для хроматографии» пропускают раствор смеси ионов. Вследствие различной сорбируемости ионы образуют отдельные зоны хроматограммы. При промывании хроматограммы водой зоны перемещаются вниз, последовательно вымываются из колонки и могут быть обнаружены в фильтрате специфическими реагентами. По последовательному появлению ионов в фильтрате судят об их относительной сорбируемости на данном сорбенте.

Об относительном расположении зон в хроматограмме можно судить по их окраске при проявлении хроматограммы реагентом-проявителем. Последний, взаимодейст-

вух с ионами, образует характерно окрашенные соединения в том месте хроматограммы, где сорбировался тот или иной ион.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В хроматографическую колонку, нижнее отверстие которой закрыто ватным тампоном, помещают окись алюминия. Сорбент уплотняют постукиванием колонки о твердую поверхность. После уплотнения сорбент должен занимать приблизительно половину или треть колонки. Колонку устанавливают в вертикальном положении.

Раствор из двух компонентов (в виде нитратов), смешанных в равных объемах и концентрациях (приблизительно 0,5 н.), с помощью пипетки вносят в хроматографическую колонку. Уровень раствора по мере его движения в колонке должен поддерживаться постоянным. Достигнув отверстия колонки, хроматографируемые вещества поступают в заранее подготовленные приемники, содержащие специфические реактивы на исследуемые ионы. Два приемника подставляются под колонку поочередно.

Если ионы в фильтрате появляются сразу же в первых его порциях, можно предполагать либо отсутствие сорбируемости их на данном сорбенте, либо недостаточность высоты столбика сорбента, наличие высокой скорости фильтрации, высокой концентрации растворов. Поэтому опыт следует повторить, увеличив высоту столба сорбента и уменьшив скорость движения раствора в колонке. Следует учитывать также чувствительность реагентов, применяемых для обнаружения ионов. Во избежание ошибок рекомендуется анализ проводить параллельно с различными реактивами.

В первую колонку вносят смесь калия и меди. Капли раствора собирают поочередно в два приемника, содержащие гексанитрокобальтиат калия и рубеоноводородную кислоту. Появление желтого осадка с гексанитрокобальтиатом и отсутствие осадка с рубеоноводородной кислотой указывает на присутствие ионов калия в растворе и на его меньшую сорбируемость по отношению к ионам меди. Следовательно, можно сказать, что ионы меди сорбируются лучше, чем ионы калия ($\text{Cu}^{2+} > \text{K}^{+}$).

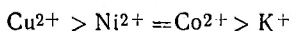
Во вторую колонку вносят смесь растворов ионов кобальта и никеля. Обнаружение их в фильтрате проводят с реактивами, приведенными в табл. 12. Появление синего осадка с тетрароданомеркуроатом аммония и одновременно розового с диметилглиоксимом свидетельствует об одинаковой сорбируемости ионов кобальта и никеля ($\text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$).

Таблица 12

Проявители хроматограмм ионов неорганических веществ

Определяемые ионы	Характерные проявители	Цвет осадка
Cu^{2+}	Рубеановодородная кислота Гексацианоферрат (II) калия	Черный Бордовый
Co^{2+}	Иодид калия Рубеановодородная кислота Роданид аммония Тетрароданомеркуроат аммония	Бурый (свободный иод) Коричневый Красный Синий
Ni^{2+}	Рубеановодородная кислота Диметилглиоксим в аммиачной среде	Фиолетовый Розовый
K^{+}	Гексанитрокобальтиат натрия	Желто-коричневый

Аналогично поступают с растворами, содержащими в одном случае ионы калия и никеля, в другом — ионы кобальта и меди. На основании результатов опытов составляют сорбционный ряд, который для указанных ионов может быть представлен так:



Работа 2. Хроматографическое обнаружение неорганических ионов при различных их сочетаниях в растворе [53, 70]

Цель работы: определение качественного состава смеси неорганических ионов в растворе при использовании их относительной сорбируемости на «окиси алюминия для хроматографии».

Для проведения хроматографического качественного анализа используется избирательная сорбируемость ионов на «окиси алюминия для хроматографии». Если

вещества обладают различной способностью к сорбции (различными константами ионообмена), то они могут быть разделены на хроматографической колонке и определены непосредственно в зоне их расположения на колонке либо визуальнo, либо посредством «проявления» хроматограммы. Разделение ионов тем лучше, чем дальше друг от друга в сорбционном ряду располагаются хроматографируемые вещества.

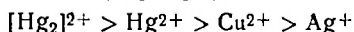
Перед проведением хроматографического анализа катионов по аналитическим группам [79] необходимо познаться с некоторыми реакциями по хроматографическому обнаружению ионов на окиси алюминия. Исследуемый раствор вносят в колонку с сорбентом и полученную первичную хроматограмму после промывания водой проявляют специфическим реагентом. Сорбированные ионы, находящиеся в различных зонах хроматограммы, вступают во взаимодействие с проявителем и дают окрашенные химические соединения. Образуется цветная хроматограмма, обнаруживающая ионы, содержащиеся в исследуемом растворе, по характерной окраске зон для каждого иона в отдельности.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

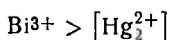
В хроматографическую стеклянную колонку диаметром 5—6 мм и длиной 10 см помещают на дно небольшой ватный тампон. Колонку наполовину заполняют сухим сорбентом, причем в колонку вносят сразу весь сорбент, затем его уплотняют сначала постукиванием о твердую поверхность до прекращения усадки, а затем утрамбовывают стеклянным пестиком. В таком виде колонка с окисью алюминия готова для работы.

0,25 н. растворы различных солей (2—3 компонента) смешивают в равных объемах (по 1 мл) в отдельном сосуде. В колонку с окисью алюминия при помощи пипетки вносят 1—5 капель приготовленного раствора. Образуется хроматограмма, в которой ионы располагаются сверху вниз соответственно их сорбируемости. Хроматограмму промывают водой, после чего в хроматографическую колонку вносят по каплям проявитель. Каждый реагент вводят в колонку после того, как предыдущий полностью впитается сорбентом; в противном случае не образуются четкие хроматограммы.

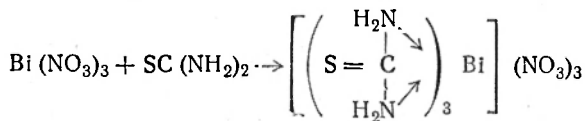
1. Обнаружение ионов ртути, меди и серебра. В колонку предварительно вносят 3 капли концентрированного раствора щелочи, каплю воды, затем 3 капли смеси солей ртути, меди и серебра. Вверху образуется желто-серая зона (ртуть), затем — голубая зона (медь) и внизу — коричневая зона (серебро):



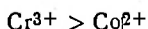
2. Обнаружение ионов висмута и ртути (I). В колонку вносят 2 капли раствора смеси солей висмута и ртути (I), каплю воды и 3 капли 10%-ного водного раствора тиомочевины. Вверху образуется желтая зона висмута, внизу — черная зона ртути (I):



Реакция взаимодействия тиомочевины с солями висмута протекает по следующему уравнению:

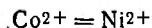


3. Обнаружение ионов хрома и кобальта. В колонку с сорбентом вносят 3 капли насыщенного гидрофосфата натрия, 5 капель раствора смеси солей хрома, кобальта. Образуется хроматограмма: вверху — серо-голубая зона фосфата хрома, ниже — розово-фиолетовая зона фосфата кобальта:

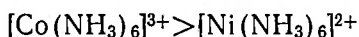


В отсутствие гидрофосфата зоны имеют более светлые окраски.

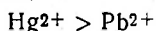
4. Обнаружение ионов кобальта и никеля. В три колонки помещают окись алюминия, которую уплотняют, после чего в первую колонку вводят 2 капли раствора соли кобальта, во вторую — 2 капли раствора смеси солей кобальта и никеля, в третью — раствор соли никеля. Все три хроматограммы после промывания водой проявляют 1%-ным спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты. В первой колонке зона окрашена в желто-коричневый цвет, во второй — в фиолетово-красный, в третьей — в темно-фиолетовый цвет:



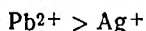
Хроматограмму ионов никеля и кобальта при одновременном их присутствии в растворе можно проявить концентрированным раствором аммиака. Вверху появляется розовая зона (кобальт), постепенно приобретающая бурую окраску, свойственную аммиакату кобальта, ниже — голубая зона аммиаката никеля:



5. Обнаружение ионов свинца и ртути (II). В колонку вносят 2 капли смеси солей свинца и ртути (II) и каплю 2 н. раствора иодида калия. Вверху образуется желтая зона (свинец), внизу — красная зона (ртуть), исчезающая в избытке реактива:



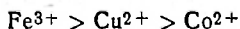
6. Обнаружение ионов свинца и серебра. В колонку вносят каплю раствора смеси свинца и серебра, промывают 2 каплями воды и проявляют хроматограмму 7—8 каплями 2 н. раствора хромата калия. Вверху образуется желтая зона свинца, ниже — коричневая зона серебра:



7. Обнаружение ионов цинка. В колонку вносят 4 капли раствора, содержащего ионы цинка и кобальта, концентрация которых в растворе не превышает 0,001 г-экв/л, затем каплю воды, 3 капли тетрароданомеркуроата аммония и 2 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Вверху образуется ярко-голубая зона (цинк в присутствии ионов кобальта), внизу — розовая зона (кобальт):



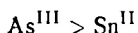
8. Обнаружение ионов железа (III), меди и кобальта. В колонку вносят 3 капли раствора смеси солей ионов меди и кобальта и 2—3 капли воды. Вверху колонки образуется бурая зона ионов железа, затем — голубая зона ионов меди, внизу — розовая зона ионов кобальта:



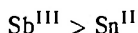
9. Обнаружение ионов меди и кадмия. В колонку вносят 3 капли раствора смеси солей меди и кадмия, 2 капли воды и пропускают через колонку газообразный сероводород. Вверху образуется черная зона сульфида меди, внизу — желтая зона сульфида кадмия:



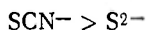
10. Обнаружение ионов мышьяка и олова. В колонку вносят 5 капель раствора смеси солей катионов мышьяка и олова и 3 капли концентрированного раствора HCl . Через колонку пропускают газообразный сероводород. Вверху колонки образуется светло-желтая зона (ионы мышьяка), внизу — коричневая зона (ионы олова):



11. Обнаружение ионов сурьмы (III) и олова (II). В колонку вносят 5 капель раствора смеси солей сурьмы (III) и олова (II) и 3 капли концентрированного раствора HCl . Через колонку пропускают газообразный сероводород. Вверху колонки образуется оранжевая зона сульфида сурьмы, внизу — коричневая зона сульфида олова:



12. Обнаружение роданид- и сульфид-ионов. В колонку вносят 1—3 капли раствора смеси роданида и сульфида калия, каплю воды и 3 капли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Вверху образуется темно-красная зона, переходящая в оранжевую (роданид-ионы), внизу — черная зона сульфид-ионов:



Работа 3. Качественный анализ катионов по группам

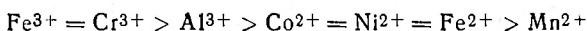
Цель работы: определение качественного состава смеси катионов по группам при одновременном их присутствии в растворе.

Качественное определение катионов основано на их разделении по зонам на сорбенте, через который пропущен хроматографируемый раствор смеси катионов. Через колонку с окисью алюминия пропускают раствор смеси катионов каждой группы в отдельности. Хроматограмму проявляют реагентом-проявителем и наблюдают образование окрашенных зон. По специфичности окраски зон судят о присутствии тех или иных ионов в растворе.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ [53]

Сорбционный ряд катионов:



Готовят колонки с «окисью алюминия для хроматографии» (стр. 178) и раствор смеси катионов третьей группы из 1 н. растворов нитратов солей.

1. Обнаружение ионов железа (III) и марганца. Исследуемый раствор пропускают через колонку с высотой слоя сорбента около 2 см. Появление желто-бурой зоны $\text{Fe}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие Fe^{3+} в растворе. В вытекающем из колонки растворе обнаруживают ионы марганца. В связи с тем что ионы Mn^{2+} обладают наименьшей сорбируемостью, они появляются в выходных каплях первыми и легко обнаруживаются в 1—4-й капле фильтрата. На полоску фильтровальной бумаги наносят последовательно капли раствора, вытекающие из колонки, и обрабатывают их парами аммиака, после чего бумагу смачивают раствором бензидина. Появление синего пятна на бумаге указывает на присутствие ионов марганца. В отсутствие кобальта ионы марганца определяют на колонке, содержащей окись алюминия и хромат калия (3 : 1), по образованию коричневой зоны, постепенно приобретающей черную окраску.

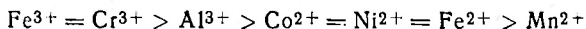
2. Обнаружение ионов хрома (III) и кобальта. Для обнаружения ионов хрома и кобальта 3 капли исследуемого раствора пропускают через колонку с окисью алюминия, предварительно промытую 5 каплями насыщенного раствора Na_2HPO_4 . Вверху образуется белая зона фосфата железа, ниже располагается серо-голубая зона фосфата хрома, затем розово-фиолетовая зона фосфата кобальта.

При предварительном промывании окиси алюминия раствором Na_2HPO_4 ионы железа (III) связываются в виде белого фосфата железа, вследствие чего появляется возможность обнаружить ионы хрома в виде серо-голубоватого фосфата хрома. Ионы хрома и железа (III) имеют одинаковую сорбируемость и сорбируются в одной и той же зоне. Если Fe^{3+} не будут связаны в виде белого фосфата железа, на окиси алюминия образуется зона с бурой окраской $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которая будет маскировать серо-голубую окраску ионов хрома.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ [53]

Сорбционный ряд катионов:



Готовят колонки с «окисью алюминия для хроматографии» (стр. 178) и раствор смеси катионов третьей группы из 1 и. растворов нитратов солей.

1. Обнаружение ионов железа (III) и марганца. Исследуемый раствор пропускают через колонку с высотой слоя сорбента около 2 см. Появление желто-бурой зоны $\text{Fe}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие Fe^{3+} в растворе. В вытекающем из колонки растворе обнаруживают ионы марганца. В связи с тем что ионы Mn^{2+} обладают наименьшей сорбируемостью, они появляются в выходных каплях первыми и легко обнаруживаются в 1—4-й капле фильтрата. На полоску фильтровальной бумаги наносят последовательно капли раствора, вытекающие из колонки, и обрабатывают их парами аммиака, после чего бумагу смачивают раствором бензидина. Появление синего пятна на бумаге указывает на присутствие ионов марганца. В отсутствие кобальта ионы марганца определяют на колонке, содержащей окись алюминия и хромат калия (3 : 1), по образованию коричневой зоны, постепенно приобретающей черную окраску.

2. Обнаружение ионов хрома (III) и кобальта. Для обнаружения ионов хрома и кобальта 3 капли исследуемого раствора пропускают через колонку с окисью алюминия, предварительно промытую 5 каплями насыщенного раствора Na_2HPO_4 . Вверху образуется белая зона фосфата железа, ниже располагается серо-голубая зона фосфата хрома, затем розово-фиолетовая зона фосфата кобальта.

При предварительном промывании окиси алюминия раствором Na_2HPO_4 ионы железа (III) связываются в виде белого фосфата железа, вследствие чего появляется возможность обнаружить ионы хрома в виде серо-голубоватого фосфата хрома. Ионы хрома и железа (III) имеют одинаковую сорбируемость и сорбируются в одной и той же зоне. Если Fe^{3+} не будут связаны в виде белого фосфата железа, а окиси алюминия образуется зона с бурой окраской $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которая будет маскировать серо-голубую окраску ионов хрома.

3. Обнаружение ионов цинка. Полученную в предыдущем опыте хроматограмму промывают 3 каплями воды, после чего через колонку пропускают 3—4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и 2 капли 2 н. раствора HNO_3 . При этом зона железа окрашивается в ярко-желтый цвет. Между серо-голубой зоной ионов хрома и розово-фиолетовой зоной ионов кобальта образуется ярко-голубая зона ионов цинка в виде осадка тетрароданомеркуроата цинка, окрашенного в голубой цвет в присутствии незначительного количества ионов кобальта; зона ионов кобальта постепенно приобретает темно-синюю окраску.

При отсутствии Co^{2+} в растворе, что легко определяют по отсутствию розово-фиолетовой зоны в первоначальной хроматограмме, в исследуемый раствор добавляют каплю сильно разбавленного водой раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, после чего 2—3 капли полученного раствора вносят в колонку. Хроматограмму промывают 1—2 каплями воды и проявляют $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и 2 каплями 2 н. раствора HNO_3 . Сразу же после серо-голубой зоны Cr^{3+} проявляется ярко-голубая зона Zn^{2+} , ниже которой образуется розовая зона Co^{2+} . В присутствии больших количеств Fe^{3+} в растворе ионы Zn^{2+} обнаруживаются менее отчетливо.

4. Обнаружение ионов никеля. Через колонку пропускают 3 капли исследуемого раствора и хроматограмму проявляют 5 каплями концентрированного раствора аммиака. Зона кобальта при этом приобретает ярко-фиолетовую окраску, из-под которой появляется зона ионов никеля в виде аммиаката никеля голубого цвета. Аммиачный комплекс никеля сорбируется хуже, чем аммиачный комплекс кобальта.

Обнаружение ионов никеля и кобальта можно проводить также рубеановодородной кислотой. Реакция очень чувствительна и дает возможность обнаружить ионы никеля и кобальта до 0,2 мкг (из 2 капель исследуемого раствора). 2—3 капли исследуемого раствора пропускают через окись алюминия и проявляют хроматограмму рубеановодородной кислотой. При наличии в растворе ионов никеля и кобальта образуется красно-фиолетовая зона. Если присутствуют ионы кобальта без никеля, образуется желто-коричневая зона рубеаната кобальта. Если присутствуют ионы никеля без ионов кобальта, образуется сине-фиолетовая зона рубеаната никеля.

5. Обнаружение ионов алюминия и железа (II). Обнаружение катионов алюминия и железа (II) проводят непосредственно из раствора капельными реакциями на фильтровальной бумаге с помощью ализарина и $K_3[Fe(CN)_6]$.

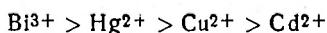
Для обнаружения ионов алюминия на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю $K_4[Fe(CN)_6]$ и каплю исследуемого раствора. В присутствии железа (III) в растворе образуется синее окрашивание. В центр пятна помещают маленькую каплю воды до полного впитывания ее бумагой. После этого обрабатывают пятно парами аммиака и смачивают окрашенное пятно, а также бесцветную зону вокруг пятна раствором ализарина. При наличии алюминия зона окрашивается в розовый или красный цвет. При подсушивании резкость окраски увеличивается.

На другую полоску фильтровальной бумаги наносят каплю исследуемого раствора и каплю $K_3[Fe(CN)_6]$. Образование синего пятна указывает на присутствие железа (II).

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Анализ катионов подгруппы меди

Сорбционный ряд катионов:

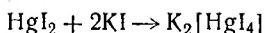


Приготавливают серию колонок с окисью алюминия для хроматографии и раствор смеси ионов четвертой группы из 1 н. растворов нитратов солей (см. стр. 179).

1. Обнаружение ионов висмута и меди. Через колонку пропускают 2 капли исследуемого раствора. Образуется хроматограмма с голубой зоной ионов меди. Хроматограмму проявляют раствором тиомочевины. Появление в верхней ее части желтой зоны свидетельствует о наличии ионов висмута в виде внутрикомплексной соли.

2. Обнаружение ионов ртути (II) в присутствии ионов висмута. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы висмута, то их следует удалить, так как они будут

мешать обнаружению ионов ртути (II). Для этого через колонку с окисью алюминия пропускают 2—3 капли исследуемого раствора и после промывания водой хроматограмму проявляют станнитом натрия. Образуется темно-серая зона выделившегося металлического висмута. Ниже этой зоны располагается черная зона восстановленной ртути (I). При дальнейшем проявлении хроматограммы иодид-ионом обнаруживается ртуть (II) в виде ярко-оранжевой полосы HgI_2 . Не рекомендуется вводить вначале избыток иодида калия, так как HgI_2 растворим в избытке реактива с образованием бесцветного комплекса и может быть не обнаружен

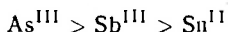


Ионы висмута мешают обнаружению ртути (II), так как при действии KI вверху образуется серо-черная зона BiI_3 , переходящая в желто-оранжевую зону вследствие образования комплексного иона $[\text{BiI}_4]^-$, которая маскирует оранжевую зону HgI_2 , а поэтому Bi^{3+} восстанавливают Na_2SnO_2 до металлического состояния.

3. Обнаружение ионов ртути (II) и меди в отсутствие ионов висмута. Если в растворе отсутствуют ионы висмута, то обнаружение ионов ртути (II) и меди рекомендуется проводить по следующей методике. Через окись алюминия пропускают исследуемый раствор, образуется голубая зона меди. Хроматограмму промывают водой и проявляют раствором KI. Сверху образуется ярко-красная полоса HgI_2 . Ниже располагается голубая зона ионов меди, постепенно переходящая в буро-зеленую от выделившегося свободного иода.

4. Обнаружение ионов кадмия. Через колонку пропускают 3—4 капли исследуемого раствора и 2—3 капли концентрированного раствора HCl , а затем пропускают газообразный H_2S . В течение нескольких секунд в конце колонки образуется ярко-желтая зона CdS , в средней части колонки — черная зона сульфидов висмута, ртути (II) и меди, в верхней части колонки может образоваться также светло-желтая зона свободной серы. Ионы кадмия располагаются в нижней части хроматограммы, так как они имеют наименьшую сорбируемость по сравнению с другими катионами.

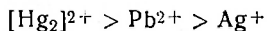
Сорбционный ряд катионов:



Через колонку с окисью алюминия для хроматографии пропускают 5 капель раствора смеси катионов мышьяка (III), сурьмы (III) и олова (II). Хроматограмму промывают 5 каплями концентрированного раствора HCl и проявляют газообразным H_2S . В течение минуты образуется хроматограмма: сверху бледно-желтая зона As_2S_3 , затем оранжевая зона Sb_2S_3 и ниже коричневая зона SnS . Чтобы хроматограмма была более четкой, необходимо перед пропуском H_2S тщательно промыть ее кислотой, иначе не будет отчетливой граница между зонами ионов мышьяка и сурьмы.

3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ (ПОДГРУППА СЕРЕБРА)

Сорбционный ряд катионов пятой группы:



1. Обнаружение ионов ртути (I), свинца и серебра.

Через колонку пропускают 2 капли исследуемого раствора, каплю воды и 2—3 капли KI. Образуется темно-зеленая зона Hg_2I_2 , затем желтая зона PbI_2 и узкая ярко-красная полоска ионов ртути (II), которая всегда присутствует в растворах ртути (I) как продукт ее окисления.

Ионы свинца и ртути можно также определить на бумаге, пропитанной 5%-ным раствором иодида калия. При нанесении на бумагу смеси указанных ионов в центре хроматограммы образуется черно-зеленое пятно, окаймленное оранжевой полосой (Hg^{2+}). На периферии образуется желтая зона (Pb^{2+} , Ag^+). Если капилляр, содержащий насыщенный водный раствор родизоната натрия, осторожно перемещать от периферии к центру пятна, то в месте соприкосновения капилляра с зоной свинца образуется характерное фиолетово-розовое окрашивание.

Ионы серебра определяют 2 н. раствором щелочи, нанося ее капилляром в место расположения Ag^+ -ионов, по образованию темно-коричневой зоны.

Работа 4. Систематический качественный анализ смеси катионов пяти аналитических групп на окиси алюминия [70]

Цель работы: определение неорганических веществ с помощью хроматографического метода анализа.

Разделение ионов и их обнаружение проводят на основе различной их сорбируемости на «окиси алюминия для хроматографии». Первичную хроматограмму промывают водой, способствуя лучшему обособлению ионов, а затем проявляют специальным реагентом-проявителем. По образованию на хроматограмме окрашенных соединений судят о составе раствора. Сначала проводят предварительные определения присутствующих ионов в растворе, а затем делят раствор катионов на отдельные фракции с помощью гидратированных ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . При отсутствии этих ионов их вводят в хроматографируемый раствор, после чего его пропускают через колонку, собирают отдельные фракции фильтрата и исследуют их.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. ДРОБНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ ИЗ РАСТВОРА

1. Обнаружение ионов меди, железа (III), никеля и хрома (III). 2 капли исследуемого раствора пропускают через окись алюминия. Хроматограмму промывают водой и наблюдают окрашенные зоны: желтая — ионы железа (III), голубая — ионы меди, розовая — ионы кобальта. В отсутствие ионов железа (III) вверху наблюдают серо-голубую зону ионов хрома (III). В отсутствие ионов кобальта наблюдают зеленую зону ионов никеля, расположенную ниже зоны меди. Зона никеля наблюдается только при больших концентрациях его в растворе. Хроматограмму промывают едким натром или аммиаком. Через колонку пропускают концентрированный раствор аммиака, образуется три зоны: вверху ярко-оранжевая — ионы железа (III), затем синяя — аммиаката меди и ниже буро-фиолетовая зона аммиаката кобальта. По истечении некоторого времени аммиакат никеля переме-

щается вниз по колонке, образуя ниже буро-фиолетовой зоны аммиаката кобальта сине-голубую зону.

2. Обнаружение ионов хрома, меди, кобальта, железа (III) из смеси катионов. Через колонку пропускают 3 капли насыщенного раствора гидрофосфата натрия и 2 капли исследуемого раствора. После промывания водой в хроматограмме наблюдают следующие зоны (сверху вниз): светло-желтая (Fe^{3+}), серо-зеленая (Cr^{3+}), голубая (Cu^{2+}), фиолетово-розовая (Co^{2+}). Значительные количества меди могут маскировать зону ионов хрома (III).

3. Обнаружение ионов меди, кобальта, никеля из раствора смеси катионов с помощью рубеановодородной кислоты. Через колонку пропускают 1—2 капли исследуемого раствора, каплю воды. Хроматограмму проявляют раствором рубеановодородной кислоты. Вверху образуется черно-зеленая зона меди, затем красно-фиолетовая зона, определяющая одновременное присутствие ионов никеля и кобальта. При отсутствии кобальта образуется фиолетовая зона ионов никеля, при отсутствии ионов никеля на колонке наблюдается желто-коричневая зона ионов кобальта.

4. Обнаружение ионов кадмия и мышьяка в растворе смеси катионов пяти групп с помощью сероводорода (газообразного). Через колонку с сорбентом пропускают 2—3 капли исследуемого раствора. Хроматограмму промывают 2 н. раствором HCl и проявляют газообразным сероводородом, просасывая его через колонку. Вверху колонки образуется желтая зона (As^{III}), переходящая в черно-коричневую. Ниже этой зоны располагается желтая зона сульфида кадмия.

5. Обнаружение ионов сурьмы (III) в растворе смеси катионов. Ионы сурьмы непосредственно из раствора смеси катионов не обнаруживаются. Их определение проводят следующим образом. Предварительно из раствора осаждают сероводородом ионы As^{III} , Sb^{III} , Sn^{II} , переводят сульфиды в тиосоли по обычной методике. В колонку вносят 5 капель 2 н. раствора HCl , 5 капель раствора тиосолей, затем еще 5 капель раствора HCl . В верхней части хроматограммы образуется желтая зона сульфида мышьяка, ниже — ярко-оранжевая зона ионов сурьмы.

6. Отделение ионов сурьмы гидролизом с последующим обнаружением сероводородом. 1 мл 0,1 н. раствора смеси всех катионов разбавляют до 10 мл водой и нагре-

вают до кипения. Осадок отделяют центрифугированием, растворяют в нескольких каплях концентрированного раствора HCl , затем к раствору прибавляют воды (следить чтобы не было повторного гидролиза). В колонку вносят раствор, хроматограмму промывают концентрированным раствором HCl и проявляют газообразным сероводородом. В верхней части образуется узкая оранжевая зона сульфида сурьмы, ниже ее располагается темно-коричневая зона сульфида висмута.

7. Обнаружение ионов мышьяка (III) в растворе смеси катионов. В колонку вносят 5 капель 2 н. раствора HCl , затем 4—5 капель исследуемого раствора и 2 капли 2 н. раствора HCl . После этого через колонку пропускают газообразный сероводород. Так как катионы As(III) сорбируются в верхней части колонки, то после проявления хроматограммы сероводородом они обнаруживаются в виде темно-желтой зоны. При последующем промывании хроматограммы концентрированным раствором HCl ионы мышьяка обнаруживаются в виде бледно-желтой зоны (сульфид мышьяка), расположенной в верхней части колонки.

Обнаружение мышьяка дополнительно проводят из раствора общей смеси катионов проявлением хроматограммы 2 н. раствором нитрата серебра. Однако в присутствии ионов Cl^- ионы As^{III} этой реакцией обнаружены быть не могут, поэтому после пропускания исследуемого раствора колонку для полного удаления ионов Cl^- тщательно промывают водой с применением слабого разбавления.

После внесения 8—10 капель 1 н. раствора нитрата серебра на расстоянии 0,5—1,0 см от верхней поверхности сорбента образуется желтая зона арсенита серебра.

Более четкая хроматограмма получается при обнаружении ионов арсенита после их окисления в арсенат спиртовым раствором иода. Для этого через колонку с сорбентом пропускают исследуемый раствор и после промывания хроматограммы водой вносят 2—3 капли спиртового раствора иода, затем дополнительно пропускают еще несколько капель воды для удаления раствора иода со стенок колонки. После этого в колонку вносят раствор нитрата серебра. Через 2—3 мин верхняя часть колонки окрашивается в коричневый цвет, характерный для арсената серебра.

8. Обнаружение ионов олова в растворе смеси катионов. К 1 мл раствора смеси катионов приливают 1 мл 30%-ного раствора щелочи и нагревают. Ионы олова, хрома, мышьяка, цинка, свинца переходят в раствор в виде амфотерных соединений. Остальные ионы образуют гидроокиси, выпадающие в осадок, который отфильтровывают, а в фильтрате обнаруживают олово сероводородом на колонке. Для этого раствор подкисляют раствором HCl и 5 капель его вносят в колонку, промывают 4 каплями воды и просасывают через колонку сероводород (газ). В присутствии олова образуется коричневая зона.

9. Обнаружение ионов висмута и ртути (I) в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают 2 капли раствора, хроматограмму промывают каплями воды и проявляют раствором тиомочевины. Вверху образуется желто-оранжевое окрашивание, указывающее на присутствие ионов Bi^{3+} . Внизу располагается черная зона, свидетельствующая о присутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

10. Обнаружение ионов ртути (I, II) и свинца в отсутствие висмута в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают 3—5 капель раствора, хроматограмму промывают 2—3 каплями воды и проявляют раствором иодида калия.

Сверху вниз по колонке образуются следующие зоны: темно-зеленая зона ионов ртути (I); желтая зона ионов свинца и ярко-красная узкая зона ртути (II). Ниже располагается голубая зона ионов меди, постепенно приобретающая буро-зеленую окраску, и затем розовая зона ионов кобальта.

Зона, содержащая ионы меди, маскирует зону ионов свинца, поэтому ионы свинца лучше определять при помощи родизоната натрия. На фильтровальную бумагу «синяя лента» наносят каплю раствора родизоната натрия и после ее впитывания добавляют 1—2 капли исследуемого раствора. В центр пятна снова вносят 1—2 капли насыщенного водного раствора родизоната натрия. В присутствии ионов свинца образуется фиолетово-розовое пятно или кольцо, которое промывают 2 н. раствором уксусной кислоты. Зона ионов свинца перемещается к периферии пятна. В этом случае ионы висмута не мешают обнаружению ионов свинца.

11. Обнаружение ионов цинка в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают 3—4 капли исследуемого раствора. Хроматограмму промывают 2 каплями воды и проявляют раствором тетрароданомеркуроата аммония, после чего промывают 2—3 каплями раствора азотной кислоты. Образование голубой зоны свидетельствует о присутствии ионов цинка. Если в растворе отсутствуют ионы кобальта, то необходимо перед определением ионов цинка ввести в исследуемый раствор 1—2 капли разбавленного водного раствора соли кобальта, а также рекомендуется осадить ионы тяжелых металлов едким натром.

Для обнаружения ионов цинка фильтрат, полученный после осаждения нерастворимых оснований, исследуют. Через окись алюминия пропускают каплю сильно разбавленного раствора нитрата кобальта, 5 капель фильтрата, 3 капли раствора тетрароданомеркуроата аммония и 1—2 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Сразу же образуется голубая зона, свидетельствующая о присутствии ионов цинка.

12. Обнаружение ионов марганца в растворе смеси катионов проводят оксихроматографическим методом. Через колонку, содержащую окись алюминия и периодат натрия (10 : 1) пропускают 3—4 капли исследуемого раствора и промывают хроматограмму 10—15 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. В середине колонки образуется красно-фиолетовая зона, свойственная соединениям марганца (VII).

13. Обнаружение ионов натрия в растворе смеси катионов с применением катионита СБСР или пермутит-калия. Для обнаружения катионов Na^+ нельзя применять «окись алюминия для хроматографии», так как натрий входит в состав этого сорбента. Поэтому для обнаружения Na^+ применяют пермутит-калий или катионит СБСР.

Катионит СБСР предварительно обрабатывают кислотой для перевода его в Н-форму. Катионы натрия не сорбируются катионитом СБСР, тогда как все катионы сорбируются им. Пермутит-калий сорбирует катионы II, III и IV аналитических групп, а ионы I аналитической группы почти не сорбируются им и обнаруживаются в первых каплях фильтрата.

Анализируемый раствор пропускают через слой пермутит-калия или катионита СБСР высотой 20—25 мм.

В первых же каплях фильтрата можно обнаружить ионы натрия реакцией с уранилацетатом.

14. Обнаружение ионов аммония, алюминия и железа (II). Ионы Al^{3+} , Fe^{2+} и NH_4^+ обнаруживают в первоначальном растворе предварительными исследованиями — обычными капельными реакциями. Ионы аммония обнаруживают действием едкого натра по выделению аммиака, ионы Fe^{2+} реакцией с гексацианоферритом (III) калия. Ионы Al^{3+} открывают капельной реакцией с ализарином.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОРБИРУЕМОСТИ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

При пропускании раствора смеси катионов пяти аналитических групп через оксид алюминия и последующем промывании первичной хроматограммы водой или кислотой на колонке образуются три цветные зоны:

- а) желтая, содержащая ионы железа;
- б) голубая, содержащая ионы меди;
- в) розовая, содержащая ионы кобальта.

При промывании колонки катионы, в соответствии с их положением в сорбционном ряду, могут быть разделены на следующие фракции фильтрата:

1. $\text{As}^{\text{III}} > \text{Sb}^{\text{III}} > \text{Sn}^{2+} = \text{Bi}^{3+} > [\text{Hg}_2]^{2+} >$
2. $> \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} >$
3. $> \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} >$
4. $> \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Mn}^{2+} >$
 $> \text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$

1. Разделение смеси катионов. Берут стеклянную колонку высотой 130—170 мм и диаметром 15 мм со стеклянным пористым дном. На дно колонки кладут кружок фильтровальной бумаги. В колонку вносят суспензию окиси алюминия слоем высотой 6—9 см. Для этого 10 г сорбента тщательно смешивают с 20 мл воды и смесь помещают в колонку. После того как вода в основном отфильтруется и над поверхностью сорбента останется столбик воды высотой 0,5 мл, в колонку над слоем сорбента помещают кружок фильтровальной бумаги. Через колонку пропускают 5—6 мл раствора смеси катионов.

Образовавшуюся хроматограмму промывают водой, а затем 2 н. раствором азотной кислоты. Фильтрат собирают в приемники с учетом разделения на группы. После отбора фильтратов проводят анализ каждой порции фильтрата в отдельности по методикам, указанным выше.

Если предварительными исследованиями установлено отсутствие ионов Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{2+} в исследуемом растворе, то перед началом хроматографического разделения к 5—6 мл этого раствора приливают по 3—4 капли 2 н. растворов нитратов этих катионов. Приливание указанных солей к исследуемому раствору вызывается необходимостью разделения раствора на отдельные порции фильтрата.

Необходимость введения ионов Mn^{2+} в исследуемый раствор вызывается следующим. Ионы Ba^{2+} находятся в сорбционном ряду близко от ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , их разделяют только ионы Mn^{2+} . Поэтому в отсутствие ионов Mn^{2+} ионы Ba^{2+} , которые мешают определению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , легко могут попасть в фильтрат, содержащий эти катионы. Обычные же способы отделения ионов Ba^{2+} сложны и трудоемки.

Прибавление ионов Co^{2+} дает возможность отделять ионы бария от ионов серебра, мешающих обнаружению ионов бария в виде хромата бария. Ионы серебра образуют с хроматом калия кирпичнокрасный осадок, который маскирует желтый осадок хромата бария.

Прибавление катионов Fe^{3+} необходимо для полного отделения ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} от остальных катионов, так как ионы Fe^{3+} , стоящие в сорбционном ряду ниже $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} , не вымываются водой из колонки вследствие образования аморфного осадка гидроокиси железа бурого цвета, задерживающего Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Только при промывании колонки кислотой Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ переходят в фильтрат.

После того как к 5—6 мл исследуемого раствора прибавлено по 3—4 капли 2 н. растворов нитратов Mn^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} , раствор вносят в приготовленную колонку с окисью алюминия. На колонке образуются три зоны: в верхней части хроматограммы — коричнево-бурая зона (Fe^{3+}), ниже — голубая зона (Cu^{2+}), под которой располагается розовая зона (Co^{2+}).

Катионы из колонки вымывают сначала водой до полного удаления, а затем 2 н. раствором азотной кислоты. Для получения более концентрированного раствора рекомендуется первые порции фильтрата, не содержащие исследуемых катионов, отбросить и собирать фракции с момента появления в них ионов NH_4^+ , которые обнару-

живают при помощи реактива Несслера или гексанитрокобальтата натрия.

Для обнаружения ионов NH_4^+ фильтрат собирают в приемник с одним из указанных реактивов до появления желтого или красно-бурого осадка. После этого колонку промывают водой и собирают отдельные фракции фильтратов для анализа.

Фракцию I получают путем вымывания катионов водой из колонки до появления в фильтрате ионов марганца (капельная реакция на фильтровальной бумаге с бензидином в аммиачной среде). Эта фракция может содержать Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Фильтрат бесцветен.

Во второй приемник собирают фракцию II до начала вымывания ионов Co^{2+} , что легко определяют по появлению розовой окраски в капле фильтрата. Фракция II содержит Mn^{2+} и следы Ba^{2+} ; фильтрат бесцветен.

В третий приемник собирают фракцию III до появления ионов меди, о присутствии которых судят по окрашиванию фильтрата в голубой цвет или же определяют их капельной реакцией на фильтровальной бумаге с рубеноводородной кислотой по образованию черного пятна. Если ионы Cu^{2+} отсутствуют в растворе, то фракции III и IV собирают вместе.

Фракция III может содержать Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Ag^+ . Фильтрат окрашен в розовый цвет.

В четвертый приемник собирают фракцию IV до полного вытеснения ионов меди, что легко может быть замечено по вымыванию голубой зоны из колонки сорбента. Кроме того, в этот фильтрат собирают еще несколько бесцветных капель раствора, в которых могут содержаться ионы свинца. Таким образом, фракция IV может содержать ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} . Фильтрат голубого цвета.

В пятый приемник собирают фракцию V до полного вымывания ионов Fe^{3+} , промывая колонку 2 н. HNO_3 . Фракция V часто бывает мутной вследствие гидролиза соли железа. Фильтрат перед исследованием подкисляют 2 н. HNO_3 для растворения осадка.

Фракция может содержать ионы алюминия, ртути (II), железа (III), хрома и следы висмута (III) и ртути (I).

В шестой приемник при промывании колонки азотной кислотой собирают фракцию VI, содержащую ионы висмута и ртути (I).

2. Сбор фракции I в отсутствие ионов аммония. Если предварительными исследованиями установлено отсутствие в растворе ионов аммония, то фракцию I собирают следующим образом. На одно часовое стекло наливают раствор гексанитрокобальтиата натрия, на другое — раствор карбоната аммония.

После пропускания исследуемого раствора через колонку фильтрат собирают по каплям попеременно в два часовых стекла. После появления осадка на том или другом приемнике подставляют чистый приемник и собирают фильтрат I до появления ионов марганца, которые могут быть обнаружены в фильтрате по синей окраске с помощью реакции с бензидином в аммиачной среде на фильтровальной бумаге.

Появление желтого осадка на часовом стекле, содержащем раствор гексанитрокобальтиата натрия, свидетельствует о наличии ионов K^+ в растворе, и обнаружение его во фракции I можно не проводить.

Появление белого осадка на часовом стекле, содержащем карбонат аммония, и отсутствие осадка на стекле с раствором гексанитрокобальтиата натрия указывает на присутствие Sr^{2+} , Ca^{2+} или же ионов Mn^{2+} , следы которого имеются в фильтрате.

Последующим анализом фракции I определяют ее качественный состав.

3. Сбор фракций III и IV в отсутствие ионов меди. Если в исследуемом растворе отсутствуют ионы Cu^{2+} , то фракции III и IV собирают в один приемник. Сбор фильтрата проводят до полного выхода ионов, расположенных в сорбционном ряду ниже Fe^{3+} . Этот фильтрат может содержать катионы Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ и Pb^{2+} . Последующее обнаружение указанных катионов проводят, как указано на стр. 201.

3. АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ

1. Анализ фракции I (NH_4^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+). Ионы аммония и натрия во фракции I можно не определять, так как их обнаруживают в предварительных исследованиях (см. стр. 196).

Если ионы NH_4^+ присутствуют в растворе, их необходимо удалить. После удаления ионов аммония открывают K^+ реакцией с гексанитрокобальтиатом натрия.

Перед обнаружением Ca^{2+} и Sr^{2+} убеждаются в отсутствии Ba^{2+} в исследуемом растворе при помощи реакции с хроматом калия в уксуснокислой среде, после чего приступают к обнаружению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Ионы кальция могут быть обнаружены по образованию белого кристаллического осадка с гексацианоферратом калия (II), ионы стронция обнаруживают действием сульфата аммония при кипячении или действием гипсовой воды по образованию белого нерастворимого осадка. Открытию ионов Sr^{2+} сульфатом аммония ионы Ca^{2+} не мешают, образуя с ним при кипячении растворимый комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

Лучше всего Ca^{2+} обнаруживать при помощи индикатора мурексида. Для этого готовят смесь, состоящую из 100 частей окиси алюминия и 10 частей двузамещенного фосфата натрия; этой смесью заполняют стеклянную колонку, через которую пропускают 3—5 капель исследуемого раствора, содержащего мурексид.

При наличии в растворе ионов Ca^{2+} в колонке образуется оранжевая зона.

2. Анализ фракции II (Mn^{2+} , следы Ba^{2+}). Обнаружение Mn^{2+} не проводят, так как этот ион обнаруживают в предварительных исследованиях раствора (см. стр. 187).

Для обнаружения Ba^{2+} 2 капли фильтрата наносят на часовое стекло с заранее приготовленной смесью раствора хромата калия и уксусной кислоты. Наличие желтого осадка хромата бария свидетельствует о появлении Ba^{2+} в фильтрате.

3. Анализ фракции III (Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+). Для обнаружения Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ через окись алюминия, предварительно промытую 5 каплями 2 н. NaOH , пропускают 3 капли фракции III. После промывания хроматограммы каплей воды образуются две зоны: вверху темно-коричневая зона (Ag_2O) и ниже светло-фиолетовая зона (Co^{2+}). Хроматограмму проявляют 2 каплями концентрированного раствора аммиака для обнаружения ионов никеля. При этом зона, содержащая ионы кобальта, приобретает буро-фиолетовую окраску, свойственную аммиакату кобальта; ниже проявляется голубая зона, содержащая аммиакат никеля.

Ионы цинка открывают следующим образом. Через колонку с окисью алюминия пропускают фракцию III и колонку промывают водой. Хроматограмму проявляют

раствором тетрароданомеркуроата аммония и 2 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. Перед зоной, содержащей Co^{2+} , появляется голубая зона, указывающая на наличие ионов цинка в исследуемом растворе.

Ионы кадмия открывают в отдельной колонке с окисью алюминия, через которую пропускают концентрированный раствор HCl и затем 3 капли фракции III, после чего через колонку пропускают сероводород. Через 1 мин в средней части хроматограммы образуется желтая зона (CdS). Иногда в верхней части колонки образуется темная зона сульфидов серебра и меди, которые присутствуют во фракции III. Однако образование этих сульфидов не мешает обнаружению ионов кадмия, сорбируемость которых значительно меньше, чем сорбируемость ионов серебра и меди.

Для обнаружения ионов Mg^{2+} к 3 каплям фракции III приливают раствор сульфида аммония и осадок сульфидов отфильтровывают. К фильтрату приливают щелочной раствор дифенилкарбазида. Образование фиолетового окрашивания свидетельствует о присутствии в растворе ионов Mg^{2+} .

Ионы Ba^{2+} обнаруживают во фракции II.

4. Анализ фракции IV (Cu^{2+} , Pb^{2+}). Обнаружение Cu^{2+} и Pb^{2+} при совместном присутствии проводят двумя способами.

Через окись алюминия пропускают 3—4 капли фракции IV, после чего хроматограмму промывают 2 н. раствором HCl для осаждения ионов свинца в виде хлорида и проявляют 2 н. раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для дополнительного обнаружения и связывания ионов меди. В средней части колонки появляется красно-коричневая зона $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После этого хроматограмму проявляют 2н. раствором иодида калия. Перед красно-коричневой зоной образуется желтая зона (иодид свинца).

При обнаружении ионов свинца в отсутствие ионов меди хроматограмму не проявляют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а сразу же вводят 2 н. раствор йодида калия.

Ионы Pb^{2+} можно также открывать при помощи родизоната натрия (см. стр. 191).

5. Анализ фракции V (Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , следы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Bi^{3+}). Ионы Hg^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ открывают, проявляя хроматограмму раствором иодида калия. Вверху обра-

зуется темно-зеленая зона ($[\text{Hg}_2]^{2+}$), внизу — яркая красно-оранжевая зона (Hg^{2+}).

Обнаружению Cr^{3+} реакцией с бензидином мешают ионы Pb^{2+} , которые дают синее окрашивание с бензидином, а потому, прежде чем открывать Cr^{3+} , необходимо убедиться в полном отсутствии ионов свинца. Если же ионы Pb^{2+} присутствуют во фракции V, то их осаждают раствором серной кислоты. После этого в полученном фильтрате обнаруживают катионы Cr^{3+} , окисляя их в ионы CrO_4^{2-} перекисью натрия в щелочной среде с последующей реакцией с бензидином (синее окрашивание на фильтровальной бумаге).

6. Анализ фракции VI ($[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+}). Для обнаружения $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} через окись алюминия пропускают 3 капли фракции VI и после промывания водой хроматограмму проявляют раствором тиомочевины. Вверху проявляется желтая зона ионов Bi^{3+} , ниже которой располагается черная зона, содержащая ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Анализ фракций V и VI можно не проводить, если присутствующие в них ионы обнаруживают в предварительных исследованиях.

4. АНАЛИЗ РАСТВОРА СМЕСИ КАТИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-}

К исследуемому раствору катионов пяти групп прибавляют избыток HCl до полного осаждения хлоридов свинца, серебра и ртути. При этом осадок фосфатов различных катионов растворяется. В осадке остаются сульфаты и хлориды соответствующих катионов. Анализ хлоридов и сульфатов проводят по методике, принятой в классическом качественном анализе.

Фильтрат, полученный после осаждения хлоридов и сульфатов и растворения фосфатов, подвергают предварительному исследованию для обнаружения катионов непосредственно из раствора (см. стр. 192).

Схема хроматографического обнаружения катионов подгруппы мышьяка в растворе смеси катионов следующая:

а) предварительно определяют наличие ионов подгруппы мышьяка по образованию желтой зоны в верхней части колонки при проявлении хроматограммы сероводородом (см. стр. 193);

б) проводят хроматографическое обнаружение ионов мышьяка из общей смеси ионов проявлением хроматограммы раствором AgNO_3 (см. стр. 194).

Ионы сурьмы открывают после отделения их от других катионов гидролизом, хроматографированием раствора и проявлением хроматограммы сероводородом (см. стр. 193).

Обнаружение олова проводят после предварительного отделения их от раствора катионов едким натром в виде станнита с последующим восстановлением его в Sn^{2+} (см. стр. 195).

После предварительных исследований проводят хроматографическое разделение раствора катионов и хроматографический анализ каждой группы в отдельности.

Для этого избыток хлоридов удаляют реакцией с нитратом ртути (I) до полного осаждения ионов Cl^- . Раствор, освобожденный от Cl^- , нейтрализуют 2 н. раствором NaOH до появления первой мути, которую растворяют в 1—2 каплях 2 н. HNO_3 .

Хроматографическое разделение раствора проводят по методике, приведенной на стр. 197, с последующим хроматографическим анализом полученных фракций (см. стр. 200).

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Аналитическое применение ионообменной хроматографии чрезвычайно разнообразно [4, 6, 11, 18, 28—33, 35, 61, 71—79].

Ионообменная хроматография не является самостоятельным методом количественного анализа. Ее используют лишь как вспомогательный метод, т. е. метод разделения и выделения веществ, предшествующий количественному определению веществ. Ионообменная хроматография используется в самых различных целях:

1. Определение общего солесодержания в растворах электролитов.

2. Разделение ионов путем выделения одного из них (или группы ионов) из смеси.

3. Концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов:

4. Проведение процессов окисления и восстановления на колонке.

5. Удаление ионов из раствора, мешающих выполнению различных анализов.

Выделенные компоненты определяют обычными химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Хроматографическое разделение на ионообменивающих сорбентах широко используется в практике количественного анализа. Нередки случаи, когда количественное определение веществ без их предварительного хроматографического разделения невозможно. Применение хроматографии для разделения смесей во много раз ускоряет процесс анализа, уменьшает потери вещества.

Способы получения ионообменных хроматограмм

Многочисленными работами показано, что разделение ионов и определение их концентраций хроматографическим методом могут быть осуществлены на основе различных принципов.

1. Замещение одного катиона (иона) другим с целью последующего его количественного определения. Строгая эквивалентность ионообменных реакций может служить основой для разработки ряда своеобразных методов определения концентрации солей в растворах. Общая схема ионообменной реакции на катионите выражается уравнением



где RH — ионообменник; R — неподвижный анион ионообменника (макроанион); H^+ — подвижный катион ионообменника; Kt^+ — катион электролита, содержащегося в исследуемом растворе; An^- — анион этого же электролита.

Если равновесие ионообменной реакции смещено слева направо, то ионы, содержащиеся в катионите, можно полностью заместить на катионы хроматографируемого раствора с последующим определением их классическими методами. Таким способом определяют содержание электролитов в растворах, содержание солей органических кислот в фармацевтических препаратах и т. д. Известна методика определения сульфатов в воде, фосфат-ионов

при анализе фосфоритов и в ряде других случаев [80—83, 84].

2. Разделение катионов с использованием их амфотерных свойств. Для разделения катионов раствор, содержащий смесь амфотерных и неамфотерных катионов, пропускают через катионит в водородной форме, после чего сорбент промывают раствором щелочи. При этом амфотерные ионы, образующие в избытке щелочи соответствующие анионы, проходят в фильтрат, а неамфотерные ионы в виде гидроокисей осаждаются на зернах катионита.

Так можно отделить алюминий, цинк, молибден, сурьму, вольфрам, мышьяк (V) от железа, меди и других элементов [85—87].

Метод отделения амфотерных катионов имеет существенное преимущество вследствие устранения соосаждения амфотерных катионов с осадками гидроокисей.

Однако наибольшее применение получило разделение катионов, основанное на использовании амфотерных свойств катионов в сочетании с их способностью к комплексообразованию [51, 88—94].

3. Разделение катионов, основанное на способности их к комплексообразованию. Многие исследователи [35, 93—99] показали, что разделение ионов с использованием комплексообразования позволяет по-новому разрешить многие сложные аналитические проблемы. Можно указать три способа, используемые для разделения катионов:

А. Разделение катионов в присутствии комплексообразующих веществ. Разделение металлов в среде хлористоводородной кислоты. Разделение металлов может быть основано на их свойстве образовывать хлоридокомплексы в концентрированных растворах хлористоводородной кислоты.

Катионы, образующие в этих условиях комплексные хлоридные ионы, полностью поглощаются анионитами. Сорбция анионов зависит от концентрации как ионов металлов, так и комплексообразующих ионов и pH среды. Изменяя концентрацию хлоридных ионов, можно осуществить ряд разделений металлов. Например, олово, сурьма, теллур, предварительно поглощенные высокоосновными анионитами в виде ионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, могут быть последовательно извлечены из ко-

лонки разбавленными растворами HCl. Однако в этих же условиях анионит поглощает такие металлы, как цинк, кадмий, ртуть (II), таллий, свинец, сурьму (III), висмут, рутений (IV), осмий (IV), радий (III), ирридий (IV), палладий (II), платину (IV), серебро, золото (III) и др.

Разделение в иодидной среде. Аналогично предыдущему, разделение катионов может осуществляться в этих условиях в присутствии избытка иодидных ионов, так, например, отделение висмута от меди и свинца, ртути (II) от цинка, марганца и др.

Разделение в присутствии ЭДТА*. В присутствии ЭДТА при соответствующих значениях pH многие катионы превращаются в отрицательно заряженные комплексные анионы и могут быть отделены от катионов. Лишь очень немногие катионы в присутствии ЭДТА при pH от 3—5, в том числе и ионы уранила, остаются свободными и не образуют комплексных анионов.

Принципиальное разделение с помощью ЭДТА осуществляют следующим образом. К анализируемому раствору приливают ЭДТА, при выпадении осадка раствор подкисляют, а затем нейтрализуют аммиаком до перехода окраски метилового оранжевого в желтую. Полученный раствор разбавляют, пропускают через колонку с катионитом и при последующем промывании его соответствующим вытесняющим раствором извлекают сорбированные вещества.

Б. Разделение катионов на основе их взаимодействия с анионитами, насыщенными анионами (лигандами). Этим методом на колонке с анионитом в цитратной форме разделяются ионы магния, кальция, стронция, бария. Последние в этих условиях могут быть отделены от ионов железа, меди, никеля.

В. Разделение катионов на основе принципа комплексобразования между промывающим раствором и сорбированными ионитом катионами. В этом случае раствор, содержащий смесь катионов, пропускают через катионит в H-форме, на котором в результате обменной реакции поглощаются катионы, после чего через сорбент пропускают раствор вещества, образующего устойчивые отри-

* ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота, широко распространенное комплексобразующее вещество. Чаще используют натриевую соль этой кислоты (трилон Б). Для разделения используют 10%-ный раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты в разбавленном растворе аммиака, который нейтрализуют по лакмусу.

цательно заряженные комплексные ионы с одним из катионов, находящихся в сорбированном состоянии на колонке. Другие катионы либо образуют с раствором электролита положительно заряженные комплексные ионы, либо остаются в виде «простых» ионов. Катионы, образующие отрицательные комплексные ионы, проходят в фильтрат. Катионы, не образующие комплексных ионов, остаются на катионите.

В качестве комплексообразующих веществ применяют лимонную, винную, сульфосалициловую кислоты, пиррофосфат натрия, оксалат аммония, глицерин и другие соединения.

Методом ионообменной хроматографии можно разделить на катионите близкие по свойствам редкоземельные элементы, используя различия констант нестойкости их комплексных соединений при разных значениях pH. В основе разделения их с помощью ионообменной хроматографии лежит различие в свойствах их комплексных соединений, поскольку именно в комплексных соединениях наиболее полно проявляются и находят отражение тонкие различия в величинах ионных радиусов и строении электронных оболочек.

4. Разделение системы анионы — катионы — молекулы слабых электролитов. С помощью ионообменной хроматографии можно осуществить разделение системы анионы — катионы — молекулы. Таким образом отделяют щелочные металлы, никель и другие ионы от слабых электролитов.

5. Количественное разделение на сильнокислотных катионитах близких по свойствам щелочных металлов. Разделение осуществляется по принципу последовательного вымывания сорбированных катионов 0,1—0,3 н. растворами хлористоводородной кислоты.

6. Концентрирование ионов из разбавленных растворов. Пропускают большой объем раствора, содержащего следы примесей, через катионит или анионит и затем проводят элюирование (вымывание), например, небольшим количеством раствора хлористоводородной кислоты, получают значительно более концентрированные растворы, в которых легче в дальнейшем проводить определение катионов химическими и физико-химическими методами.

Ионный обмен и комплексообразование [94, 95, 99, 100] дают возможность проводить концентрирование и

извлечение из отходов производства и сточных вод следов многих металлов: меди из вод производства ацетатного шелка, серебра из сточных вод фотофабрик, хрома из промывных вод цехов гальванопокрытий, цинка и никеля из травильных растворов и т. д.

7. Использование ионитов в качестве окислителей — восстановителей. Восстановительные свойства некоторых катионитов используются в количественном анализе. Например, сульфуголь КУ-1 восстанавливает трехвалентное железо, шестивалентный молибден до пятивалентного, бихромат-ионы до ионов трехвалентного хрома.

В ряде случаев можно искусственно получить иониты в определенных формах путем насыщения их соответствующими окислителями или восстановителями (одновалентной медью, двухвалентным железом и др.). Возможно ввести в процессе синтеза в каркас ионита активные группы, обладающие окислительно-восстановительными свойствами. Иониты, содержащие окислительно-восстановительные группы, называются редокс-ионитами.

Подготовка колонки и ионитов

Для ионообменной хроматографии в количественном анализе применяют в большинстве случаев стеклянные колонки диаметром 12 мм и высотой 300 мм, верхняя часть которых расширена для облегчения внесения жидкости в колонку. Внизу колонка имеет впаянный перфорированный стеклянный фильтр *. Нижняя часть колонки оттянута до 10 мм и служит для надевания резиновой трубки, имеющей винтовой зажим. Можно изготовить колонку со стеклянным краном.

Часто применяют в лабораториях другие виды колонок (рис. 43). Колонка состоит из двух сообщающихся трубок, одна из которых является узким сифоном. Свободный конец сифона опускают в дистиллированную воду, которую набирают в таком количестве, чтобы уровень воды был выше перфорированной пластинки 3 на 200—300 мм, не допуская при этом появления пузырьков воздуха. Для разделения ионов обычно берут 10 г воз-

* Рекомендуется применять колонки с впаянным стеклянным фильтром № 2 для предупреждения потери осадков гидроокисей кадмия, железа и др. в процессе промывания колонок растворами.

душно-сухого ионита с размером зерен 0,25—0,20 мм. Навеску ионита помещают в стакан, заливают насыщенным раствором хлорида натрия и выдерживают в течение 24 ч (вся масса ионита должна находиться под раствором). Через 24 ч раствор удаляют и ионит отмывают водой декантацией (жидкость сливают после осаждения зерен на дно стакана). Набухший ионит переносят в колонку, в которую предварительно на $\frac{1}{3}$ ее объема за-

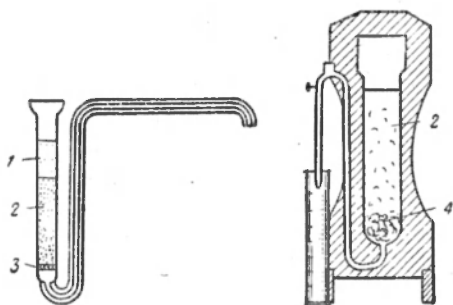


Рис. 43. Адсорбционные колонки:

1 — конечный уровень жидкости; 2 — адсорбент; 3 — пористый фильтр; 4 — стеклянная вата

ливают воду, чтобы исключить попадание пузырьков воздуха в пространство между зернами ионита. Обычно ионит занимает половину объема колонки. Необходимо помнить, что над слоем ионита все время должна находиться жидкость.

При практическом использовании ионитов последние очищают от посторонних примесей (железа, органических веществ) путем обработки их растворами кислот и щелочей. Для получения определенных солевых форм ионитов применяют промывание их растворами солей, кислот и щелочей. Способ обработки ионитов выбирают в зависимости от их марки. В рассмотренных здесь работах по разделению ионов будут применяться лишь сильнокислотные катиониты в Н-форме и высокоосновные аниониты в Cl-форме. В связи с этим в дальнейшем будут приведены способы подготовки ионитов только для указанных случаев.

Для удаления из ионитов примесей железа (III) сорбенты промывают раствором HCl . Ионит помещают в колонку и пропускают через нее 2 н. раствор HCl до полного удаления из колонки ионов Fe^{3+} (проба с гексацианоферратом (II) калия). После промывания кислотой уровень жидкости в колонке спускают до верхнего слоя катионита и отмывают катионит от избытка кислоты 50 мл дистиллированной воды.

Для удаления из катионита органических примесей приливают в колонку 10%-ный раствор едкого натра, оставляя его в контакте с катионитом на 30—40 мин. После этого раствор из колонки удаляют, а к иониту прибавляют свежую порцию раствора щелочи. Такую обработку проводят 3—4 раза до исчезновения окраски раствора щелочи.

Контроль чистоты катионита нужно вести не только по цвету фильтрата, но и по его окисляемости. Окисляемость фильтрата должна достигать окисляемости дистиллированной воды. Определение окисляемости следует проводить по методике, представленной в ГОСТе [102].

После пропускания щелочи катионит промывают 50 мл дистиллированной воды и переводят катионит из натриевой в водородную форму с помощью HCl .

Для удаления органических примесей из высокоосновного анионита (АВ-17) приливают 4%-ный раствор NaOH , а из среднеосновного анионита (ЭДЭ-10) — 2%-ный раствор соды (стр. 209).

Контроль чистоты анионита проводят по цвету, окисляемости и отрицательной реакции в фильтрате на присутствие Cl^- (проба с AgNO_3). Отмывают анионит от избытка щелочи охлажденной прокипяченной дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Приготовленный анионит в OH -форме представляет собой высокополимерное основание.

Для получения анионита в Cl -форме прежде всего через эту же колонку пропускают 200—250 мл 2М раствора HCl до выравнивания концентраций исходного раствора и вытекающего фильтрата. Отмывку высокоосновного анионита от избытка кислоты проводят этиловым или метиловым спиртом. Переведенный таким образом в Cl -форму анионит может быть использован для проведения хроматографических разделений.

Регенерация катионитов. При регенерации катионита колонку присоединяют к склянке с нижним тубусом (располагающуюся выше колонки) и наполненную титрованным 2 н. раствором HCl . Скорость протекания жидкости через ионит обычно составляет 1 мл/мин. Регенерацию катионита заканчивают, когда концентрация кислоты в вытекающем из колонки растворе будет равна концентрации исходного раствора.

После пропускания раствора кислоты жидкость в колонке опускают до верхнего слоя катионита и промывают катионит дистиллированной водой. Полноту отмывания катионита от кислоты проверяют по индикатору метиловому оранжевому. На часовое стекло берут каплю вытекающего из колонки раствора, добавляют каплю индикатора. При желтой окраске раствора считают, что катионит полностью отмыт от кислоты. Катионит, переведенный таким образом в H -форму, подготовлен для проведения хроматографических разделений.

Приготовление других форм катионитов описано в отдельных методиках анализа.

Регенерация анионитов. При регенерации анионита, т. е. переводе его в Cl -форму, колонку с анионитом можно присоединить к склянке с нижним тубусом (находящейся выше колонки), наполненной титрованным раствором 2 н. раствора HCl . Скорость протекания жидкости 1 мл/мин. Регенерацию анионита заканчивают, когда концентрация Cl^- в вытекающем из колонки растворе будет равна концентрации Cl^- в исходном растворе кислоты.

В процессе регенерации анионита последовательно отбирают пробы фильтрата по 5 мл и определяют в них содержание Cl^- меркурометрическим методом [79]. Затем анионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , или спиртом (высокоосновные аниониты). Подготовленный анионит в Cl -форме используется для хроматографических разделений.

С методами испытания и подготовки ионитов можно познакомиться по ГОСТам [102—107]. Переведение анионитов в другие формы (нитратные, фосфатные, цитратные, сульфатные) будет рассматриваться в отдельных методиках. Известны методы прямого титрования сульфокатионитов [101].

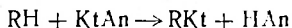
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение общей концентрации электролитов в растворе

Цель работы: определение содержания перхлората калия в растворе.

При пропускании анализируемого раствора соли через колонку с катионитом в Н-форме катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе. Количество выделившейся кислоты определяют титрованием щелочью.

Процесс ионного обмена протекает по схеме



где RH — сильнокислотный катионит.

Можно проводить определение содержания в растворе любой соли, если сама соль и ее кислота хорошо растворимы в воде. Для случаев определения солей, подвергающихся гидролизу, или солей, кислоты которых нерастворимы в воде, применяют обмен в неводных средах. В качестве сильнокислотных катионитов используют катиониты марок СБС, СДВ-3, КУ-2 и др.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения готовят 0,25 н. раствор соли. 10 мл анализируемого раствора вносят в колонку диаметром 12 мм и высотой 300 мм, заполненную 10 г сильнокислотного катионита в Н-форме, подготовленного, как указано на стр. 209. Раствор пропускают через катионит со скоростью 1 мл/мин. Вытекающий из колонки фильтрат собирают в мерную колбу на 100 мл. Затем через катионит пропускают 60—80 мл дистиллированной воды отдельными порциями по 4—5 мл. Новую порцию воды вливают после того, как впитается предыдущая. Полноту вымывания выделившейся кислоты из катионита проверяют с индикатором метиловым оранжевым; для этого берут на часовое стекло каплю вытекающего из колонки раствора и прибавляют индикатор. Если при этом окраска становится желтой, считают, что кислота полностью извлечена из катионита.

Все промывные воды собирают в одну мерную колбу. Доводят объем до метки водой и перемешивают раствор. 25 мл полученного раствора оттитровывают 0,05 н. раствором NaOH. Проводят два параллельных титрования.

Содержание соли (мг) в 10 мл анализируемого раствора вычисляют по формуле

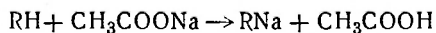
$$q = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \mathcal{E}_{\text{соли}}}{a},$$

где N_{NaOH} — нормальность раствора едкого натра, г-экв/л; V_{NaOH} — объем раствора едкого натра, израсходованный на одно титрование, мл; $\mathcal{E}_{\text{соли}}$ — грамм-эквивалент соли; V — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части раствора, мл. Катионит после работы регенерируют 2 н. раствором HCl, переводя его вновь в водородную форму по методике, приведенной на стр. 209.

Работа 2. Выделение органических кислот на ионите [76]

Цель работы: выделение уксусной кислоты из ее соли с помощью катионита.

При прохождении раствора ацетата натрия через колонку, наполненную катионитом в водородной форме, происходит гидролитическое расщепление соли с выделением эквивалентного количества уксусной кислоты по уравнению



Образующаяся при этом уксусная кислота вымывается из колонки.

По количеству выделившейся кислоты (мг-экв) и навеске исходной соли можно вычислить процентное содержание твердого вещества и воды в ацетатной соли.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колонку заполняют катионитом КУ-2 или СБС в Н-форме, подготовленными, как указано на стр. 209. Приготавливают раствор ацетата натрия, для чего около 2 г кристаллогидрата ацетата натрия взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,002 г и количественно

переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем дистиллированной водой до метки и раствор перемешивают. 10 мл анализируемого раствора соли пропускают через колонку с катионитом со скоростью 1 мл/мин.

При пропускании раствора ацетата натрия через ионит происходит гидролитическое расщепление соли. Образующуюся кислоту вымывают из катионита дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем водой до метки и раствор перемешивают. 25 мл фильтрата берут для титрования 0,05 н. раствором едкого натра с индикатором фенолфталеином. Содержание соли в 50 мл анализируемого раствора вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \mathcal{E}_{\text{соли}} V_5}{a}$$

где N — нормальность раствора едкого натра, г-экв/л; V — объем раствора едкого натра, израсходованный на одно титрование, мл; \mathcal{E} — эквивалент соли, равный ее молекулярной массе ($M=82,0$); V — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части раствора, мл; 5 — разведение исходного раствора.

Содержание воды в исходной навеске ацетата натрия (в процентах) вычисляют по формуле

$$w = \frac{Q - q}{Q} 100,$$

где Q — навеска исходной соли, г; q — количество твердого вещества, г.

После работы катионит регенерируют 2 н. раствором HCl по методике, описанной на стр. 209.

Р а б о т а 3. Определение содержания сульфат-ионов в растворе [84]

Цель работы: определение содержания сульфат-ионов в растворе с помощью катионита КУ-2 в водородной форме.

В основу метода определения концентрации солей в растворах положена строгая эквивалентность ионообменных реакций.

Если ионообменная реакция протекает до конца, то, ацидометрически оттитровывая водородные ионы, можно рассчитать число *мг-экв* всех содержащихся в растворе анионов, эквивалентно связанных с Н-ионами.

На этом принципе основано определение сульфат-ионов в водопроводной воде и солевых растворах в присутствии хлоридных ионов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В работе используют катионит КУ-2 в водородной форме, приготовленный, как указано на стр. 209. 10 мл анализируемого раствора, содержащего ионы Cl^- , SO_4^{2-} (от 2 до 3 *мг-экв* каждого), пропускают со скоростью 1 *мл/мин* через колонку, заполненную 10 г сильнокислотного катионита в Н-форме. Затем катионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды количественно собирают в мерную колбу емкостью 100 *мл*, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. 25 *мл* фильтрата переносят в коническую колбу и титруют 0,05 н. раствором едкого натра с метиловым красным. Во второй аликвотной части раствора (25 *мл*) определяют содержание ионов Cl^- меркурометрическим методом с индикатором дифенилкарбазоном [79].

Содержание сульфат-ионов (*г-экв/л*) в анализируемом растворе (*q*) рассчитывают по формуле

$$q = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) 1000}{V},$$

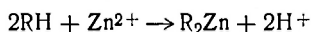
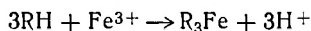
где *V* — объем анализируемого раствора, *мл*; *N* — нормальность раствора едкого натра, *г-экв/л*; *V*₁ — объем раствора едкого натра, пошедшего на титрование 1/4 части фильтрата, *мл*; *V*₂ — объем раствора закиси ртути, пошедшей на титрование 1/4 части фильтрата, *мл*; *N*₂ — нормальность нитрата закиси ртути, *г-экв/л*.

По окончании работы катионит регенерируют (см. стр. 211) и повторно выполняют определение сульфат-ионов путем катионирования.

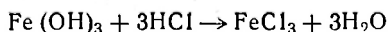
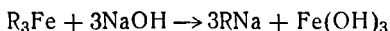
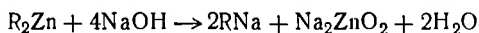
Работа 4. Разделение катионов цинка и железа (III) [76, 79]

Цель работы: разделение катионов цинка и железа с помощью катионита на основе способности цинка к образованию в щелочной среде отрицательных ионов.

Раствор, содержащий смесь катионов цинка и железа (III), пропускают через катионит в Н-форме. При этом происходит поглощение катионов по уравнениям:



Затем катионит промывают раствором щелочи. При этом катионы цинка образуют отрицательные анионы, которые проходят в фильтрат. Ионы железа (III) образуют гидроокись, которая осаждается на зернах ионита. Железо извлекают из катионита 2 н. раствором HCl. Реакции, протекающие на катионите, можно выразить уравнениями:



МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

20 мл раствора, содержащего 2,5 ммоль соли цинка и 5 ммоль соли железа (III) (можно взять любые растворимые соли), пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку, содержащую 10 г сильноокислотного катионита СДВ-3 или КУ-2 в Н-форме. Катионит промывают 20 мл дистиллированной воды. Для извлечения катионов цинка через катионит пропускают 200—250 мл 10%-ного раствора NaOH, заливая раствор в колонку отдельными порциями по 4—5 мл. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы цинка, собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Полноту извлечения ионов цинка из катионита проверяют реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: берут каплю вытекающего раствора на часовое стекло, добавляют 2 капли 4 н. раствора HCl и каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Zn^{2+} выпадает белый осадок $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Содержание цинка в полученном растворе определяют комплексонометрическим методом. Для этого раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. В коническую колбу пипеткой отбирают 25 мл полученного раствора, добавляют 4 н. раствора HCl до pH 5—6 (проверка по индикаторной бумаге), чтобы перевести ZnO_2^{2-} в Zn^{2+} , затем приливают 25 мл аммиачной буферной смеси, вносят 0,01—0,05 г индикатора хром-темно-синего (в сухом виде, растертым с NaCl в соотношении 1 : 100) и титруют 0,02 н. раствором комплексона III до изменения сине-красной окраски раствора в синюю.

Содержание цинка (mg) вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{компл}} V_{\text{компл}} \Theta_{Zn} V'}{a},$$

где $N_{\text{компл}}$ — нормальность раствора комплексона III, г-экв/л; $V_{\text{компл}}$ — объем раствора комплексона III, израсходованный на одно титрование, мл; Θ_{Zn} — эквивалент цинка, равный $1/2$ его атомного веса; V' — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части раствора, мл.

После извлечения цинка катионит промывают 20 мл дистиллированной воды, фильтрат отбрасывают. Для извлечения ионов железа (III) через катионит пропускают 200 мл 2 н. раствора HCl. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы железа (III), собирают в коническую колбу объемом 250 мл. Полноту извлечения железа (III) проверяют реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии Fe^{3+} выпадает синий осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

В коническую колбу вносят 5—6 гранул металлического цинка или стружек, колбу закрывают пробкой, снабженной клапаном Бунзена, и нагревают на водяной бане до полного растворения цинка. При этом ионы Fe^{3+} восстанавливаются до Fe^{2+} . После растворения цинка раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Содержание Fe^{2+} в растворе определяют перманганометрическим методом. В коническую колбу пипеткой отбирают 25 мл полученного раствора, приливают 10—

15 мл раствора Циммермана — Рейнгардта * для предотвращения окисления хлорид-ионов, затем смесь разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 100 мл и медленно титруют 0,05 н. раствором перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Содержание ионов железа (III) (в мг) вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \mathcal{E}_{\text{Fe}} V'}{a},$$

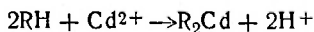
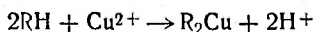
где N — нормальность раствора KMnO_4 , г-экв/л; V — объем раствора KMnO_4 , израсходованный на одно титрование, мл; \mathcal{E}_{Fe} — эквивалент железа, равный его атомному весу; V' — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части раствора, мл.

Работа 5. Разделение катионов меди и кадмия на катионите, основанное на использовании комплексообразования [76, 90]

Цель работы: разделение и определение катионов меди и кадмия в растворе.

Для разделения меди и кадмия применяют катиониты в Н-форме, используя различное отношение меди и кадмия к щелочному раствору глицерина. Катионы меди в щелочной среде образуют с глицерином комплекс глицерата меди; катионы кадмия не взаимодействуют с глицерином, а с едким натром они образуют гидроокись.

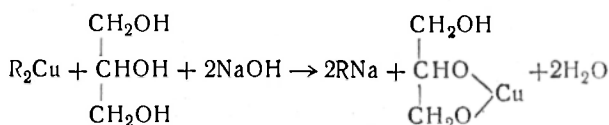
При пропускании раствора, содержащего смесь катионов меди и кадмия, через катионит в Н-форме происходит поглощение катионов в результате обменной реакции по следующим уравнениям:



При промывании катионита щелочным раствором глицерина катионы меди образуют комплекс в соответствии с

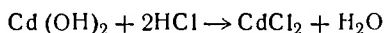
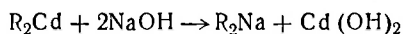
* Для приготовления раствора Циммермана — Рейнгардта растворяют 70 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды, приливают к раствору 125 мл концентрированной серной кислоты и 125 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты, после чего раствор разбавляют водой до 1 л.

уравнением



Комплекс меди переходит в фильтрат № 1, а катионы кадмия образуют со щелочью гидроокись в виде $Cd(OH)_2$, которая остается в катионите. Кадмий извлекают из катионита 2 н. раствором HCl (фильтрат № 2).

Ионообменные процессы, происходящие на катионите, можно представить следующими уравнениями:



В фильтрате № 1 определяют медь иодометрическим, в фильтрате № 2 — кадмий комплексонометрическим методом.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

10 мл раствора, содержащего 2,5 ммоль соли меди и 125 ммоль соли кадмия (можно взять любые растворимые соли), пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку, наполненную 10 г сильнокислотного катионита СДВ-3 в Н-форме. Катионит промывают 20 мл дистиллированной воды. Для извлечения катионов меди через сорбент пропускают 50—70 мл * щелочного раствора глицерина, содержащего в 100 мл 5 г едкого натра и 5 мл глицерина. Раствор приливают отдельными порциями по 4—5 мл. Вытекающий из колонки раствор, содержащий глицерат меди, собирают в мерную колбу емкостью 100 мл.

Полноту извлечения катионов меди из катионита проверяют реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$. Для этого берут на часовое стекло каплю вытекающего из колонки раствора, добавляют 2 капли 2 н. раствора HCl и каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии Cu^{2+} выпадает красно-коричневый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

* В зависимости от структуры ионита иногда приходится увеличивать объем промывающего раствора до 200 мл.

Содержание меди в растворе определяют иодометрическим методом. Для этого фильтрат в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. 25 мл полученного раствора отбирают пипеткой в коническую колбу, добавляют по каплям 4 н. раствор H_2SO_4 для разрушения комплекса глицерата меди и достижения рН 1—2 (проверяют по индикаторной бумаге), прибавляют 3 г KI или соответствующее количество раствора иодида. Выделившийся иод оттитровывают 0,02 н. раствором тиосульфата натрия при интенсивном перемешивании. Под конец титрования прибавляют 1—2 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора. Содержание меди (мг) в 10 мл анализируемого раствора вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \mathcal{E}_{\text{Cu}} V'}{a},$$

где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г-экв/л; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на одно титрование, мл; \mathcal{E}_{Cu} — эквивалент меди, равный его атомному весу; V' — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части раствора, мл.

После извлечения меди пропускают через катионит 20 мл дистиллированной воды, чтобы отмыть его от избытка щелочного раствора глицерина.

Для извлечения ионов кадмия пропускают через катионит около 80 мл 2 н. раствора HCl . Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы кадмия, собирают в мерную колбу емкостью 100 мл (если необходимо увеличить объем промывающего раствора, пользуются колбой емкостью на 200 мл).

Полноту извлечения катионов кадмия из катионита проверяют реакцией с сероводородной водой. В присутствии Cd^{2+} выпадает желтый осадок. Определение содержания ионов кадмия в хлоридном растворе проводят комплексонометрическим методом. Для этого раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В коническую колбу пипеткой отбирают 25 мл полученного раствора, добавляют концентрированного аммиака, доведя рН до 9—10 (проверяют по индикаторной бумаге), прибавляют 15 мл буферной смеси, индикатор эриохром темно-синий (0,01—0,05 г смеси

с хлоридом натрия в соотношении 1:100) и титруют 0,05 н. раствором комплексона III до изменения винно-красной окраски раствора в синюю. Титрование лучше проводить при нагревании раствора на водяной бане до 40—60° С, чтобы более четко определить конец титрования.

Содержание кадмия (мг) вычисляют по формуле

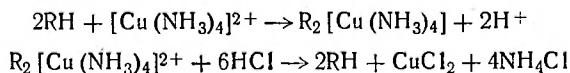
$$q = \frac{N_{\text{компл}} V_{\text{компл}} \mathcal{E}_{\text{Cd}} V'}{a},$$

где $N_{\text{компл}}$ — нормальность раствора комплексона III, г-экв/л; $V_{\text{компл}}$ — объем раствора комплексона III, израсходованный на одно титрование, мл; \mathcal{E} — эквивалент кадмия, равный $1/2$ его атомного веса; V' — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части, мл.

Работа 6. Разделение катионов меди и свинца на катионите с применением комплексообразования [76, 90]

Цель работы: разделение катионов меди и свинца на катионите на основе их способности к комплексообразованию.

В присутствии комплексообразующих реагентов — винной кислоты и аммиака — катионы меди образуют устойчивые комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а катионы свинца образуют тартратные комплексные анионы $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{2-}$. При пропускании через катионит в Н-форме раствора, содержащего медь в виде $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а свинец в виде $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{2-}$, комплексные катионы меди поглощаются катионитом, а комплексные анионы свинца проходят в фильтрат. Медь из катионита извлекают 2 н. раствором HCl. Реакции ионного обмена, протекающие на катионите, можно представить следующими уравнениями:



МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

10 мл раствора, содержащего 5 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 2 ммоль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, вносят пипеткой в стаканчик, добавляют 3 г винной кислоты до полного растворения и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученный раствор пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку с 10 г сильнокислотного катионита СДВ-3 в Н-форме.

Для вымывания из катионита комплексных анионов свинца пропускают через колонку 200 мл раствора, содержащего 3 г винной кислоты и 10 мл концентрированного раствора аммиака в 100 мл раствора. Промывание проводят отдельными порциями раствора по 3—4 мл. Вытекающий из колонки фильтрат, содержащий тартратные комплексные анионы свинца, собирают в стакан емкостью 400 мл.

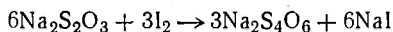
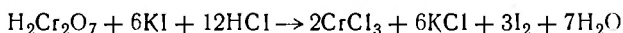
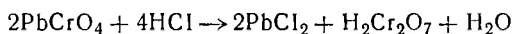
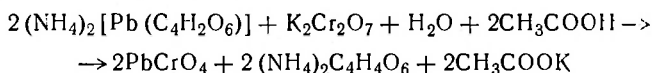
Полноту вымывания свинца из катионита проверяют реакцией с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для этого берут каплю вытекающего из колонки раствора на часовое стекло, добавляют каплю раствора CH_3COONa и 2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В присутствии ионов Pb^{2+} выпадает желтый осадок PbCrO_4 .

Содержание свинца в растворе определяют иодометрическим или спектрофотометрическим методами [79]. Для этого к раствору, собранному в стакан, приливают 20 мл 2 н. раствора ацетата натрия, 10 мл 2 н. уксусной кислоты и нагревают до кипения, затем прибавляют 20 мл 10%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кипятят несколько минут и оставляют стоять в течение часа на горячей водяной бане. Далее осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, до полного обесцвечивания бумаги фильтра.

Осадок хромата свинца растворяют на фильтре в 150 мл горячего раствора «хлоридной смеси»*, прибавляемой порциями по 5—10 мл (каждой порции дают стечь, прежде чем прибавляют новую).

* «Хлоридная смесь» — к 1 л насыщенного при комнатной температуре раствора хлорида натрия прибавляют 150 мл воды и 100 мл концентрированного раствора HCl .

Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 200—250 мл, раствор охлаждают, доводят до метки «хлоридной смесью». Отбирают в коническую колбу пипеткой 20—25 мл полученного раствора, прибавляют 3 г KI и титруют выделившийся иод стандартным 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, затем вводят 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до перехода окраски из синей в зеленую (или зеленоватую). В основе иодометрического определения свинца лежат следующие реакции:



Содержание свинца (*мг*) вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \mathcal{E}_{\text{Pb}} V'}{a},$$

где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г-экв/л; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на одно титрование, мл; \mathcal{E}_{Pb} — эквивалент свинца, равный $1/3$ его атомного веса; V' — общий объем раствора, мл; a — объем аликвотной части, мл.

После вымывания ионов свинца пропускают через катионит 20 мл дистиллированной воды. Полученный фильтрат выбрасывают.

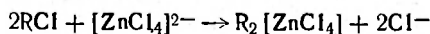
Для извлечения ионов меди через катионит пропускают 200 мл 2 н. раствора HCl, заливают кислоту в колонку порциями по 4—5 мл. Вытекающий из колонки раствор, содержащий катионы меди, собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Полноту извлечения катионов меди из катионита проверяют реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Содержание меди в растворе определяют иодометрическим методом. Отбирают в коническую колбу пипеткой 25 мл полученного раствора, прибавляют 3 г KI. Выделившийся иод оттитровывают 0,02 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Титрование и расчет содержания меди производят аналогично тому, как указано на стр. 221.

Работа 7. Разделение катионов цинка и никеля на анионите в Cl-форме [79, 91]

Цель работы: разделение катионов цинка и никеля на анионите на основе способности катионов цинка в хлоридной среде образовывать отрицательно заряженные хлоридные комплексы.

При пропускании через колонку с анионитом в Cl-форме раствора, содержащего катионы никеля и хлоридные комплексы цинка, ионы никеля остаются в фильтрате, а хлоридные комплексы цинка поглощаются анионитом:



Ионы цинка извлекают из анионита промыванием дистиллированной водой, при этом хлоридные комплексы цинка разрушаются и катионы цинка проходят в фильтрат.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

20 мл раствора, содержащего по 10 ммоль солей цинка и никеля (можно взять любые растворимые соли), вносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до объема 4 н. раствором HCl так, чтобы анализируемый раствор был приблизительно 2 н. по HCl и перемешивают. Полученный раствор содержит хлоридные комплексные анионы цинка и катионы никеля.

10 мл анализируемого раствора отбирают пипеткой и пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку, содержащую 10 г высокоосновного анионита АВ-17 в Cl-форме, колонку предварительно промывают 100 мл 2 н. раствором HCl для того, чтобы раствор между зернами катионита в колонке был также 2 н. концентрации.

Для вымывания из анионита катионов никеля через колонку пропускают около 200 мл 2 н. раствора HCl. Вытекающий из колонки фильтрат и промывные воды, содержащие катионы никеля, собирают в мерную колбу емкостью 250 мл.

Полноту вымывания катионов никеля проверяют по реакции с диметилглиоксимом. Для этого берут каплю вытекающего из колонки фильтрата на часовое стекло, добавляют 2—3 капли раствора аммиака и каплю рас-

твора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} выпадает ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля.

Содержание ионов никеля определяют комплексонометрическим методом. Для этого раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. 25 мл полученного раствора отбирают в коническую колбу, добавляют концентрированный раствор аммиака до запаха (для нейтрализации HCl), прибавляют 0,1—0,2 г индикатора мурексида (готовят тщательным растиранием в ступке 0,1 г индикатора с 10 г NaCl) и титруют 0,05 н. раствором комплексона III до изменения желтой окраски раствора в фиолетовую. Содержание никеля (в мг) вычисляют по формуле

$$q = \frac{N_{\text{компл}} V_{\text{компл}} \mathcal{E}_{\text{Ni}} V'}{a},$$

$N_{\text{компл}}$ — нормальность раствора комплексона III, г-экв/л; $V_{\text{компл}}$ — объем комплексона III, израсходованный на одно титрование, мл; \mathcal{E}_{Ni} — эквивалент никеля, равный $1/2$ его атомного веса; V' — общий объем раствора, мл; a — аликвотная часть раствора, мл.

Для извлечения ионов цинка анионит промывают 250 мл дистиллированной воды. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Полноту извлечения ионов цинка из анионита проверяют реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Содержание ионов цинка в полученном растворе определяют комплексонометрическим методом. Отбирают в коническую колбу пипеткой 25 мл раствора, добавляют 25 мл аммиачной буферной смеси, 0,01—0,05 г индикатора хром-темно-синего и титруют 0,05 н. раствором комплексона III до перехода фиолетово-красной окраски в синюю. Рассчитывают содержание цинка в растворе.

Работа 8. Разделение щелочных металлов на катионите [5, 24]

Цель работы: разделение и количественное определение катионов калия и натрия на катионите КУ-2 в водородной форме.

На избирательную способность ионообменной смолы КУ-2 большое влияние оказывает процентное содержание в ней дивинилбензола. Введение дивинилбензола да-

ет возможность связать линейные полимеры стирола в сетчатую структуру. Чем больше содержание дивинилбензола в ионите, тем меньше его набухаемость. Вводя различные количества (от 2 до 24%) дивинилбензола, можно изменять величину набухаемости и обменной емкости ионита, степень гидратации ионов, что дает возможность разделять ионы различного радиуса.

Хроматографическое разделение ионов натрия и калия методом вытеснения проводят в трех колонках, заполненных образцами катионита КУ-2 в Н-форме с содержанием дивинилбензола соответственно 2, 9, 16%. В качестве вытесняющего раствора применяют 0,1 н. раствор HCl.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Взвешивают 10 г (в пересчете на сухое вещество) набухшего, предварительно подготовленного образца смолы КУ-2 в Н-форме (в пересчете на сухое вещество), заливают в стакане водой и переносят в колонку. Воду в колонке спускают до верхнего уровня смолы.

В колонку осторожно вносят 3 мл раствора, содержащего 100 мг хлоридов калия и натрия (в расчете на K^+ и Na^+ в эквимоллярных соотношениях). Раствор пропускают через колонку со скоростью 1 мл/мин. Затем колонку промывают порциями по 2—3 мл дистиллированной воды и осторожно (смола не должна взмутиться) наливают 2 мл 0,1 н. раствора HCl. После чего пропускают 0,1 н. раствор хлористоводородной кислоты со скоростью 1 мл/мин. Фильтраты отбирают порциями ио

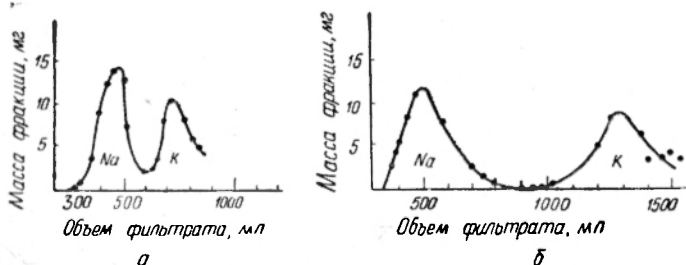


Рис. 44. Выходные кривые для ионов натрия и калия для смолы КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола:

а — 2% ДВБ; б — 16% ДВБ

25 мл. Желательно проводить опыт с применением пробоотборника.

Содержание щелочных металлов определяют при помощи пламенного фотометра. По полученным данным строят кривые, где по оси ординат откладывают значения массы фракций металлов (m_2), а по оси абсцисс объем фильтрата в мл (рис. 44). Из экспериментальных данных [36] можно сделать вывод об избирательных свойствах образцов ионита КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола.

Работа 9. Определение относительной сорбционной способности ионов и их коэффициентов распределения [89, 97]

Цель работы: определение сорбционной способности ионов Fe^{3+} и Ti^{IV} из сернокислых растворов на катионите КУ-2 в Н-форме.

Для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения ионов обычно определяют сорбцию ионов ионообменными смолами из тех или иных растворов. Из применяемых в хроматографии методов определения сорбируемости ионов наиболее простым является метод определения коэффициента распределения того или иного иона между ионообменной смолой и растворами.

Коэффициенты распределения K_p определяют путем встряхивания точной навески воздушно-сухой смолы с определенным объемом исследуемого раствора до достижения равновесия. Затем в аликвотной части раствора определяют тем или иным способом количество непоглощенных смолой ионов [79]. Коэффициент распределения K_p вычисляют по формуле

$$K_p = \frac{\bar{q}}{q - \bar{q}} \cdot \frac{V}{m},$$

где q — содержание иона в первоначальном растворе, г; \bar{q} — количество иона, сорбированного смолой, г; V — объем раствора, мл; m — навеска смолы, г.

Возможность разделения ионов определяется отношением коэффициентов распределения этих ионов, определенных в одинаковых условиях.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение коэффициента распределения ионов титана (IV). В две колбы с пробками вносят по 0,5 г воздушно-сухой смолы КУ-2 в Н-форме, 1 мл раствора сульфата титана, содержащего 1 мг ионов Ti^{IV} .

В первую колбу помещают 49 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , во вторую — 49 мл 1 н. раствора H_2SO_4 . Колбы закрывают и их содержимое встряхивают в течение 4 ч. Затем в каждой колбе определяют количество непоглощенных смолой ионов титана. Для этого отбирают из каждой колбы по 10 мл раствора, вносят эти растворы в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют по 30 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , по 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и доводят объемы растворов до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 .

Измеряют интенсивность окраски полученных растворов на фотоэлектроколориметре. Предварительно готовят серию стандартных растворов, содержащих ионы Ti^{IV} , с концентрацией от 0,01 до 1 мг и строят калибровочный график. На основании полученных данных вычисляют содержание титана в растворах и его коэффициент распределения.

Определение коэффициента распределения ионов железа (III). Методика определения коэффициента распределения ионов Fe^{3+} аналогична предыдущей. Для определения берут 1 мл раствора сульфата железа, содержащий 1 мг ионов Fe^{3+} .

Содержание ионов Fe^{3+} в растворе определяют по следующей методике. Из колб после встряхивания отбирают по 10 мл раствора, переносят в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют 30 мл воды, 1 мл раствора HNO_3 (1 : 1) и 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония. Объемы растворов доводят до метки водой. Измеряют интенсивность окраски растворов на фотоэлектроколориметре.

На основании полученных данных вычисляют коэффициент распределения железа (III). Затем находят отношение коэффициентов распределения Fe^{3+} и Ti^{IV} для 0,1 н. и 1 н. растворов серной кислоты.

Работа 10. Определение констант обмена [24, 76, 96]

Цель работы: определение констант обмена для пары ионов.

Экспериментальное определение константы обмена сводится к определению объема промывающего раствора (0,75 н. раствора HCl), отвечающего максимуму концентрации элемента в зоне.

Расчет констант обмена проводят по следующему уравнению:

$$K = \frac{V_{\max} [H^+]^2}{E^2 V},$$

где V_{\max} — объем промывающего раствора, соответствующий максимуму концентрации элемента в зоне, мл; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в промывающем растворе кислоты, мг-экв/мл; z — заряд вытесняемого иона (в данном случае $z_{Ca} = 2$ и $z_{Zn} = 2$); E — полная емкость смолы, мг-экв/см³; V — объем, занимаемый навеской смолы, взятой для опыта, см³.

Методика определения константы обмена отличается простотой и сводится к снятию выходной кривой. Степень хроматографического разделения характеризуется приближенно величиной разности между максимумами зон компонентов (ΔV_{\max}).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В стакане взвешивают около 6 г (в пересчете на сухое вещество) подготовленной (стр. 209) и набухшей смолы КУ-2 в H-форме. Смолу заливают водой и переносят в колонку диаметром 1,5 мм и высотой 20 см. Воду сливают до верхнего уровня смолы. В колонку осторожно вносят 2 мл 1 н. раствора CaCl₂ (1% от массы смолы). Раствор пропускают через слой смолы со скоростью 1 мл/мин.

Затем колонку промывают 20 мл дистиллированной воды со скоростью 1 мл/мин, промывание ведут осторожно, так, чтобы смола не взмучилась. После этого через колонку с той же скоростью пропускают 5—10 мл 0,75 н. раствора HCl. Фильтрат собирают по 25 мл в мерные колбы и определяют в каждой из них содержание Ca²⁺ трилонометрическим методом [79].

Перед комплексометрическим титрованием раствор необходимо перенести в коническую колбу и нейтрализо-

вать концентрированным аммиаком до нейтральной реакции по универсальному индикатору, после чего добавляют 5 мл буферного раствора и титруют 0,05 н. раствором комплексона III в присутствии индикатора эриохрома черного.

По полученным данным опыта строят выходную кривую, отражающую изменение концентрации ионов кальция в отдельных порциях фильтрата. По этой кривой определяют объем промывного раствора (V_{\max}), соответствующий максимальной концентрации элемента в зоне. Расчет константы обмена проводят по формуле, приведенной на стр. 230.

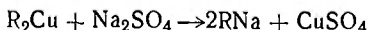
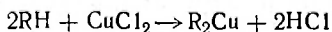
По аналогичной методике проводят опыт с раствором $ZnCl_2$. Сравнивают величины V_{\max} и константы обмена. Находят ΔV для пары Ca^{2+} и Zn^{2+} и делают вывод о степени хроматографического разделения.

Работа 11. Препаративное получение веществ методом обмена на колонке [76]

Цель работы: получение чистого препарата сульфата меди из хлорида меди способом ионного обмена на катионите КУ-2 в Н-форме.

Через катионит КУ-2 в Н-форме пропускают раствор хлорида меди до полного насыщения его ионами Cu^{2+} . Затем через катионит пропускают раствор сульфата натрия до полного вытеснения ионов Cu^{2+} из ионита.

Химические реакции, протекающие в колонке, можно описать следующими уравнениями:



МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колонку высотой 200 мм и диаметром 12 мм вносят 10 г набухшей ионообменной смолы марки КУ-2 в Н-форме. Затем через смолу пропускают порциями по 2—3 мл 0,1 н. раствор хлорида меди до тех пор, пока концентрация вытекающего из колонки раствора не будет равна исходной концентрации, что контролируют путем определения содержания ионов меди (II) в растворе иодометрическим методом. Для этого 25 мл фильтрата переносят

в коническую колбу, добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , а затем 1,5—2,0 г KI и сразу же титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабо-желтой окраски. В конце титрования добавляют 1 мл раствора крахмала. Титрование заканчивают, когда исчезает синяя окраска от одной капли раствора.

Нормальность раствора CuCl_2 и титр его вычисляют по формулам:

$$N_{\text{CuCl}_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{CuCl}_2}};$$

$$T_{\text{CuCl}_2/\text{Cu}} = \frac{N_{\text{CuCl}_2} \mathcal{E}_{\text{Cu}}}{1000}.$$

После насыщения ионами Cu^{2+} ионит промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl^- (проба с AgNO_3) и пропускают через него 1 н. раствор сульфата натрия до полного вытеснения ионов Cu^{2+} из ионита (проба с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, объем доводят до метки водой и, взяв 25 мл раствора, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Содержание CuSO_4 в растворе вычисляют по формуле

$$q_{\text{CuSO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} V}{25},$$

где V — объем раствора, мл.

Работа 12. Концентрирование ионов из разбавленных растворов

Цель работы: концентрирование на ионите микроколичеств меди из сильно разбавленного раствора и определение ее количественного содержания.

Основным условием для успешного извлечения ионов из разбавленных растворов является достаточно сильная сорбируемость его на данном сорбенте. Установлено, что если выделяемый ион обладает наилучшей сорбируемостью по сравнению с другими, присутствующими в растворе, то независимо от его концентрации он не рассеивается по колонке, а всегда концентрируется в верхней ее части.

Адсорбция ионов выполняется двумя методами: динамическим или статическим [87]. Последний представляет собой процесс поглощения из замкнутого объема раствора или газа.

Адсорбция динамическим методом обычно осуществляется в колонке, заполненной слоем сорбента, через который пропускают раствор, содержащий адсорбируемые микропримеси. Верхний слой сорбента при этом все время соприкасается со свежим раствором, т. е. находится в условиях наивысшей концентрации адсорбируемых веществ. Продукты же взаимодействия адсорбента с раствором, например ионы водорода, переходя в раствор в ходе ионного обмена, все время удаляются из слоя сорбента, замещаясь свежим раствором. Это создает очень благоприятные условия для полного и быстрого извлечения примесей.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колонку длиной 150 мм и диаметром 10 мм вносят катионит КУ-2 в Н-форме (высота слоя 150 мм). Через катионит пропускают 2 мл 0,001 н. раствора нитрата меди (II), создавая разрежение водоструйным насосом. Затем из катионита извлекают медь 2 н. раствором HCl в мерную колбу на 100 мл. Содержание меди определяют иодометрически [79].

Аналогично ставят опыт, взяв колонку с пермутитом. Через колонку пропускают 2 л 0,001 н. раствора нитрата меди, создавая разрежение водоструйным насосом. Затем количественно переносят пермутит в коническую колбу, вносят 40 мл 5%-ного раствора HCl и добавляют 2 г сухого иодида калия, не содержащего свободного иода. Выделившийся в результате реакции иод оттитровывают 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования 0,1%-ный раствор крахмала. По количеству израсходованного раствора тиосульфата рассчитывают содержание ионов меди [79], сорбированных пермутитом.

Содержание ионов меди (мг) в фильтрате рассчитывают по формуле

$$q_{\text{Cu}} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \mathcal{E}_{\text{Cu}}$$

(здесь $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = 63$).

Зная количество меди, содержащееся в исходном растворе (q_{Cu}), и количество меди, извлеченное из катионита КУ-2 (q'_{Cu}), можно рассчитать процент извлечения меди из раствора

$$x = \frac{q_{\text{Cu}} - q'_{\text{Cu}}}{q_{\text{Cu}}} \cdot 100\%.$$

Аналогично проводят опыт на колонке с низкоосновным ионитом ЭДЭ-10П в СI- или ОН-форме. В первом случае концентрирование происходит за счет комплексообразования, а во втором случае — за счет осадкообразования.

Литература

1. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова. Усп. хим., 8, 1535, (1939).
2. «Хроматографический метод разделения ионов». ИЛ., М., 1940.
3. В. В. Рачинский. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд-во «Наука», 1964.
4. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон. Хроматография в биологии. Изд-во АН СССР, М., 1953.
5. М. М. Сенявин. Ионный обмен и его применение. Изд-во АН СССР, М., 1959.
6. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. В. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
7. E. Glueskauf, Trans. Turad. Soc., 51, 1540, (1955).
8. В. С. Голубев, Г. М. Панченков. Изд-во АН СССР, Сибирское, отд., 3, (1962).
9. О. М. Тодес, В. В. Рачинский. ЖФХ, 29, 1951, (1955).
10. О. М. Тодес, Я. М. Биксон. ДАН СССР, 75, 727, (1950).
11. Ф. Гельферих. Иониты. ИЛ, М., 1962.
12. В. И. Горшков, Г. М. Панченков. ДАН СССР, 114, 575, (1957).
13. Р. Беррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, М., 1948.
14. T. Giddings. T. Chem., Phys., 31, 1463, (1959).
15. A. P. Martin, R. L. N. Singe. Biochem. T., 35, 1358, (1941).
16. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон. ЖПХ, 1948, 21, 937.
17. В. В. Рачинский. ДАН СССР, 88, 701, (1953); ЖФХ, 36, 2018, (1962).
18. К. В. Чмутов. Хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1962.
19. В. В. Рачинский. ЖФХ, 31, 444, (1957); Сб. исследований в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1959.
20. Н. Н. Туницкий. ДАН СССР, 99, 577, 1954.
21. В. П. Мелешко. Труды Воронежского Гос. ун-та, 49, 55, 1957.
22. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов. ЖФХ, 1945, 19, 253.

23. В. И. Горшков, А. А. Шабанов, П. М. Панченков. ЖФХ, 1960, 34, 2530; 1962, 36, 1695.
24. М. М. Сенявин, Г. М. Колосова, А. Б. Пашков. Труды Комиссии по аналитической химии, т. XI. Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 406.
25. А. Т. Давыдов, И. Я. Левицкий. Труды НИИ Химии ХГУ, 10, 1953, стр. 221.
26. «Хроматография», ИЛ, М., 1949.
27. «Хроматография», Изд-во ЛГУ, 1956.
28. «Исследования в области ионообменной хроматографии». Изд-во АН СССР, М., 1955.
29. «Исследования в области ионообменной хроматографии». Изд-во АН СССР, М., 1957.
30. «Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии». Изд-во АН СССР, М., 1959.
31. «Хроматография, ее теория и применение». Изд-во АН СССР, М., 1960.
32. «Исследования в области промышленного применения сорбентов». Изд-во АН СССР, М., 1961.
33. «Ионный обмен и хроматография». Рефераты и краткие сообщения. Изд-во Воронежского Государственного университета, 1965.
34. Г. Томас. Ионный обмен. ИЛ, М., 1951.
35. Ф. Наход. В сб.: «Ионный обмен». ИЛ, М., 1951.
36. A. W. Adamson, J. J. Crossman. J. Chem. Phys. 17, 1002, (1949).
37. L. G. Sillen. Arkiv für Kemi, min. o. geo, 22A, № 15, 1, (1945).
38. L. G. Sillen, E. Ekadahl. Arkiv für Kemi. min. o. geo, 22A, № 16, 1, (1946).
39. L. G. Sillen, Arkiv für Kemi, 2, N 34, 477, 1950.
40. P. M. Barrer, T. Chem. Soc. (London), 2342, (1950).
41. R. M. Barrer, W. Buser, W. F. Grötter, Helv. chim. Acta, 39, 518, (1956).
42. R. M. Barrer, E. A. Whita, T. Chem. Soc., London, 1961, (1952).
43. Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг, В. Н. Свешников. Изв. АН СССР, Сер. хим., 6. 1381, (1937).
44. Е. Н. Гапон, Г. М. Шуваева. ДАН СССР, 70, 1007, (1956).
45. C. B. Amphlett, L. A. Mc. Donald, M. J. Redman. J. Inorg. a Nucleum chem., 6, N 3, 220, (1958).
46. K. A. Kraus, L. S. Johnson, Nature, 177, 4520, 1128, (1956).
47. С. Б. Бреслер, Ю. Д. Синочкин, А. И. Егоров, Д. А. Перумов. Радиохимия, 1, вып. 6, 507, (1959).
48. Д. И. Рябчиков, И. К. Цитович, М. К. Торпуджиан. ДАН СССР, 156, 110, (1964).
49. D. K. Hale, Chem. and Ind., 1147, (1955).
50. Muendel C. H., W. A. Selke. Ind Engug. Chem., 47, 374, (1955).
51. Е. Б. Тростянская. Ионный обмен и его применение. Изд-во АН СССР, М., 1959.

52. А. В. Апелъцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов. Иониты и их применение. Стандартгиз, М., 1948.
53. К. М. Ольшанова. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 278.
54. А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина. Коллоидн. ж., 11, 308, (1949).
55. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ф. М. Шемякин. ДАН СССР, 58, 595, (1947).
56. Н. А. Шилов. Труды Российского научно-химического общества, 2, 1, (1920).
57. G. Shwab, Angew. Chem., 50, 546, 691, (1937); 32, 666 (1939); 53, 39, (1940).
58. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖАХ, 3, 203, (1948); 4, 131, (1949).
59. К. М. Ольшанова. Сборник методических работ Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. 1, Пищепромиздат, 1957.
60. H. Eilenmeier, H. Dahn, Helv. chim. acta, 22, 1369, (1939).
61. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов. Хроматографический анализ. Госхимиздат, М., 1955.
62. Ф. Г. Прохоров, К. А. Янковский. Зав. лаб., 13, 1947, стр. 65.
63. К. В. Чмутов, В. Т. Авгуль. Автоматические приборы в колонном хроматографическом анализе. Изд-во АН СССР, М., 1961.
64. Е. М. Брумберг. ДАН СССР, 72, 885, (1950).
65. R. Williams, N. Kirby, Science, 107, 481, (1948).
66. В. В. Рачинский. Изв. ТСХА, 2(33), 157, (1960).
67. Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон. ДАН СССР, 60, 1189 (1948); 95, 567 (1954).
68. Г. В. Троицкий. Биохимия, 5, 375, (1940).
69. Е. М. Брумберг, Н. И. Бережная, В. П. Душкинский, Е. С. Манойлов. ДАН СССР, 74, 747, (1950).
70. К. М. Ольшанова. Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VI, Пищепромиздат, 1956, стр. 163.
71. Р. Кунин, Р. Майерс. Ионообменные смолы. ИЛ, М., 1952.
72. Р. Гриссбах. Теория и практика ионного обмена. ИЛ, М., 1963.
73. Ф. М. Шемякин. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 80.
74. О. Самуэльсои. Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, М., 1955.
75. В. Б. Алесковский и др. Физико-химические методы анализа. Изд-во «Химия», М., 1964.
76. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1965.
77. Д. И. Рябчиков, И. К. Цитович. Ионообменные смолы и их применение. Изд-во АН СССР, М., 1962.

78. А. А. Морозов, Н. А. Кисель, Н. Л. Оленович. Практическое руководство по хроматографическому анализу. Изд-во Одесского Гос. ун-та, 1961.

79. А. П. Крешков. Основы аналитической химии, ч. 2. Изд-во «Химия», М., 1965.

80. Г. А. Вайсман, М. М. Ямпольская, Зав. лаб., 16, 621, 1950.

81. В. А. Хализова, Л. П. Волкова, Е. П. Смирнова. В сб.: «Минеральное сырье», 1960, вып. 1, стр. 307—310.

82. Ю. И. Усатенко, Л. И. Гуреева. Зав. лаб., 22, 1956, стр. 781.

83. Ю. В. Морачевский, М. Н. Зверева, А. А. Кузнецова. Зав. лаб. 22, 1956, стр. 1170.

84. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 5, Госгеотехиздат, 1959.

85. Л. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова. ЖАХ, 11, 278, (1956).

86. И. П. Алимарин, А. М. Медведева. Зав. лаб., 20, 1954, стр. 911.

87. Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемыслова. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, 1955, стр. 318.

88. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская, Н. М. Ростокская. Вестник МГУ, 3, 67, (1956); 6, 73, (1956).

89. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская. В сб.: «Хроматография и ее применение», 3139. Изд-во АН СССР, 1960, стр. 373.

90. А. П. Крешков, Е. Н. Саюшкина. В сб.: «Исследования в области ионообменной хроматографии». Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 191.

91. К. Краус, Ф. Нельсон. В сб.: «Химия ядерного горючего». Госхимиздат, М., стр. 353, 1956.

92. К. Kraus, E. Moori, J. Am. Chem. Soc., 75, 1460, (1953).

93. Д. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова. ДАН СССР, 96, 761, (1954).

94. Ю. М. Кострикин, Ю. Ю. Лурье. Зав. лаб., 14, 1948, стр. 173.

95. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер. Зав. лаб., 22, 1956, стр. 488.

96. М. М. Сеиявин, Н. К. Галкина, Р. Н. Рубинштейн. ЖФХ, 36, 1861, (1962).

97. И. П. Алимарин, А. М. Медведева. Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 251.

98. Л. А. Юркова. Автореф. канд. дис. М., 1967.

99. Г. В. Муромцева. Автореф. канд. дис. М., 1967.

100. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук. В сб.: «Хроматография, ее теория и применение». Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 56.

101. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Ахрименко. В сб.: «Теория и практика ионообменных материалов». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 110.

102. Иониты, ГОСТ 10896—64. Методы подготовки к испытанию.

103. Иониты, ГОСТ 10899—64. Методы определения химической устойчивости.

104. Иониты, ГОСТ 10895—64. Методы определения обменной емкости в динамических условиях.

105. Иониты, ГОСТ 10897—64. Методические определения обменной емкости в статических условиях.

106. Иониты, ГОСТ 10898—64. Методы физико-химических испытаний.

107. Ю. И. Лясковская и др. В сб.: «Применение химических консервантов, антиокислителей, стабилизаторов и ионообменных смол в мясной промышленности». Изд-во «Пищевая промышленность», М., 1967.

Глава IV

ОСАДОЧНАЯ, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ И АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

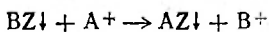
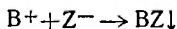
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

Осадочная хроматография

Осадочную хроматографию впервые предложили в 1948 г. советские ученые Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон. Она получила дальнейшее развитие в работах К. М. Олыновой, Ф. М. Шемякина, В. В. Рачинского, А. А. Лурье [1—6] и др. Большое внимание уделяется этому виду хроматографии и за рубежом [7, 8].

В осадочной хроматографии основной фактор, определяющий разделение веществ,— процесс образования труднорастворимых осадков в определенном порядке, обусловленном их растворимостью. Для осадочной хроматографии характерно многократное повторение актов образования и растворения осадков по мере фильтрации раствора. В этом ее принципиальное отличие от дробного осаждения. Многократность процесса обуславливается большой поверхностью колонки и обратимостью процессов образования и растворения более растворимых осадков.

Так, при хроматографировании раствора, содержащего два иона A^+ и B^+ , дающих с осадителем Z^- малорастворимые осадки AZ и BZ , причем AZ — менее растворимый осадок, чем BZ , процесс образования и растворения более растворимого осадка будет выражаться реакциями:



Различие в растворимости получающихся осадков и возможность закрепления их на колонке в месте образования обуславливает многократность элементарных ак-

тов и определяет направление процесса. Отсюда следует, что основными факторами осадочно-хроматографического разделения являются процессы образования осадков и закрепления их в месте выпадения.

Первый процесс является первопричиной образования осадочных хроматограмм и обуславливает разделение веществ в соответствии с растворимостью образующихся осадков.

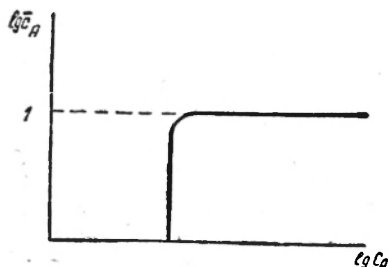


Рис. 45. Изотерма ионного осаждения

Растворимость образующихся осадков и произведение растворимости, как характеристика этого свойства осадков, выступает как основной закон осадочной хроматографии, так как одна лишь способность компонентов раствора к реакциям не определяет последовательность и ступенчатое

размещение осадков на хроматограмме.

Второй процесс — закрепление осадков на колонке в месте их образования — обеспечивает возможность прохождения и многократного повторения образования и растворения осадка. При отсутствии закрепления осадка или его незначительной величине образующиеся в первый момент осадки будут сползать вниз по колонке под действием фильтрующегося столба жидкости и формирования хроматограммы не произойдет.

В осадочной хроматографии, как и в других видах хроматографического анализа, представляет большой интерес характер осаждения хроматографируемого вещества, т. е. изотерма осаждения, представляющая собой функциональную зависимость между концентрацией осаждаемого иона в растворе и его концентрацией в осадке при постоянной температуре.

Изотерма ионного осаждения имеет вид гиперболы (рис. 45). Она относится к виду выпуклых изотерм. Отсюда следует, что плотность осадка равномерна по высоте зоны и зоны имеют четкие нижние границы.

Первичная осадочная зона содержит не только осадок, но и некоторое количество непрореагировавшего раство-

ра. При промывании хроматограммы чистым растворителем избыточное количество раствора вытесняется из первичной зоны вниз по колонке, где, встречаясь с осадителем, вступает в реакции и вновь выпадает в осадок, вследствие чего первоначальная зона удлиняется, объем зоны V_z определяется общим количеством введенного в колонку осаждающего вещества [3]:

$$V_z = \frac{V_p c S}{Q^0},$$

где V_p — объем введенного в колонку раствора, *мл*; c — его концентрация, *мг-экв/мл*; Q^0 — количество поглощенного вещества, приходящееся на единицу длины сорбента, *мг-экв/см*; S — сечение колонки, *см²*.

При этом считается, что все количество введенного в колонку вещества поглощается.

В основе количественного анализа веществ по размеру осадочно-хроматографической зоны лежит зависимость между размером зоны и количеством профильтрованного раствора.

Количественный анализ чаще всего проводят в колоночном варианте. В этом случае уравнение для размера зоны осадка можно упростить:

$$x = \frac{c V_p}{Q^0},$$

где x — высота зоны.

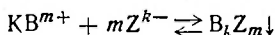
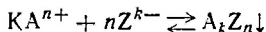
При использовании механических смесей носителя и осадителя уравнение справедливо для случая высокодисперсного носителя и малорастворимого осадителя при небольших концентрациях хроматографируемого раствора. В противном случае линейная зависимость размера зоны от количества вещества нарушается.

Успешность применения осадочной хроматографии для практических целей во многом определяется полнотой разделения веществ, осуществляемой этим методом.

Порядок расположения зон в хроматограмме зависит от концентраций разделяемых ионов, величины концентрации осадителя.

К. М. Ольшанова с сотр. предлагают следующий практический прием определения последовательности в расположении осадков в хроматограмме.

Известно, что растворимость и произведение растворимости взаимно связаны, поэтому в любом случае порядок распределения зон в хроматограмме можно определить, исходя из значений произведений растворимости образующихся осадков. Например, при хроматографировании двух катионов A^{n+} и B^{m+} , когда реакции, проходящие в колонке, в полном виде могут быть выражены схемами:



(Z^{k-} — ион осадителя колонки), порядок расположения зон в колонке будет определяться отношением произведений активностей образующихся осадков A_kZ_n и B_kZ_m . Математически это условие может быть выражено следующим образом:

$$\frac{ПА_{A_kZ_n}}{ПА_{B_kZ_m}} = \frac{a_{A^{n+}}^{k \cdot n} \cdot a_{Z^{k-}}^n}{a_{B^{m+}}^{k \cdot m} \cdot a_{Z^{k-}}^m},$$

где k, n, m — соответственно валентности аниона осадителя Z^{k-} и хроматографируемых катионов A^{n+} и B^{m+} ; $a_{Z^{k-}}$, $a_{A^{n+}}$, $a_{B^{m+}}$ — активности соответствующих ионов.

Но активность осадителя для каждого из осадков в одной и той же колонке — величина постоянная, которую можно исключить. Возведя числитель обеих частей уравнения в степень m , а знаменатель в степень n , получим

$$\frac{(ПА_{A_kZ_n})^m}{(ПА_{B_kZ_m})^n} = \frac{a_{A^{n+}}^{km} \cdot a_{Z^{k-}}^{nm}}{a_{B^{m+}}^{kn} \cdot a_{Z^{k-}}^{mn}} = \frac{a_{A^{n+}}^{k \cdot m}}{a_{B^{m+}}^{k \cdot n}}.$$

Для труднорастворимых осадков коэффициентом активности можно пренебречь и тогда это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{(ПР_{A_kZ_n})^m}{(ПР_{B_kZ_m})^n} = \frac{[A^{n+}]^{km}}{[B^{m+}]^{kn}},$$

где $[A^{n+}]$ и $[B^{m+}]$ — соответственно молярные концентрации катионов A^{n+} и B^{m+} .

Из последнего уравнения следует, что, зная значение произведений растворимости образующихся в колонке

осадков и валентность хроматографируемых ионов, можно определить порядок распределения осадков в хроматограмме.

При хроматографировании смеси двух, трех и более ионов для определения порядка расположения их осадков в хроматограмме необходимо найти наименьшее общее кратное валентностей всех хроматографируемых ионов и возвести значение ПР осадка в степень, величину которой находят как дополнительный множитель к валентности данного иона. Полученный ряд цифр, расположенный в порядке их увеличения, соответствует порядку распределения осадков в хроматограмме.

Например, в колонку, содержащую носитель (окись алюминия) и осадитель (едкий натр), вливают раствор, содержащий ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} . Образующиеся в колонке осадки имеют следующие значения произведений растворимости: $\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-20}$; $\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$. Наименьшее общее кратное валентностей хроматографируемых ионов составляет величину $2 \cdot 2 = 4$. Дополнительные множители по отношению к каждому из ионов равны 2.

Возведем в степень, соответствующую дополнительным множителям, значения произведений растворимости осадков:

$$(\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2})^2 = (5,0 \cdot 10^{-20})^2 = 2,5 \cdot 10^{-39};$$

$$(\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2})^2 = (1,6 \cdot 10^{-14})^2 = 2,56 \cdot 10^{-28}$$

Порядок распределения зон в колонке, согласно правилу, будет следующий: вверху зона $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем зона $\text{Ni}(\text{OH})_2$, что подтверждается экспериментальными данными.

Разделение двух осадков считается практически полным в том случае, когда выпадение более растворимого осадка, например B_hZ_m , начинается при наличии в растворе не более чем 0,1% от первоначальной концентрации иона A^{n+} , дающего менее растворимый осадок A_hZ_n .

Следовательно, для решения вопроса о возможности разделения веществ с помощью осадочной хроматографии в виде осадков рассчитывают концентрацию иона A^{n+} , дающего менее растворимый осадок, в момент начала образования более растворимого осадка. В общем виде этот расчет может быть произведен исходя из приведенного выше уравнения отношения произведений растворимости

соответствующих веществ (без учета коэффициентов активности).

Допустим, $A_k Z_n$ — менее растворимый осадок и должен образовывать верхнюю зону хроматограммы. Образование более растворимого осадка будет происходить при условии, когда концентрация иона, дающего менее растворимый осадок, будет удовлетворять уравнению

$$[A^{n+}] = \sqrt[km]{\frac{(\text{ПР}_{A_k Z_n})^m [B^{m+}]^{nk}}{(\text{ПР}_{B_k Z_m})^n}},$$

где Z^{k-} — ион-осадитель.

Если найденное значение $[A^{n+}]$ меньше или равно 0,1 % его первоначальной концентрации, то теоретически разделение зон должно быть полное, и наоборот.

Расчет значительно упрощается при хроматографировании эквивалентных ионов. Так, если $n=m$, то предыдущее уравнение примет вид:

$$[A^{n+}] = \sqrt[k]{\frac{\text{ПР}_{A_k Z_n} [B^{n+}]^k}{\text{ПР}_{B_k Z_n}}}.$$

При $k=1$ и $n=m$ уравнение еще более упростится:

$$[A^{n+}] = \frac{\text{ПР}_{A_k Z_n} [B^{n+}]}{\text{ПР}_{B_k Z_n}}.$$

Аналогичные рассуждения можно привести и для разделения анионов.

Концентрация осадителя, как следует из полученных уравнений, на полноту разделения ионов не влияет.

В качестве примера рассмотрим следующий случай. Будет ли происходить полное разделение катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Ag^+ в виде гидроокисей из раствора, содержащего данные ионы в 0,1 М концентрации? Произведения растворимости гидроокисей этих ионов соответствуют следующим значениям: $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$; $\text{ПР}_{\text{AgOH}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Согласно правилу, описанному в предыдущем параграфе, порядок распределения осадков в хроматограмме

будет следующий (сверху вниз): $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ag}(\text{OH})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Расчет возможности разделения зон произведем по парам.

1) Произойдет ли полное разделение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и AgOH ? Определяем концентрацию иона Fe^{3+} в момент начала выпадения осадка AgOH . В этом случае $k=1$, $n=3$, $m=1$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{(\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}) [\text{Ag}^+]^3}{(\text{ПР}_{\text{AgOH}})^3}};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{(32,0 \cdot 10^{-38}) \cdot (0,1)^3}{(1,6 \cdot 10^{-8})^3}} = 9,4 \cdot 10^{-9},$$

что соответствует $9,4 \cdot 10^{-6}\%$ его первоначальной концентрации. Следовательно, разделение произойдет.

2) Произойдет ли полное разделение осадков: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и AgOH ? В этом случае $k=1$, $n=1$, $m=2$. Концентрация ионов Ag^+ в растворе к началу выпадения осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ будет соответствовать следующей величине:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{(\text{ПР}_{\text{AgOH}})^2 [\text{Ni}^{2+}]}{[\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}]}} = \sqrt{\frac{(1,6 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0,1}{1,6 \cdot 10^{-14}}} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

В этом случае разделение зон не произойдет. Осадки выпадают одновременно. Экспериментальные данные подтверждают данные теоретического расчета.

Говоря об условиях теоретически полного разделения зон, исходят из предположения, что выпадающий осадок имеет точно стехиометрический состав, отвечающий его формуле, и что он не содержит других ионов, присутствующих в растворе. Но выпадение абсолютно чистого осадка практически невозможно. Образующийся осадок может содержать другие ионы вследствие различного рода соосаждений.

Присутствие посторонних примесей в зонах первичной хроматограммы может обуславливаться также наличием в порах сорбента хроматографируемого раствора.

Все это приводит к тому, что верхние зоны содержат в небольшом количестве ионы, дающие с осадителем более растворимые осадки даже при условии большой раз-

ницы в растворимости, когда теоретический расчет дает практически полное разделение.

В том случае, когда теоретически не ожидается полного разделения зон, промывание первичной осадочной хроматограммы растворителем без ее разрушения не приводит к разделению зон, а только дает некоторое увеличение размеров хроматограммы. При промывании же селективно действующими на осадки растворителями, например комплексообразующими соединениями, труднорастворимые вещества разделяются, но при этом хроматограмма разрушается.

Окислительно-восстановительная хроматография

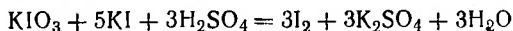
Окислительно-восстановительная хроматография, предложенная К. М. Ольшановой с сотр., является новым видом хроматографии [9, 10].

В окислительно-восстановительной хроматографии разделение веществ обуславливается неодинаковыми скоростями окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем или восстановителем, содержащимся в колонке, и ионами хроматографируемого раствора. Направление этого процесса, а следовательно, и разделение веществ, определяются соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами хроматографируемых ионов [9, 10], которые определяются по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]},$$

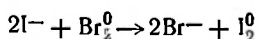
где E — потенциал системы, в; E_0 — нормальный электродный потенциал, в; n — число электронов, участвующих в реакции; $[\text{Окисл.}]$ и $[\text{Восст.}]$ — концентрация окисленной и восстановленной формы хроматографируемого вещества, моль/л.

Так, при хроматографировании раствора, содержащего ионы Br^- и I^- ($E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,53$ в, $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,06$ в) на колонке, содержащей окислитель — периодат калия, процесс окисления и восстановления будет выражаться следующим уравнением:



Аналогично протекает реакция с ионом Br^- .

Рассмотрим механизм образования окислительно-восстановительной хроматограммы. Раствор, содержащий восстановители (иодид- и бромид-ионы), поступает в верхнюю часть колонки, где происходит окисление I^- и Br^- в I^0 и Br^0 . Образуются две зоны: верхняя — иода и нижняя — брома. Новая порция раствора проходит зону иода без изменения. В зоне брома протекает следующая реакция:



В результате реакции выделяется иод, вследствие чего увеличивается верхняя зона хроматограммы, а ионы брома смещаются в нижнюю зону колонки. При дальнейшем пропускании через эту колонку хроматографируемого раствора происходит многократное повторение процесса окисления — восстановления.

Таким образом, основными факторами для разделения веществ в окислительно-восстановительных хроматограммах являются процессы окисления и восстановления и удерживание продуктов реакции в месте их образования.

Колонки подразделяют на окислительные (окисляющие) и восстановительные (восстанавливающие) колонки.

На окисляющей колонке, содержащей окислитель, продукты реакции восстановителей располагаются (сверху вниз) в порядке увеличения их потенциалов, на восстанавливающей колонке, т. е. содержащей восстановитель, наоборот. Например, при хроматографировании смеси I^- , Br^- , Cl^- на колонке с окислителем (перидатом калия) зоны располагаются в следующем порядке: сверху зона I^0 (+0,53 в), ниже — зона Br^0 (+1,06 в) и далее Cl^0 (+1,35 в).

При хроматографировании окислителей ионов $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- на колонке с восстановителем сверху образуется бурая зона MnO_2 , затем фиолетовая зона ионов MnO_4^- (+1,52 в), ниже зеленая зона Cr^{3+} (+1,36 в).

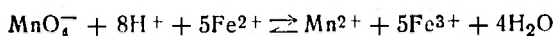
Для формирования окислительно-восстановительных хроматограмм очень важна полнота протекания окислительно-восстановительного процесса, которая обуславливает степень разделения веществ и с количественной стороны может характеризоваться константой окислительно-восстановительной реакции.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов взаимно связаны с константами окислительно-восстановительной реакции. Эта связь может быть представлена следующим уравнением:

$$\lg K_{\text{окисл./восст}} = \frac{n [E_0' - E_0'']}{0,059},$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; E_0' и E_0'' — нормальные потенциалы окислителя и восстановителя.

Например, для реакции



$$\lg K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{3+}} = \frac{(1,52 - 0,77)}{0,059} = 63,6;$$

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} \approx 10^{64}$$

(в этой реакции $n=5$; $[\text{H}^+]=1$ г-ион/л). Чем больше различие в потенциалах хроматографируемых веществ, т. е. чем меньше константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, тем полнее должно протекать разделение веществ в окислительно-восстановительной колонке.

Следует иметь в виду, что потенциалы, а следовательно, и величина $\lg K$ зависят от концентрации растворов, величины концентрации ионов H^+ , температуры, природы реагирующих веществ, присутствия катализаторов, комплексообразующих реагентов, наличия сопряженных реакций и других факторов.

Однако в условиях колонки в ряде случаев мешающее действие указанных факторов уменьшается.

Разделение во многом зависит и от природы образующихся в колонке продуктов реакции. При этом могут быть два случая: 1) продуктами реакции являются осадки и 2) растворимые вещества. В первом случае осадок равномерно распределяется по высоте зоны, нижняя граница ровная и резкая и интенсивность окраски зоны по ее высоте равномерна. Зависимость высоты зоны от концентрации раствора используют как критерий для количественного определения веществ в растворах.

Окислительно-восстановительная хроматография может быть использована для качественного и количественного определения веществ, их концентрирования, разделения, выделения и других целей.

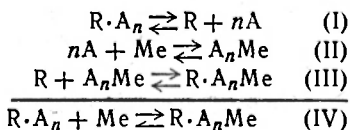
Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография

Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография является одним из новых видов хроматографического метода. В качестве носителя в этом случае используется сорбент, способный удерживать как комплексобразующий агент, так и продукты его реакции с катионами металла. Такие сорбенты в настоящее время получили название модифицированных. К числу их относится активированный уголь марки ДАУХ.

В отличие от осадочной хроматографии в адсорбционно-комплексобразовательном методе образующиеся в результате реакции труднорастворимые комплексные соединения не выделяются на носителе или в растворе в виде новой твердой фазы — осадка, а сразу же сорбируются носителем (углем) вследствие большей прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью активного угля, чем между молекулами комплексного соединения в его кристаллах.

Разделение веществ в методе хроматографии происходит вследствие различия в константах нестойкости образующихся в колонке соединений [25]. В качестве комплексобразующих веществ применяют диметилглиоксим, феноларсоновую кислоту, 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбамат, танин и др. Необходимым условием образования хроматограмм является сорбция комплексобразующего реагента на носителе.

Схемы основных процессов, приводящих к сорбции ионов (Me) на носителе-сорбенте (R), насыщенном комплексобразующим веществом (A_n), могут быть представлены следующим образом:



где n — координационная емкость комплексного соединения, т. е. число лигандов, связанных с центральным ионом Me.

На угле удерживается смесь сорбированных соединений RA_n и RA_nMe . Вполне возможно протекание процесса только по двум последним схемам.

Для реакции (IV) константа равновесия K имеет выражение:

$$K = \frac{[RA_nMe]}{[RA_n][Me]}$$

Введем следующие обозначения:

$$[Me] = c; [RA_nMe] = S;$$

$$[RA_n] + [RA_nMe] = S_m,$$

где S_m — максимальное количество вещества, которое может удерживаться на 1 г хроматографируемого носителя; c — концентрация иона; S — предельная сорбция комплексного соединения.

Тогда выражение для константы равновесия примет вид:

$$K = \frac{S}{(S_m - S)c} \quad \text{или} \quad S = \frac{KS_m c}{1 + Kc}.$$

Последнее выражение является уравнением изотермы типа Лэнгмюра.

Константа K в этом случае является комплексной константой, включающей константы диссоциации сорбированных соединений RA_n и RA_nMe и константу нестойкости комплексного соединения A_nMe

$$\begin{aligned} K &= \frac{[R][A]^n}{[RA_n]} \cdot \frac{[A_nMe]}{[A]^n[Me]} \cdot \frac{[RA_nMe]}{[R][A_nMe]} = \\ &= \frac{K_{\text{дисс}RA_n}}{K_{\text{дисс}RA_nMe}} \cdot K_{\text{нест.}A_nMe} \end{aligned}$$

Обычная линейная форма изотермы Лэнгмюра описывается уравнением

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{KS_m} \cdot \frac{1}{c}.$$

На угле марки ДАУХ поглощение описывается линейными графиками изотермы сорбции в координатах $1/s$ и $1/c$.

Адсорбционно-комплексобразовательный метод широко применяется для получения особо чистых веществ, разделения и выделения веществ и других целей.

Осадочная и окислительно-восстановительная хроматография на бумаге и в тонком слое

Разделение веществ на основе различия в растворимости осадков или окислительно-восстановительных потенциалах может быть осуществлено не только на колонках, но и на бумаге, а также на пластинках, покрытых тонким слоем соответствующих веществ [2, 9, 12—14]. Для осадочно-хроматографического разделения веществ бумагу, освобожденную от примесей, пропитывают осадителем, погружая в него бумагу.

Хроматографируемые вещества, взаимодействуя с осадителем, образуют труднорастворимые осадки, располагающиеся от центра к периферии в виде колец в порядке увеличения их растворимости.

Хроматографией в тонких слоях может быть осуществлено разделение как органических, так и неорганических веществ. На пластинку тонким слоем наносят смесь носителя и, соответственно, осадителя, окислителя или восстановителя, после чего наносят хроматографируемый раствор. Теоретические основы остаются теми же, что и для колоночного варианта получения хроматограмм.

Диффузионная хроматография

В предыдущих разделах было рассмотрено разделение веществ на пористых средах. Однако разделение веществ может осуществляться и на непористых средах, например в гелях.

Особенностью процессов, осуществляемых в гелевых средах, является не фильтрация раствора и конвективное перемешивание жидкостей, а диффузия веществ в гель. Диффузионная хроматография может быть как осадочной, так и окислительно-восстановительной [15—17].

При осуществлении разделения в гелевых средах соответствующие процессы осложняются побочными процес-

сами, к числу которых относится встречная диффузия, вторичные явления, наличие недиффузионных процессов, влияние природы геля на диффузионные процессы и скорость реакции и др. Для уменьшения встречной диффузии рекомендуется использовать невысокую концентрацию электролита в геле.

Особенностью диффузионной хроматографии является равномерность распределения в геле веществ (осадителей, окислителей или восстановителей).

В окислительно-восстановительных диффузионных хроматограммах продуктами реакции, протекающей между хроматографируемым раствором и содержащимся в геле окислителем или восстановителем, являются как растворимые вещества, так и труднорастворимые осадки. Распределение осадка в зоне может быть сложным и включать соединения, отличающиеся по окраске и прозрачности слоя геля, а также могут образовываться ритмические осадочные зоны типа колец Лизеганга. Эта особенность проявляется через 12—36 ч после образования первичной хроматограммы, время зависит от природы реагирующих веществ и условий получения хроматограмм.

В диффузионных хроматограммах, когда продуктом реакции является осадок, наблюдается ровная резкая нижняя граница зон хроматограмм. Это облегчает количественное определение веществ при использовании в качестве критерия определения размера зон хроматограмм.

Глубина проникновения в гель фронта осадкообразования x зависит от времени диффузии τ и концентрации раствора c_0

$$x = (a + b \lg c_0) \sqrt{\tau},$$

где a и b — константы.

График зависимости глубины проникновения осадка от логарифма концентрации носит линейный характер. Наклон прямой зависит от длительности эксперимента. Отклонение от линейной зависимости должно наблюдаться для больших значений τ и низких концентраций в нем раствора [3].

Скорость осадочной диффузии увеличивается при уменьшении концентрации осадителя.

При концентрации осадителя меньше 0,001 M скорость движения осадкообразования уже не изменяется с изме-

пением концентрации, что связано с сорбцией его на структурных единицах геля. Это препятствует перемещению осадителя в направлении, противоположном движению осадка.

Недостатком диффузионной хроматографии, ограничивающим ее использование в аналитической химии, является относительная длительность, но она позволяет решать ряд задач, к числу которых относится объяснение образования ритмических осадков в геологических отложениях и др.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМАТОГРАММ

Так как осадочная и окислительно-восстановительная хроматография по способу получения хроматограмм имеют много общего, ниже приводятся характеристики для этих двух видов одновременно.

Получение первичной хроматограммы. В колонку, содержащую смесь носителя и осадителя либо смесь носителя и окислителя или восстановителя, вносят хроматографируемый раствор. По мере фильтрации раствора происходит образование хроматограммы, порядок расположения зон в которой определится растворимостью осадков либо окислительно-восстановительными потенциалами.

Для получения осадочных хроматограмм в литературе описан и второй способ — в стеклянную трубку загружают смесь носителя и хроматографируемого раствора. Через полученную таким образом колонку пропускают раствор осадителя. При этом образуется хроматограмма, порядок расположения зон в которой определяется не только растворимостью образующихся осадков, но главным образом концентрацией хроматографируемых ионов в растворе, в результате чего имеет место наложение одних зон на другие. Этот способ получения осадочных хроматограмм мало эффективен, поэтому на практике используется крайне редко [7].

Получение промытой хроматограммы. Для наилучшего разделения веществ методом осадочной и окислительно-восстановительной хроматографии после получения первичной хроматограммы полезно проводить ее промывание, пропуская через колонку чистый растворитель — тот же, в котором растворяли компоненты хроматографируемого раствора.

Промывание первичных хроматограмм растворителем дает возможность получить зоны, содержащие практически продукт реакции только одного компонента. Промывание первичной хроматограммы сопровождается обычно расширением зоны, особенно сильно увеличиваются в размерах нижние зоны. Однако расширение зон происходит, как правило, до определенного предела, после чего дальнейшее промывание не приводит к изменению высоты зон в колонке.

Для выделения труднорастворимых осадков применяют промывание первичной осадочной хроматограммы растворителями, селективно растворяющими эти осадки в хроматограмме. При различном отношении осадков к растворителю происходит последовательное вымывание зон в порядке, соответствующем уменьшению растворимости осадков в применяемом растворителе. Зоны, состоящие из осадков, не растворимых в данном растворителе, частично расширяются и остаются на месте.

Аналогичные способы можно применять и в случае, когда продуктами реакции являются растворимые вещества, образующиеся в колонке вследствие протекающего в ней окислительно-восстановительного процесса.

На бумажной хроматограмме улучшение разделения веществ может быть достигнуто промыванием хроматограммы. Для этого в центр хроматограммы наносят последовательно несколько порций растворителя. Зоны перемещаются к периферии и хроматографируемые вещества при этом разделяются.

Получение проявленной хроматограммы. В случаях, когда первичная и промытая хроматограммы бесцветны или образующиеся зоны имеют не характерные окраски, обнаружение ионов в хроматограмме достигается проявлением ее.

В колонку с первичной промытой хроматограммой вносят раствор проявителя — вещества, взаимодействующего с веществами хроматограммы и образующего с ними характерно окрашенные соединения.

В бумажной хроматограмме также применяют проявление хроматограмм. В качестве проявителей могут быть использованы как органические, так и неорганические вещества, комплексообразующие соединения и вещества-индикаторы.

Применение проявителей значительно увеличивает разрешающую способность осадочного и окислительно-восстановительного хроматографического метода как по увеличению чувствительности определения, так и по возрастанию количества обнаруживаемых ионов на хроматограмме.

Получение вытеснительной хроматограммы. Вытеснение зон в хроматограммах, содержащих труднорастворимые осадки, можно производить путем пропускания через колонку с первичной осадочной хроматограммой раствора вещества-вытеснителя, дающего с осадителем труднорастворимое соединение, растворимость которого меньше растворимости всех или некоторых осадков, образующихся в первичной хроматограмме. При этом обычно наблюдается перемещение вниз всей хроматограммы в порядке, соответствующем расположению зон в первичной хроматограмме.

В случае бумажных хроматограмм бумагу предварительно погружают в раствор осадителя, окислителя или восстановителя. После чего ее подсушивают на воздухе и наносят на нее хроматографируемый раствор. Образуются зоны — кольца, располагающиеся на осадочной хроматограмме от центра к периферии в порядке увеличения растворимости осадков, на окислительно-восстановительной хроматограмме — в порядке увеличения или уменьшения окислительно-восстановительных потенциалов.

Получение диффузионных хроматограмм. Приготавливают гель (желатины, агар-агара или другого вещества) концентрации 0,2—0,6%, в который вносят осадитель, окислитель или восстановитель. Концентрация осадителя в смеси должна быть от 0,001 до 0,003 М, а окислителя (восстановителя) — 0,006 М. Смесь тщательно перемешивают и в горячем состоянии вносят в колонки либо наносят тонким слоем на пластинку. После охлаждения смеси в колонки или на пластинки вносят хроматографируемый раствор. Хроматограмму изучают не ранее чем через 1 ч после ее формирования.

Диффузионные хроматограммы можно получать в тонком слое, например, в чашке Петри, предохраняя гель от высыхания. Гель с соответствующим веществом наносят на пластинку и дают затвердеть. Затем делают прокол в слое геля и вносят в него хроматографируемый раствор. Зоны располагаются в виде колец.

Колоночные хроматограммы. Различают два способа приготовления колонки: «сухой» и «мокрый».

При «сухом» способе носитель и осадитель или окислитель (восстановитель), предварительно истертые и взятые в определенном соотношении, тщательно перемешивают в фарфоровой ступке, затем смесь дополнительно измельчают до определенной величины зерна и помещают в стеклянные колонки, применяемые в хроматографии. Для наиболее равномерного перемешивания веществ, а также в случае колонок, содержащих ионообменные смолы, рекомендуется реагирующее вещество вводить в носитель в виде раствора с последующим высушиванием смеси на воздухе или в термостате до воздушно-сухого состояния.

При «мокром» способе носитель пропитывают соответствующим раствором осадителя или окислителя (восстановителя) и полученную суспензию помещают в колонку. Зерна носителя с сорбированными молекулами отстаиваются и ложатся равномерным плотным слоем, а избыток жидкости из колонки отфильтровывают или отсасывают. Дополнительное уплотнение смеси не производят.

В настоящее время наибольшее распространение получил «сухой» метод, позволяющий сравнительно быстро получать различные хроматограммы. Приготовление колонки «мокрым» способом более кропотливо, и фильтрация раствора происходит медленнее. Однако этот способ дает возможность получить наиболее четкое разделение веществ.

Приготовленную колонку закрепляют в штативе, после чего через нее пропускают хроматографируемый раствор. Фильтрация раствора обычно происходит без дополнительного давления, под действием собственного веса столба фильтрующегося раствора, хроматограммы при этом получаются наиболее четкими.

Для получения равномерного распределения веществ в зоне К. М. Ольшанова и В. Д. Копылова рекомендуют предварительно, до приливания хроматографируемого раствора в колонку, промыть последнюю небольшим количеством воды или другим растворителем (тем же, в котором растворялись компоненты хроматографируемой смеси) для удаления из колонки возможного избытка осадителя.

Бумажные хроматограммы. При получении бумажной хроматограммы наиболее важная операция — приготовление бумаги. Фильтровальная бумага, являющаяся в этом случае носителем, должна быть по возможности равномерной плотности по всей площади. Д. А. Вяхирев и Ф. Н. Кулаев рекомендуют использовать отечественную фильтровальную бумагу плотностью 75 г/м^2 . Для удобства смачивания в растворе осадителя, окислителя или восстановителя бумагу нарезают небольшими полосками или кругами и погружают на короткое время в предварительно приготовленный раствор соответствующего вещества определенной оптимальной концентрации (концентрация подбирается эмпирическим путем и зависит от цели опыта). Избыток имеющегося на бумаге вещества стекает и бумага сушится на воздухе в висячем положении, после чего она готова к употреблению.

При получении хроматограмм на бумаге обычно применяется капельный способ нанесения исследуемого раствора и растворителя. По этой методике на сухую фильтровальную бумагу, пропитанную веществом, наносят анализируемый раствор по каплям, причем каждую последующую каплю наносят после впитывания предыдущей.

Промывание первичной хроматограммы производят путем прикосновения на короткое время капилляра, наполненного соответствующим растворителем, к центру первичной хроматограммы. В тех случаях, когда требуется дополнительное проявление, промытую хроматограмму, предварительно высушенную, опрыскивают раствором проявителя из пульверизатора.

В осадочной и окислительно-восстановительной хроматографии могут применяться те же колонки и приборы, что и при получении других видов хроматограмм.

Диффузионные хроматограммы. Важной операцией является приготовление геля и заполнение колонки. Необходимо учитывать устойчивость веществ, вносимых в гель, их отношение к нагреванию. Расплавленный гель вносят в колонку либо с помощью пипетки, либо осторожно наливают по стенке колонки. Для этой цели можно использовать трубки с закрытым нижним отверстием либо колонки, не имеющие внизу отверстия. Чтобы охладить гель, трубку погружают в стакан с охлаждаю-

щей жидкостью. Затем в колонку вносят раствор. Так как развитие хроматограммы происходит во времени, желательно закрывать и верхний конец трубки.

Тонкослойные хроматограммы. Приготавливают смесь носителя и осадителя или окислителя (восстановителя). Смесь тщательно перемешивают и наносят на пластинку. Смесь наносят в сухом виде или, если вещества нерастворимы в воде, в виде суспензии.

Хроматографируемое вещество наносят на пластинку тонким капилляром. Хроматограммы получаются в виде концентрических колец.

Промывают хроматограммы, внося растворитель капилляром в центр хроматограммы.

Для проявления хроматограммы применяют различные приемы: опрыскивают ее проявителем или наносят проявитель кисточкой.

НОСИТЕЛИ, ОСАДИТЕЛИ, ОКИСЛИТЕЛИ, ВОССТАНОВИТЕЛИ

В качестве носителя может быть использовано малорастворимое высокодисперсное вещество с развитой поверхностью, обладающее определенным сродством к веществам колонки и химически индифферентное к компонентам хроматографируемого раствора.

Для визуального наблюдения осадочных хроматограмм желательно, чтобы носитель имел светлую окраску. В качестве носителей применяют силикагель, крахмал, окись алюминия, гидроокись алюминия, серпокислый барий, кварц, асбест, аниониты ТН, ММГ-1, катиониты МСФ, СБС, двуокись кремния, двуокись титана, карбонат кальция, стеклянный порошок, отбеливающую глину, бентонит, сульфоуголь. Можно применять и другие пористые среды, например песок, кизельгур, гипс и другие вещества.

Целесообразность применения того или иного вещества в каждом отдельном случае диктуется природой хроматографируемых веществ.

В тонкослойной хроматографии наиболее широкое использование получили окись алюминия, силикагель, кизельгур и др. В качестве связующего материала применяют гипс, агар-агар, крахмал. Однако при этом следует учитывать влияние связующего вещества на форми-

рование хроматограммы, так как оно может взаимодействовать как с хроматографируемым раствором, так и с продуктами реакции.

Носитель предварительно следует очищать от примесей (см. стр. 90). Очищенный силикагель сушат в печи при 120°C в течение 24 ч и просеивают через сита (250 меш = 0,045 мм).

Для получения тонкого слоя 28 г очищенного силикагеля растирают с 2 г сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или с 2 г растворимого крахмала, смешивают с 50 мл дистиллированной воды и добавляют еще 10 мл воды.

Суспензия должна быть однородной. Ее наносят на пластинку тонким слоем, как указано ранее. Хранить пластинки следует в эксикаторе над хлоридом кальция.

Большое значение имеет зернение носителя. Чем меньше величина зерна носителя, тем полнее происходит его взаимодействие с компонентами хроматографируемого раствора, тем меньше размывание зон в хроматограмме. Поэтому при хроматографических опытах желательно работать с возможно более высокодисперсными веществами. Ограничение с этой стороны заключается в медленности протекания раствора через высокодисперсный носитель. Экспериментально установлено, что лучшие результаты по разделению неорганических ионов получаются на носителях с величиной зерна 0,1—0,02 мм.

Осадителем в осадочной хроматографии может быть вещество, дающее малорастворимые осадки с компонентами хроматографируемого раствора и обладающее способностью удерживаться на применяемом носителе. В качестве осадителей могут применяться как неорганические, так и органические соединения. Последним в настоящее время отдается предпочтение, так как они обладают избирательностью действия и высокой чувствительностью.

Окислителем или восстановителем в окислительно-восстановительной хроматографии может быть вещество, участвующее в окислительно-восстановительном процессе с ионами хроматографируемого раствора и индифферентное к носителю, т. е. не вступающее с ним в окислительно-восстановительную реакцию.

Необходимым условием образования окислительно-восстановительных хроматограмм является сорбция окислителя или восстановителя на соответствующем но-

сителе и удержание продуктов окислительно-восстановительной реакции в месте их образования. Следует иметь в виду условия, обеспечивающие возможность протекания реакций: различие в величинах потенциалов хроматографируемых соединений, определенные значения рН растворов и т. д. Желательно, чтобы окислитель или восстановитель не мешали визуальному наблюдению продуктов реакции.

Большое значение имеет соотношение веществ колонки. Е. Н. Гапон и И. М. Беленькая считают, что наилучшее разделение в осадочной хроматографии имеет место при весовом соотношении осадителя и носителя, равном 1 : 9 [7]. Работами К. М. Ольшановой и В. Д. Копыловой показано, что хорошее разделение веществ происходит при определенной оптимальной концентрации осадителя, которая зависит от природы последнего и для неорганических соединений находится в пределах 0,2—1 мг-экв осадителя на 1 г носителя [12, 14].

Для органических осадителей, по данным Н. М. Морозовой, оптимальное количество осадителя соответствует 1—4% от веса смеси [13].

Для окислительно-восстановительной хроматографии, по данным К. М. Ольшановой, А. С. Конищевой и др., содержание окислителя или восстановителя составляет 30—35% по весу носителя.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ

Заключительная стадия хроматографического исследования смеси веществ — качественная и количественная характеристика компонентов, содержащихся в хроматограмме.

В настоящее время для анализа хроматограмм с успехом используются многие физико-химические методы — люминесценция, спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электрометрические, метод меченых атомов и др.

В осадочной, окислительно-восстановительной хроматографии при образовании хроматограммы, состоящей из разно окрашенных зон, возможно провести ее визуальное исследование, которое дает представление о качественном составе исследуемой смеси. В ряде случаев первичная хроматограмма дает ориентировочное представление

и о количестве того или иного компонента в хроматографируемом растворе.

Если хроматограмма представляет собой серию одинаково окрашенных или бесцветных зон, ее проявляют специально подобранными реагентами (проявителями).

Анализ бесцветных осадочных хроматограмм может быть произведен в ультрафиолетовом свете, если образующиеся в хроматограмме вещества флуоресцируют.

Особенно большое значение приобретает в настоящее время новый метод анализа хроматограммы, основанный на использовании радиоактивных индикаторов (радио-хроматографический метод).

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Осадочная хроматография катионов на бумаге [12]

Цель работы: качественное определение катионов при различном их сочетании в растворе с помощью осадочной хроматографии на бумаге.

Труднорастворимые осадки, образующиеся при взаимодействии осадителя с хроматографируемыми ионами, располагаются от центра хроматограммы к ее периферии в виде колец в соответствии с увеличением их растворимости. Наличие в хроматограмме различно окрашенных зон (колец) позволяет проводить ее визуальное изучение. В случае неокрашенных соединений хроматограмму проявляют.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Предварительно фильтровальную бумагу плотностью 75 г/м² пропитывают осадителем, погружая ее на несколько минут в соответствующий раствор (табл. 13). После чего бумагу вынимают, дают возможность стечь избытку растворителя и высушивают на воздухе.

Для получения осадочной хроматограммы на бумагу наносят микропипеткой (или капилляром) 1—2 капли исследуемого 0,25 н. раствора смеси ионов. После впитывания раствора хроматограмму промывают 2—3 каплями воды, прикасаясь капилляром с растворителем на короткое время к месту нанесения хроматографируемого раствора. Промывание повторяют несколько раз, пока

Условия получения хроматограмм и обнаружение ионов на бумаге, пропитанной осадителем, при одновременном присутствии в растворе нескольких катионов

Осадитель	Растворитель для промывания хроматограмм	Проявитель	Открываемые ионы	Окраска периферийной хроматограммы	Окраска зон после проявления
Иодид калия, 5%-ный водный раствор	Дистиллированная вода	—	Hg_2^{2+} Ag^+ Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+}	Желто-зеленая Светло-желтая Красная Черная Бурая	
Тиомочевина, 4%-ный раствор	То же	Дитизон, 5 мг в 10 мл бензола	Cu^{2+} Cd^{2+} Zn^{2+} Co^{2+}	В центре хроматограммы черное пятно (Hg_2^{2+}), на периферии — желто-зеленая кайма (Bi^{3+} , Co^{2+})	Темно-бурая Желтая Розовая Темно-фиолетовая
Тартрат натрия, 4%-ный водный раствор	»	Родизонат натрия, 50 мг в 10 мл воды, буферный раствор, pH—2,78	Pb^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}	Темно-фиолетовая Буро-красная Ярко-красная	После действия буфера темно-фиолетовая Оранжево-красная Окраска пропадает
Силикат натрия, 4%-ный водный раствор	Гидроокись аммония, 10%-ный раствор	Рубеановодородная кислота, 1%-ный спиртовой раствор	Cu^{2+} Co^{2+} Ni^{2+}	— — —	Оливково-зеленая Желтая Синяя

размер зоны увеличится в 2—3 раза по сравнению с первоначальным. Дальнейшее промывание эффекта не дает. При промывании чередование зон не нарушается, увеличивается лишь ширина каждой зоны и границы их становятся более отчетливыми. Далее хроматограмму подсушивают и, если необходимо, проявляют, для чего кисточкой, смоченной в проявителе, проводят по хроматограмме от ее центра к периферии. Можно применять и другие способы. Нанесение проявителя кисточкой удобно тем, что позволяет проводить проявление хроматограммы несколькими проявителями.

Условия получения хроматограмм различных ионов приведены в табл. 13.

Работа 2. Определение титана, скандия в растворе [19]

Цель работы: качественное определение титана и скандия в растворе в присутствии различных катионов методом осадочной хроматографии.

При внесении раствора смеси катионов в колонку, содержащую осадитель, ионы металлов, взаимодействуя с последним, образуют осадки, растворимость которых различна, в силу чего и происходит их пространственное обособление на колонке. В верхней ее части располагаются менее растворимые соединения и далее вниз по колонке — в порядке увеличения растворимости осадков.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Сначала изучают индивидуальные хроматограммы ионов Ti^{4+} и Sc^{3+} . Для получения хроматограмм ионов Ti^{4+} в колонку вносят носитель — «окись алюминия для хроматографии», заполняя колонку на $\frac{1}{3}$ ее объема, и затем вводят несколько капель насыщенного раствора морина в 20%-ном спирте, после полного впитывания его в колонку вносят 2—3 капли раствора соли Ti^{4+} . Хроматограмму проявляют 2 н. раствором серной кислоты. В верхней части колонки появляется коричневая зона титаново-моринового комплекса. Для получения хроматограмм Sc^{3+} в колонку также вносят окись алюминия, затем 5—6 капель насыщенного в 96%-ном спирте раствора ализарина и 2—3 капли исследуемого раствора соли скандия. Через хроматограмму пропускают

Определение титана и скандия в различных по составу растворах

Состав раствора смеси ионов	Методика получения хроматограмм	Окрашивание зон хроматограммы (сверху вниз)	Примечание
Титан, железо (III)	Носитель + 5—6 капель раствора морины, 1—2 капли 0,1 н. HNO_3 для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} и 2—4 капли аскорбиновой кислоты для его связывания. После впитывания растворов хроматограмму промывают 1—2 каплями 2н. H_2SO_4	Вверху — коричневая зона титаново-моринового комплекса, ниже — темно-бурая зона комплексного соединения железа с аскорбиновой кислотой	Промывание хроматограммы серной кислотой необходимо для лучшего визуального ее наблюдения, так как при pH1 окраска титаново-моринового комплекса наиболее яркая
Титан, алюминий, цинк, марганец, хром (III), бериллий, кобальт, никель, цирконил-ионы	То же	Вверху коричневая зона Ti^{4+} , ниже окрашенных зон не образуется	
Скандий, цирконил-ионы	Носитель + ализарин + исследуемый раствор, затем 1—2 капли 2н. HNO_3 и 1—2 капли 2н. H_2SO_4	Вверху — характерная для Sc^{3+} фиолетово-розовая зона	Промывание хроматограммы азотной кислотой необходимо для исключения мешающего действия цирконил-ионов, которые при этом сильно смешаются вниз. Обнаружение должно происходить при pH не менее 2
Скандий, титан, хром (III), марганец (II), цинк, никель, кобальт, бериллий, уранил- и цирконил-ионы	То же	То же	То же

2—3 капли 2 н. H_2SO_4 . Образуется фиолетово-розовая зона ионов Sc^{3+} .

После изучения отдельных хроматограмм ионов Ti^{4+} и Sc^{3+} проводят их обнаружение в растворах различного состава.

Работа 3. Количественное определение неорганических ионов по величине зоны хроматограммы [2, 18]

Цель работы: количественное определение никеля и меди по высоте зоны осадочной хроматограммы.

В основу количественного определения веществ положена пропорциональная зависимость между размерами зон осадочных хроматограмм и концентрацией компонентов исследуемого раствора (рис. 46, 47).

Для каждого конкретного случая предварительно строят калибровочную кривую зависимости величины зоны хроматограмм от концентрации раствора, а затем при тех же условиях получают осадочную хроматограмму того же вещества, но неизвестной концентрации, которую и определяют по калибровочной кривой.

Условия определения для некоторых неорганических ионов приведены в табл. 15.

В качестве примера ниже приводится определение никеля и меди в растворе.

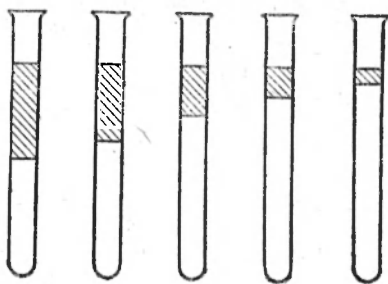


Рис. 46. Зависимость размера зоны хроматограммы от концентрации иона в растворе

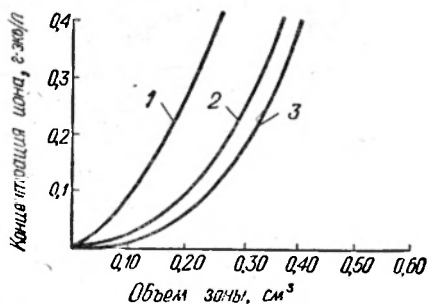


Рис. 47. Кривые зависимости объемов зон осадочных хроматограмм различных ионов от концентрации их в растворе:

1 — хроматографируемый ион — железо (III); осадитель — купферон; 2 — хроматографируемый ион — кобальт (II); осадитель — α -нитрозо- β -нафтол; 3 — хроматографируемый ион — олово (IV); осадитель — ксантогенат калия

Условия хроматографического определения неорганических ионов

Определяемый ион или вещество	Состав колонки			Приготовление колонки	Окраска зоны
	осадитель	носитель	содержание осадителя и носителя в смеси		
Железо (III)	1. Гексацианоферрат (II) калия	Анионная и безводная окись алюминия	0,1 мг-экв осадителя на 1 г носителя	Осадитель вносят в носитель в виде раствора	Синяя
	2. Купферон	Безводная окись алюминия	8—10 капель насыщенного спиртового раствора	Осадитель в виде насыщенного спиртового раствора вводят в колонку с носителем	Коричневая
Кобальт	1. Рубеановодородная кислота	То же	1% осадителя	Вещества смешивают в сухом виде	Бордовая
	2. α -Нитрозо- β -нафтол		Насыщенный спиртовой раствор, 8—10 капель	Осадитель вводят в колонку в виде насыщенного спиртового раствора	
Никель	1. Рубеановодородная кислота	Безводная окись алюминия	10% осадителя	Вещества смешиваются в сухом виде	Фиолетовая
	2. Диметилглиоксим	То же	То же	То же	Ало-розовая

Медь	1. Рубеановодородная кислота	Безводная окись алюминия	1% осадителя	Вещества смешиваются в сухом виде	Черная
	2. Гексацианоферрат (II) калия	Анионная и безводная окись алюминия	0,1 мг-экв осадителя на 1 г носителя	Осадитель вносят в носитель в виде раствора, содержащего 0,1 мг-экв вещества	Красно-коричневая
Кальций	Двузамещенный гидрофосфат натрия	Анионная окись алюминия	100% осадителя	Вещества смешивают в сухом виде. В хромотографируемый раствор вносят несколько крупинок мурексида перед его хромотографированием	Розовая
Серебро	Хромат калия	То же	0,8 мг-экв осадителя на 1 г носителя	Осадитель вносят в носитель в виде раствора	Темно-красная
Ртуть (I)	Хромат калия	Анионная окись алюминия	0,5 мг-экв осадителя на 1 г носителя	То же	Темно-бордовая

Определя- емый ион или веще- ство	Состав колонки			Приготовление колонки	Окраска зоны
	осадитель	носитель	содержание осадителя и носителя в смеси		
Ртуть (I)	Хлорид натрия	Анионная окись алю- миния	0,5 мг-экв осадит- еля на 1 г но- сителя	Осадитель вносят в носитель в виде рас- твора	Фиолетовая зона в присутст- вии дифе- нилкар- базона
Свинец	Хромат калия	То же	То же	То же	Желтая
Хлорид	Нитрат закиси ртути	»	0,2 мг-экв осадите- ля на 1 г носителя	Осадитель вносят в но- ситель в виде рас- твора (в хроматогра- фируемый раствор вносят дифенилкар- базон)	Сине-фиоле- товая
Рубеано- водо- родная кислота α -Нит- розо- β -нафтол	Нитрат меди	Окись алюми- ния для хро- матографии	То же	Осадитель смешивают с носителем в сухом виде	Черная
	Нитрат кобальта	То же	»	То же	Бордовая

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение никеля. Для построения калибровочной кривой в колонки с одинаковым внутренним диаметром 9 мм, калиброванными на объем *, вносят смесь осадителя и носителя. Смесь готовят тщательным перемешиванием безводной окиси алюминия с диметилглиоксимом в сухом виде в соотношении 100 : 1. Колонки заполняют смесью на $\frac{2}{3}$ их высоты, уплотняют ее постукиванием о твердую поверхность и дополнительно стеклянным пестиком до получения плотного однородного слоя.

Приготавливают серию растворов соли никеля в концентрации от 0,01 до 0,5 г-экв/л путем последовательного разбавления дистиллированной водой 0,5 н. раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация водородных ионов в растворе должна быть постоянной и минимальной. В колонки вносят по 0,2 мл ** приготовленных растворов. Через 3—5 мин после полного впитывания растворов измеряют длину ало-розовой зоны диметилглиоксимата никеля (мм) или ее объем (см³). Для каждой концентрации проводят 3—4 параллельных опыта.

Форма записи

Концентрация иона, г-экв/л	Средний размер зонн, мм (см ³)

На миллиметровой бумаге в координатах c , г-экв/л — $V_{\text{зоны}}$, см³ (или высота зоны h , мм) — строят калибровочный график.

* При использовании некалиброванных колонок необходимо иметь колонки с одинаковыми размерами внутренних диаметров, влияющих на высоту зоны хроматограммы.

** Если диаметр колонки значительно больше 4 мм, объем приливаемого раствора следует увеличить до 0,5 мл.

Для определения ионов никеля в растворе неизвестной концентрации готовят 2 колонки. Вносят в колонки по 0,2 мл исследуемого раствора соли никеля и через 3—5 мин измеряют зоны хроматограмм. Найдя среднюю величину зоны Ni^{2+} , по предварительно построенному графику определяют концентрацию его в растворе.

Определение меди. [2, 18, 20]. Безводную окись алюминия смешивают с осадителем — гексацианоферратом (II) калия в соотношении 10 : 1. Осадитель предварительно растворяют в воде. Смесь подсушивают до воздушно-сухого состояния, после чего помещают в хроматографические колонки, тщательно уплотняя постукиванием колонок о твердую поверхность. Затем в колонки вводят градуированной пипеткой по 1 мл растворов соли меди различных концентраций от 0,5 до 0,05 н. Для каждой концентрации проводят 2 параллельных определения. Через 3—5 мин после впитывания раствора определяют высоту зоны в мм (или ее объем в $см^3$ в случае использования калиброванных колонок). На основании полученных результатов строят калибровочный график.

При тех же условиях получают хроматограммы раствора того же вещества, но неизвестной концентрации. Определив размер зоны осадочной хроматограммы, по графику находят концентрацию вещества в растворе.

Работа 4. Количественное определение никели методом осадочной хроматографии на бумаге [21]

Цель работы: количественное определение никеля в растворе.

Если на фильтровальную бумагу, пропитанную осадителем, нанести раствор, содержащий ион, образующий с осадителем труднорастворимый осадок, то на бумаге образуется окрашенная или неокрашенная зона соответствующего соединения.

При избытке хроматографируемого иона он остается на бумаге в месте нанесения капли. После промывания пятна чистым растворителем избыточное количество ионов переносится по бумаге током растворителя к периферии пятна, где ионы, встречаясь с новыми порциями осадителя, вступают в реакцию. На бумаге образуется пятно осадка в виде конуса. Высота конуса зависит от количества иона в растворе.

Это свойство положено в основу количественного определения ионов в растворе методом осадочной хроматографии на бумаге. Для получения достоверных результатов количественное определение проводят путем сравнения пиков, полученных для исследуемого раствора, с высотами пиков, полученных для стандартных растворов в тех же условиях.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фильтровальную бумагу марки «синяя лента» пропитывают 0,12%-ным водным раствором диметилглиоксима, погружая ее в этот раствор, затем бумагу вынимают и подсушивают на воздухе. На бумагу наносят откалиброванным капилляром или медицинской микропипеткой 5 *мкл* анализируемого раствора. На расстоянии 2 *см* от нижнего края бумаги через равные интервалы около 1,5—2 *см* наносят еще каплю раствора. На этой же стартовой линии на том же расстоянии друг от друга наносят 2 пробы равных объемов стандартного раствора (с содержанием никеля в 1 *мл* 1 *мкг*). Бумагу подсушивают на воздухе. Затем хроматограммы помещают в камеры для их развития.

Камера представляет собой стакан емкостью 500 *мл*, на дно которого наливают подвижную фазу — 12%-ный раствор глицерина в воде. Полоску бумаги закрепляют в штативе и устанавливают ее так, чтобы край бумаги с нанесенными на нее каплями был погружен в подвижный растворитель приблизительно на 1 *см*. Во избежание сильного испарения растворителя стакан закрывают стеклянной пластинкой. Развитие хроматограммы происходит в течение 20—30 *мин*.

Подвижный растворитель поднимается по капиллярам бумаги, захватывает ионы никеля, вследствие чего зоны вытягиваются и принимают форму пиков. Через 30 *мин* хроматограмму вынимают, подсушивают и измеряют с помощью линейки высоту пятен от центра основания до конца пика. Измеряют высоту пиков анализируемых растворов и вычисляют их среднее арифметическое значение. Аналогично поступают с пиками, полученными для стандартных растворов. Сравнивают высоту пиков, полученных при хроматографировании исследуемых рас-

творов, с высотой пиков стандартных растворов. Если концентрации стандартных растворов близки к концентрациям исследуемых, то и высоты их пиков пропорциональны концентрациям.

Работа 5. Определение микроколичеств неорганических ионов в растворах осадочно-хроматографическим методом [2, 18]

Цель работы: определение микроколичеств меди, олова и свинца в растворах методом осадочной хроматографии на основе качественной реакции с применением метода предельного разбавления.

Предварительно для каждого конкретного случая определяют тот предел концентрации, при котором хроматографируемое вещество практически уже не может быть обнаружено осадочно-хроматографическим методом, т. е. половина опытов должна давать положительные, половина — отрицательные результаты. Затем при тех же условиях опыта исследуют раствор того же вещества, но неизвестной концентрации и определяют, при каком разбавлении раствора вещество может быть обнаружено осадочно-хроматографическим методом. Зная предельную обнаруживаемую концентрацию c_{\min} и разбавление n раствора неизвестной концентрации, определяют концентрацию исследуемого вещества c_x в растворе по формуле $c_x = c_{\min} n$.

Исследуемые ионы открывают на колонке или на бумаге. Концентрация может быть выражена в любых единицах.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение ионов меди. Готовят серию колонок (одинакового диаметра — около 4—5 мм) со смесью безводной окиси алюминия и рубеоноводородной кислоты (в весовом отношении 100 : 1). Колонку заполняют смесью на половину ее высоты, тщательно уплотняют смесь до прекращения усадки.

Готовят серию растворов нитрата меди путем последовательного разбавления 0,0005 н. раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ водой (см. стр. 274). Концентрацию меди в первоначальном растворе определяют предварительно иодометрическим методом,

В колонки вносят пипеткой точно по 0,2 мл исследуемых растворов последовательно по мере их разбавления. В колонке образуется серо-черная зона внутрикомплексной соли рубаната меди.

Проводят не менее двух параллельных определений. Разбавление и исследование растворов проводят до получения отрицательной реакции. Зная исходную концентрацию раствора c_0 и разбавление n , определяют предельную концентрацию соли меди c_{mln} , которая может быть обнаружена методом, по формуле

$$c_{\text{mln}} = \frac{c_0}{n}$$

После этого определяют содержание соли меди в растворе неизвестной концентрации, для чего исследуемый раствор последовательно разбавляют и исследуют осадочно-хроматографическим методом до получения отрицательного результата. Содержание меди в исследуемом растворе находят по формуле

$$c_x = c_{\text{mln}} n_1,$$

где n_1 — разбавление раствора соли меди неизвестной концентрации; c_x — концентрация исследуемого раствора; c_{mln} — предельно обнаруживаемая концентрация, найденная ранее.

Концентрация меди будет выражена в тех же единицах, в которых была определена предельная концентрация. Присутствие других ионов, за исключением серебра и ртути (I), обнаружению меди не мешает.

Определение ионов свинца. Определение ионов свинца проводят на бумаге. Готовят серию растворов нитрата свинца, последовательно разбавляя водой 0,0005 н. раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ слегка подкисленный 2 н. раствором уксусной кислоты.

На фильтровальную бумагу марки «синяя лента» наносят пипеткой 3—4 капли осадителя — свежеприготовленного насыщенного водного раствора родизоната натрия. После его впитывания микропипеткой вносят в центр смоченного пятна 0,04 мл исследуемого раствора, а затем еще 1—2 капли раствора родизоната натрия. Появляется фиолетово-розовая зона, свойственная окраске родизоната свинца. Для получения более яркой окраски в центр хроматограммы вносят 3—4 капли 2 н. раствора

уксусной кислоты. Растворы исследуют последовательно по мере их разбавления. Раствор разбавляют до того момента, пока ионы свинца практически не будут обнаруживаться в растворе, т. е. в нескольких параллельных опытах наблюдается положительный, а в нескольких — отрицательный результат. Предельную концентрацию обнаружения ионов свинца определяют по формуле $c_{\text{min}} = \frac{c_0}{n}$, где c_0 — исходная концентрация раствора соли свинца, выраженная в любых единицах; n — разбавление раствора.

Содержание свинца в растворе неизвестной концентрации определяют по указанной методике.

Присутствие других ионов, за исключением большого количества бария, не мешает реакции обнаружения ионов свинца.

Определение ионов олова. Определение ионов олова в растворе проводят на бумаге аналогично обнаружению свинца. Готовят серию растворов соли олова (IV) путем последовательного разбавления водой 0,005 н. раствора SnCl_4 . Предварительно в первоначальном растворе определяют точную концентрацию олова объемным методом.

На фильтровальную бумагу марки «синяя лента» наносят 3—4 капли свежеприготовленного 5%-ного водного раствора осадителя ксантогената калия и после его впитывания на бумагу в центр пятна вносят микропипеткой 0,04 мл исследуемого раствора и при необходимости 1—2 капли раствора ксантогената. Образуется ярко-желтая зона. При уменьшении концентрации ионов олова в растворе соответственно изменяется яркость окраски зоны.

Находят предельно обнаруживаемую концентрацию олова (IV), после чего определяют содержание олова в растворе неизвестной концентрации.

Аналогично могут быть определены в растворах и другие ионы (см. табл. 15).

Техника разбавления раствора. Предельно разбавленный раствор получают путем последовательного разбавления исследуемого раствора чистым растворителем. Берут 10 пробирок и вносят в каждую по 10 мл исследуемого раствора соли металла заданной концентрации, например 0,0005 н., затем в пробирки вносят определенное количество воды, указанное в табл. 16.

Таблица 16

№ пробирки	Объем исходного раствора, мл	Объем добавлен- ной воды, мл	Разбавле- ние рас- твора, n	Концентрация разбавленного раствора, г-экв/л $c_i = \frac{c_0}{n}$
1	1	1	2	
2	1	1	3	
3	1	3	4	
4	1	4	5	
5	1	5	6	
6	1	6	7	
7	1	7	8	
8	1	8	9	
9	1	9	10	
10	1	10	11	

Концентрацию разбавленного раствора в пробирках вычисляют по формуле

$$c_i = \frac{c_0}{n}.$$

Если хроматографирование раствора № 10 дало положительную реакцию, производят дальнейшее разбавление раствора и его исследование до получения отрицательной реакции.

Зная, во сколько раз разбавлен раствор, давший отрицательную реакцию, рассчитывают предельную концентрацию вещества c_{min} .

Работа 6. Концентрирование веществ из разбавленных растворов с помощью осадочной хроматографии

Цель работы: концентрирование ионов меди и свинца из разбавленных растворов на колонке с ионитом, насыщенным соответствующим осадителем.

При пропускании раствора, содержащего неорганические вещества, через осадочно-хроматографическую колонку на последней происходит задерживание ионов вследствие образования труднорастворимого осадка с осадителем, входящим в состав колонки. Это явление можно использовать для концентрирования веществ из разбавленных растворов. При последующем промывании колонки небольшим объемом другого растворителя задержанные ионы извлекаются из колонки и вновь полученный раствор по отношению к данному иону или группе ионов становится более концентрированным.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ

Концентрирование меди на безводной окиси алюминия в присутствии осадителя (щелочи). Колонку высотой 200 мм, внутренним диаметром 20 мм заполняют 10 г смеси безводной окиси алюминия и едкого натра. Смесь готовят тщательным перемешиванием 10 г твердого едкого натра и 100 г безводной окиси алюминия. Смесь можно готовить также с применением раствора едкого натра, для чего 100 мл 2 н. раствора щелочи смешивают с 50 г безводной окиси алюминия. Смесь подсушивают в сушильном шкафу до воздушно-сухого состояния, после чего смесью наполняют колонки. На каждую колонку расходуется от 10 до 20 г смеси. Через приготовленную колонку пропускают 1 л 10^{-4} моль/л раствора соли меди. Катионы меди с едким натром дают осадок гидроокиси меди и образуют сверху зону голубого цвета. Скорость протекания раствора через колонку составляет 2—3 мл/мин.

Ионы меди извлекают, промывая колонку 150—180 мл 2 н. H_2SO_4 . Вытекающие из колонки растворы собирают отдельными порциями по 25 мл, в которых определяют содержание меди иодометрическим методом, затем проводят расчет общего количества меди Q в полученном растворе

$$Q = N \mathcal{E} V n,$$

где Q — количество меди в полученном концентрированном растворе; N — нормальность раствора тиосульфата; \mathcal{E} — грамм-эквивалент меди; V — объем затраченного тиосульфата на 25 мл соли меди; n — число порций раствора соли меди (по 25 мл), собранных для титрования.

Регенерация безводной окиси алюминия. Ипользованную колонку после концентрирования раствора меди регенерируют. Ее отмывают дистиллированной водой до полного удаления остатков серной кислоты (проба вытекающего из колонки раствора с хлоридом бария до отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-}), затем насыщают едким натром. Через колонку пропускают 5%-ный раствор щелочи до полного насыщения сорбента, что определяют путем титрования исходного раствора и вытекающих из колонки растворов титрован-

ным раствором HCl до получения в них равных концентраций щелочи. Подготовленную щелочную колонку применяют вновь для концентрирования растворов солей меди.

Концентрирование ионов меди на анионите АВ-17 (16% ДВБ) в гидроксильной форме. Колонку высотой 200 мм, внутренним диаметром 20 мм заполняют 10 г анионита АВ-17 и промывают 5%-ным раствором HCl до отрицательной реакции в вытекающем растворе на ионы железа (III) (проба с 10%-ным раствором KSCN). Затем колонку промывают дистиллированной водой для удаления ионов хлорида (проба с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) и насыщают ионит 5%-ным раствором едкого натра. Полноту насыщения определяют титрованием раствором соляной кислоты исходного и вытекающего из колонки растворов.

Для удаления остатков щелочи колонку опять промывают дистиллированной водой (проба с фенолфталеином). В таком виде колонка готова для концентрирования растворов меди.

Через подготовленную колонку с анионитом пропускают 16 л раствора соли нитрата меди (концентрация 10^{-6} г-экв/л). Скорость протекания раствора через колонку 10 мл/мин. Раствор соли меди пропускают до «проскока» меди (проба с иодидом калия и крахмалом). На колонке наблюдают голубую зону гидроокиси меди.

При концентрации растворов соли меди, содержащих 10^{-8} г-экв/л, через колонку можно пропустить 50—56 л разбавленного раствора соли меди. Разбавленный раствор соли меди приготавливают из концентрированного раствора точной концентрации.

Вымывание голубой зоны гидроокиси меди из колонки проводят 150—180 мл 1 н. раствора азотной или серной кислоты. Вытекающий из колонки раствор собирают порциями по 25 мл и определяют в них содержание меди иодометрическим или трилонометрическим методом, после чего проводят расчет общего количества меди в концентрированном растворе, как указано выше.

Регенерация анионита АВ-17. После извлечения ионов меди колонку с анионитом регенерируют. Ее промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (проба с метиловым оранжевым), затем пропускают 5%-ный раствор едкого натра до полного насыщения, что определяется титрованием HCl исходного и вытекаю-

щего из колонки растворов. После этого колонку отмывают от щелочи дистиллированной водой (проба с фенолфталеином).

Определение содержания меди трилонометрическим методом. К 10 мл исследуемого раствора соли меди прибавляют 10 мл 2 н. раствора гидроксида аммония, причем раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования аммиаката меди. В эту же колбу добавляют 0,5 г мурексида, приготовленного смешиванием сухих веществ: мурексида и 100 г NaCl. Раствор в колбе окрашивается в красно-розовый цвет. Содержимое колбы титруют 0,01 М раствором трилона Б до появления фиолетовой окраски.

По результатам титрования рассчитывают общее количество меди в растворе: 1 мл 0,01 М раствора трилона Б соответствует 0,6354 мг ионов меди (II).

2. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ СВИНЦА

Подготовка колонки с анионитом АВ-17 (16% ДВБ) в фосфатной форме. Подготовленный анионит в гидроксильной форме переводят в фосфатную форму, для чего через колонку пропускают 20 л 10%-ного раствора гидрофосфата натрия до полного насыщения. Колонку отмывают от ионов PO_4^{3-} 50 мл дистиллированной воды. После этого колонка готова для концентрирования растворов свинца.

Концентрирование растворов свинца. Через подготовленную колонку пропускают раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (концентрация 10^{-4} — 10^{-6} г-экв/л) до «проскока» ионов свинца (проба с родизонатом натрия в уксуснокислой среде). Разбавленный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ готовят из точно приготовленного 0,01 н. раствора соли, разбавляя его до нужной концентрации дистиллированной водой. Вымывание ионов свинца из колонки проводят 150 мл 1 н. раствора HNO_3 . Вытекающий из колонки раствор собирают отдельными порциями по 25 мл и определяют в нем содержание свинца трилонометрическим методом.

После извлечения из колонки ионов свинца колонку с анионитом АВ-17 подвергают регенерации, переводя анионит в фосфатную форму указанным выше способом.

Определение содержания свинца трилонометрическим методом. К 10 мл исследуемого раствора соли свинца

прибавляют 15 мл 0,01 М раствора трилона Б и 10 мл основного буферного раствора, рН которого равен 10. Буферный раствор готовят смешением равных объемов 1 М растворов NH_4OH и NH_4Cl .

После этого в колбу прибавляют на кончике ножа индикатор эриохром-черный (индикатор приготавливают смешиванием 1 г эриохрома-черного и 100 г NaCl). Содержимое колбы окрашивается в синий цвет.

Полученный раствор титруют 0,1 или 0,01 М титрованным раствором сульфата магния до фиолетово-красной окраски. 1 мл 0,01 М раствора трилона Б соответствует 2,0721 мг ионов свинца.

Работа 7. Определение неорганических ионов с помощью окислительно-восстановительной хроматографии на анионитах [22]

Цель работы: определение катионов марганца, хрома и кобальта на анионитах в форме окислителя.

Аниониты, содержащие анионы-окислители, могут быть использованы для разделения веществ на основе различия их окислительно-восстановительных потенциалов.

Окисляясь на колонке в соответствии с их окислительно-восстановительными потенциалами, катионы в виде продуктов окисления располагаются в хроматограмме, образуя отдельные зоны, наблюдаемые визуально или при проявлении хроматограммы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колбу вносят определенную навеску анионита и заливают 10-кратным объемом раствора периодата натрия на 72 ч. Затем анионит отмывают от избытка NaIO_4 водой и используют в работе.

В колонку на $\frac{2}{3}$ высоты вносят приготовленный ионит, содержащий периодат, в виде суспензии. После удаления избытка воды через колонку пропускают 2—3 капли исследуемого раствора смеси катионов-восстановителей — 0,1 н. концентрации по отношению к каждому иону.

Первичную хроматограмму промывают 1—2 каплями воды, затем проявляют 2—3 каплями 1 н. раствора кис-

Окраска зон окислительно-восстановительных хроматограмм

Ионит	Исследуемые ионы	Окраска зоны	Проявитель	Окраска зоны после проявления
АН-1	Mn^{2+}	Красно-фиолетовая зона на MnO_4^-	HNO_3	Окраска зоны становится ярче
АН-1	Cr^{3+}	Желто-зеленая ионов хрома (III, VI)	$NaOH$	Желтая зона хромат-ионов
AB-17	Cr^{3+}	Зоны не наблюдается	$NaOH$	Желтая зона хромат-ионов
Окись алюминия в анионной форме	Mn^{2+} Co^{2+} Cr^{3+}	Вверху красно-коричневая зона, ниже желто-зеленая зона ионов кобальта и хрома	HNO_3 , затем $NaOH$	Вверху коричневая зона MnO_2 , затем серо-зеленая зона Co^{3+} , ниже желтая CrO_4^{2-} , затем красно-фиолетовая зона MnO_4^-

лоты или 5—6 каплями 2 н. раствора щелочи. На хроматограмме образуются окрашенные зоны, по специфичности которых судят о составе раствора (табл. 17).

Работа 8. Определение анионов в растворе с помощью окислительно-восстановительной хроматографии

Цель работы: определение иодид- и бромид-ионов в растворе.

Разделение иодид- и бромид-ионов и их определение проводят с помощью окислительно-восстановительного метода, позволяющего разделять ионы на колонке, содержащей окислитель, в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала.

Иодид-ионы (+0,54 в) окисляются ранее, чем бромид-ионы (+1,06 в), и располагаются в верхней части колонки, образуя бурую зону. Бромид-ионы, окисляясь до брома, располагаются ниже и могут быть обнаружены с помощью проявителя под зоной иода. Для идентификации иода применяют крахмал.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Готовят смесь, состоящую из окиси алюминия в анионной форме, периодата калия и крахмала в соотношении 10 : 1 : 3. Смесь тщательно перемешивают, помещают в колонки на $\frac{2}{3}$ высоты, уплотняют и вносят исследуемый раствор.

В первую колонку вводят 1—2 капли 0,01 н. раствора KI. Наблюдают образование синей зоны.

Во вторую колонку вносят 2—3 капли 0,1 н. KBr и после полного его впитывания промывают 1—2 каплями 2 н. H_2SO_4 . Затем вводят 2—3 капли проявителя — насыщенного спиртового раствора флюоресцеина. Образуется красно-оранжевая зона.

В третью колонку вносят 2—3 капли смеси KI и KBr в указанных выше концентрациях, затем хроматограмму промывают 2 н. раствором H_2SO_4 . Вверху образуется синяя зона I_2 . Затем через хроматограмму пропускают 5—6 капель флюоресцеина. Ниже синей зоны образуется красно-оранжевая зона, свойственная соединению брома с флюоресцеином.

Работа 9. Количественное определение окислителей методом окислительно-восстановительной хроматографии [17]

Цель работы: количественное определение в растворе персульфат-ионов с помощью окислительно-восстановительной хроматографии на колонке.

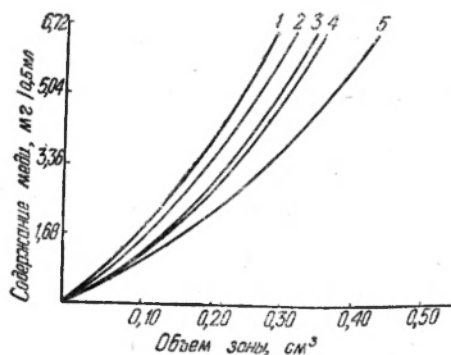


Рис. 48. Кривые зависимости объемов зон окислительно-восстановительных хроматограмм ионов меди от концентрации их в растворе на носителях различной емкости с восстановителем бензидином (в присутствии бромида калия):

1 — окись алюминия (безводная) выпуска 1952 г.; 2 — 1948 г.; 3 — 1953 г.; 4 — 1955 г.; 5 — окись алюминия в анионной форме

При хроматографировании растворов окислителей через колонку, содержащую восстановитель, разделение веществ определяется различием в их окислительно-восстановительных потенциалах. Следствием этого является наличие зависимости между высотой зоны хроматограммы и концентрацией исходного раствора (рис. 48), что положено в основу определения персульфат-ионов.

Предварительно по стандартным растворам персульфата натрия строят калибровочную кривую в координатах: высота зоны — концентрация раствора.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Окись алюминия марки «безводная» смешивают с бензидином в соотношении 100:1. Смесь тщательно растирают, помещают в хроматографические колонки и

уплотняют постукиванием колонок о твердую поверхность. Одновременно готовят серию растворов персульфата натрия в пределах концентраций от 0,01 до 0,5 н. последовательным разбавлением раствора большей точно известной концентрации. В колонки градуированной липеткой вносят по 0,2 мл исследуемых растворов. Во всех колонках образуется сине-коричневая зона, но различных размеров.

После полного впитывания растворов через 3—5 мин определяют величину зоны: либо ее высоту (мм), если использовали обычные колонки (одинакового диаметра), либо объем (см³), если использовали колонки, калиброванные на объем. По полученным данным строят калибровочный график зависимости размеров зон хроматограмм от концентрации хроматографируемого раствора. После чего при аналогичных условиях получают хроматограмму тех же ионов-окислителей для раствора неизвестной концентрации и по графику определяют концентрацию этого раствора.

Работа 10. Количественное определение катионов марганца методом диффузионной окислительно-восстановительной хроматографии [22]

Цель работы: количественное определение ионов марганца методом диффузионной окислительно-восстановительной хроматографии.

Особенностью гелевой среды является то, что вносимые в гель вещества при расплавлении геля равномерно распределяются по всему объему. Вследствие постоянства концентрации движущегося раствора и окислителя, содержащегося в геле, образующиеся в результате реакции осадки равномерно распределены по высоте зоны хроматограммы, причем зона увеличивается пропорционально количеству хроматографируемого вещества. Таким образом, высота зоны окислительно-восстановительной диффузионной хроматограммы может служить критерием количественного определения веществ.

Предварительно строят калибровочный график зависимости высоты зоны хроматограммы от концентрации стандартных растворов. При аналогичных условиях получают хроматограмму того же вещества, но неизвестной концентрации и, используя график, вычисляют содержание этого вещества в растворе.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Готовят 2%-ный расплавленный гель желатины, вносят в него периодат калия с расчетом, чтобы его концентрация в геле составляла 0,006 М. Тщательно перемешав гель с окислителем, вносят его в пробирки. Пробирки помещают в штатив и дают гелю застыть.

Затем готовят серию растворов $Mn(NO_3)_2$ различных концентраций. Эти растворы получают последовательным разбавлением водой 0,5 н. раствора $Mn(NO_3)_2$. В колонки вносят по 0,2 мл приготовленных растворов. Следует для каждой концентрации провести 3—4 параллельных опыта. Верхний конец колонки желательно также закрыть для предотвращения испарения раствора.

Через 1 ч определяют высоту зоны хроматограммы с помощью миллиметровой бумаги. По данным опытов строят график зависимости высоты зон хроматограммы от концентрации хроматографируемого раствора. Параллельно получают хроматограмму для раствора нитрата марганца неизвестной концентрации и далее по графику на основании высоты зоны находят его концентрацию.

Работа 11. Разделение неорганических катионов с помощью адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии [11, 23, 24]

Цель работы: разделение катионов никеля и цинка или ниобия и тантала.

Для разделения неорганических ионов в качестве сорбента применяют уголь марки ДАУХ, насыщенный комплексобразующим веществом (диметилглиоксимом, фениларсоновой кислотой). Ионы, образующие комплексные соединения с применяемым комплексобразующим веществом, задерживаются на колонке, а остальные ионы выходят из колонки с раствором. Задержанные ионы вымывают соответствующим растворителем и в полученном растворе определяют их концентрацию.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Разделение никеля и цинка (в работе используют их сульфаты). Уголь марки ДАУХ отмывают от золы горя-

чим, а затем холодным 5—10%-ным раствором HCl . Промывание кислотой ведут до отрицательной реакции на железо (III) в вытекающем растворе из колонки (проба на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). После этого уголь промывают водой до нейтральной реакции (проба с метиловым оранжевым) или до отсутствия хлорид-ионов (проба с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), высушивают и хранят.

Подготовленный уголь смешивают с диметилглиоксिमом, которого берут 10% от массы угля, приливают воду для получения суспензии и нагревают на водяной бане при 70°C , периодически помешивая в течение 1 ч, пока не исчезнут белые крупинки диметилглиоксима, который должен перейти в адсорбированное состояние, что проверяется в фильтрате на отсутствие в нем диметилглиоксима (проба на никель).

3 г приготовленного угля в виде суспензии подогревают на водяной бане при 70°C в течение 10 мин и затем вводят в колонку диаметром 10 мм. Высота сорбента должна быть около 23 см.

Готовят 100 мл 10%-ного раствора, содержащего ZnSO_4 , и добавляют 15 мг ионов Ni^{2+} (из расчета на никель). Подготовленный раствор вводят в колонку, когда слой воды над углем будет равен 1 мм. Скорость прохождения раствора — 10 мл/ч через 1 см^2 сечения колонки. Вытекающий раствор из колонки проверяют на отсутствие в нем ионов Ni^{2+} (проба с диметилглиоксимом).

Когда слой исследуемого раствора над поверхностью угля будет равен 1 мм, колонку промывают водой и собирают вытекающий раствор в приемник до полного удаления ионов Zn^{2+} из колонки (проба с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$). Содержание ионов Zn^{2+} в промывных водах определяют трилонометрическим методом.

После этого колонку промывают 5%-ным раствором HCl до полного удаления из нее ионов Ni^{2+} (проба на диметилглиоксим). Количественное содержание ионов Ni^{2+} в растворе определяют трилонометрическим методом.

Разделение ниобия и тантала. Для разделения ниобия и тантала в качестве комплексообразующего вещества применяют фениларсоновую кислоту. Концентрация раствора ниобия и тантала не должна быть выше 0,25 мг/мл. На колонке ниобий практически не задерживается и его собирают в вытекающем растворе из колон-

ки. Вымывание тантала проводят 7%-ным раствором щавелевой кислоты, нагретой до 95°С. Процесс разделения ниобия и тантала трудоемкий, требует тщательной подготовки исследуемого раствора.

Литература

1. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон. ДАН СССР, 60, 401, (1948).
2. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова. Осадочная хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1963.
3. А. А. Лурье. Вопросы теории осадочно-ионной сорбции. Автореф. канд. дисс., М., 1965.
4. В. В. Рачинский, А. А. Лурье. Изв. ТСХА, 4, 198, (1964).
5. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, В. Д. Романов. Хроматографический анализ. Госхимиздат, М., 1955.
6. В. Б. Алесковский и др. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, 1953, вып. 27; 1956, вып. 35, стр. 108; 1957, вып. 43, стр. 12.
7. A. Waksmundzki, M. Kanski. Chromatografia. Warszawa, 1957, s. 174.
8. E. Hayek, F. Lorenz. Monatsh. Chem., 1953, 84, 3, 647.
9. К. М. Ольшанова, Н. М. Конищева, Н. М. Морозова. Ионообменная технология. Изд-во «Наука», М., 1967, стр. 252.
10. К. М. Ольшанова, А. Н. Шеколкина. В сб.: «Хроматография, ее теория и применение». Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 383.
11. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон. В сб.: «Хроматография, ее теория и применение». Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 355.
12. Ф. М. Кулаев. Осадочная хроматография катионов на бумаге. Автореф. канд. дисс., Горький, 1957.
13. А. И. Комлев, Л. И. Цимбалист. ЖАХ, 8, 217, 1953.
14. «Хроматография в тонких слоях». Под ред. Э. Шталя. Изд-во «Мир», М., 1965.
15. Н. Л. Оленович, А. А. Морозов, Э. Г. Сирицева. Укр. хим. ж., 1959, 25, 4, 509.
16. И. Н. Григоренко, Н. Л. Оленович, А. Л. Морозов. ЖАХ, (1960), 15, 115.
17. А. С. Конищева, Н. М. Морозова. Труды Воронежской конференции по хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1967.
18. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1965.
19. Е. И. Зубкова, А. С. Конищева. Применение метода осадочной хроматографии при анализе некоторых тяжелых металлов. Изд. Московского Дома научно-технической пропаганды им. Дзержинского, М., 1964, стр. 114.
20. К. М. Ольшанова, М. А. Петрова. Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VI, 1956, стр. 18.
21. Е. С. Бойчинова, В. Б. Алесковский. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 43, 1957, стр. 12.

22. А. С. Конищева. Окислительно-восстановительная хроматография неорганических веществ. Автореф. канд. дисс., М., 1967.

23. К. В. Чмутов, Л. С. Александрова. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 5, 801, (1963).

24. А. М. Гурвич. ЖАХ, 1956, 11, 437.

25. Л. С. Александрова. Применение адсорбционно-комплексобразовательного хроматографического метода для разделения близких по свойствам элементов. Канд. дисс., М., 1968.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

В зависимости от химического состава материала скелета (матрицы) смолы и химически активных групп различают марки ионитов, обладающих рядом существенных особенностей в отношении поглощения различных ионов и химических веществ из разнообразных сред.

В последнее время получили распространение иониты макропористой структуры. Они имеют развитую внутреннюю поверхность и обладают лучшими кинетическими свойствами, чем обычные иониты. Промышленность СССР выпускает около 15—17 марок ионитов.

В СССР существует несколько систем маркировки ионитов. Для наименования ионообменных смол используется следующая система буквенных обозначений, например:

КУ — катионит универсальный (для сильнокислотных катионитов сернокислотного типа);

КФ — катионит фосфорнокислотный;

КБ — катионит буферный (для слабокислотных катионитов);

АВ — анионит высокоосновный;

АН — анионит низкоосновный.

Цифра, стоящая после этих букв, является порядковым номером разработанной марки; иногда после цифры ставят букву «Г» (гранулированный) в том случае, если эта марка ионита выпускается также в гранулированном виде.

Таким образом, эта система обозначений позволяет по марке определить характер ионита.

Кроме того, имеется система обозначения ионитов по их сырьевой основе, как, например:

ММГ-1 — меламина, мочевины, гуанидина;

СДВ — стирол, дивинилбензол;

ЭДЭ — этилендиамин, эпихлоргидрин;

ПФСК — парафенолсульфо-кислота;

МСФ — моносulfаты и т. п.

Иногда применяются произвольные обозначения, например НО, ВС и др.

Наиболее распространенные за рубежом иониты известны под названием амберлитов, дауэксов, дуалитов различных марок.

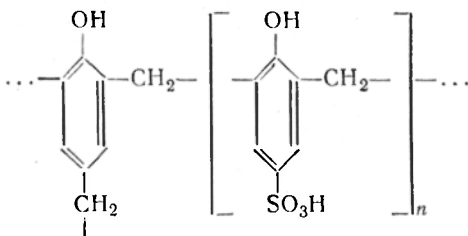
Ниже приводится краткая характеристика некоторых отечественных и зарубежных марок ионитов [6].

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, ПРОИЗВОДИЩИЕСЯ В СССР

Сильнокислотные катиониты

Катионит КУ-1. Бифункциональный катионит КУ-1 конденсационного типа содержит две ионогенные группы: —SO₃H и —ОН. Фенольный гидроксил имеет низкую константу диссоциации и водород его способен к обмену на другие ионы только в сильнощелочной среде. Сульфогруппа хорошо диссоциирует и поэтому катионит осуществляет обмен в кислой, щелочной и нейтральной средах.

Ионит КУ-1 получают конденсацией *p*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде. Катионит имеет следующую химическую структуру:



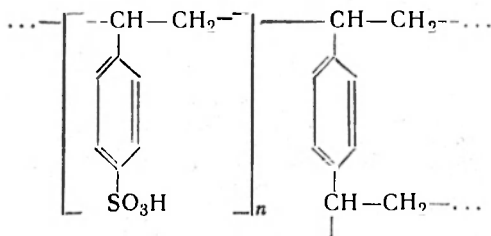
По внешнему виду катионит КУ-1 представляет собой черный зернистый материал в виде гранул сферической формы. Он обладает механической прочностью, стойкостью к кислотам, щелочным средам и раствори-

телям; нестойк к концентрированным щелочам и окислителям.

Катионит КУ-1Г применяют для очистки воды в установках обычного типа (в смешанных фильтрах), для очистки сахарных сиропов, гидролизных растворов, для извлечения алкалоидов и других веществ.

Катионит КУ-1Г (МРТУ 6-05-934—64) и КУ-1 (ХТУ-107—58) выпускают в водородной форме.

Катионит КУ-2. Монофункциональный сильноокислительный катионит полимеризационного типа, содержащий функциональную группу —SO₃H, которая хорошо диссоциирует. Катионит работает в широком интервале pH. Его получают сульфохлорированием гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола с последующим омылением полученного продукта. Химическое строение катионита:



Количество дивинилбензола в сополимере оказывает значительное влияние как на условия получения катионита, так и на его свойства.

При повышенном содержании дивинилбензола в исходном полимере получают иониты с пониженной набухаемостью. При этом механическая прочность гранул увеличивается, но кинетические свойства ионита ухудшаются. Это может сказаться и на изменении селективности ионита по отношению к различным катионам.

По внешнему виду катионит представляет собой светло-желтый или коричневый зернистый материал, состоящий из гранул правильной формы. Катионит КУ-2 обладает хорошими кинетическими свойствами, механической прочностью, химической и термической устойчивостью.

Катионит можно использовать в работе в пределах температуры до 120—130° С. Его применяют для разделения редкоземельных металлов, очистки сахарных соков, в качестве катализатора при органическом синтезе, в фармацевтической, пищевой промышленности, при очистке сточных вод, для подготовки питательной воды для котлов и многих других процессов.

Катионит КУ-2-8 (с содержанием 8% дивинилбензола) выпускают в солевой (натриевой) и водородной форме (МРТУ 6-05-903 — 65).

Сильнокислотный катионит КУ-2-8ч является разновидностью КУ-2-8, отличается от последнего особой очисткой от минеральных и органических примесей, применяется для ионообменных процессов, требующих чистоты катионита.

Катионит КУ-5. Катионит получают поликонденсацией нафталинсульфокислоты с формальдегидом; он отличается повышенной поглотительной способностью к алкалоидам. Катионит выпускают в виде зерен неправильной формы черного цвета.

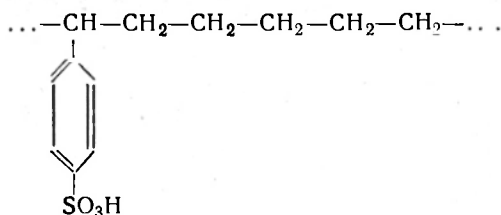
Катионит СДВ. Катионит полимеризационного типа, имеет одну функциональную группу — SO_3H , которая осуществляет обмен в широких пределах pH. Катионит обладает хорошей механической прочностью и химической устойчивостью. Его применяют при очистке антибиотиков, в анализе неорганических веществ, в гидрометаллургии и в ряде других процессов.

По внешнему виду катионит СДВ представляет собой зерна шарообразной формы желтого цвета.

Катионит СДВ-3Т предназначен для извлечения антибиотиков (тетрациклина и тетрациклина).

Катионит СБС. Катионит СБС принадлежит к числу монофункциональных сильнокислотных катионитов полимеризационного типа, содержащих SO_3H -группы; его получают обработкой серной кислотой или олеумом сополимеров стирола (25%) и бутадиена или отходов бутадиен-стирольного каучука (катионит марки СБСР или СБСШ).

Катионит может быть получен в трех модификациях СБС-1, СБС-2, СБС-3, отличающихся по содержанию стирола и серы (СБС-1 — 10,4%, СБС-2 — 12,6%, СБС-3 — 13,1%). Предполагаемая химическая структура катионита:



Катионит представляет собой черные гранулы неправильной формы. Он обладает достаточной механической прочностью и удовлетворительной устойчивостью к действию кислот, щелочей и окислителей. Катионит СБС нашел применение в производстве стрептомицина и некоторых других соединений.

Сульфоуголь. Сульфоуголь представляет собой полифункциональный катионит, содержащий группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$. Его получают сульфированием природных каменных углей.

Качество сульфоугля в значительной степени зависит от сорта исходного каменного угля и поэтому колеблется в различных партиях в довольно широких пределах.

Области применения сульфоугля ограничены из-за невысоких ионообменных показателей, но благодаря доступности и дешевизне он получил широкое применение в энергетике для умягчения воды и для обессоливания маломинерализованных вод.

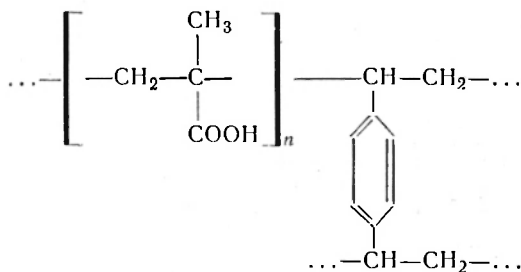
По внешнему виду сульфоуголь представляет собой черные гранулы неправильной формы.

Слабокислотные катиониты

Катиониты КБ-4, КБ-4П-2. Это типичные представители монофункциональных карбоксильных катионитов полимеризационного типа. Они имеют одну функциональную карбоксильную группу, которая диссоциирует только в щелочной среде.

Катионит получают гранульной сополимеризацией метилметакрилата с дивинилбензолом в 1—4%-ном растворе поливинилового спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением.

Химическая структура катионита:



Значение n может изменяться в широких пределах в зависимости от назначения катионита. Изменяя содержание дивинилбензола в сополимерах, удастся получить ряд образцов с различными размерами сетки, т. е. создать набор различных ионных сит. Катионит КБ-4 содержит 8—10% дивинилбензола, а катионит КБ-4П-2 — от 2 до 3%.

Внешний вид катионитов — белые зернистые гранулы правильной шарообразной формы. Катионит обладает хорошей химической стойкостью и может быть применен для реакций катионного обмена в сильнощелочных средах.

Катионит КБ-4 применяют для умягчения высокоминерализованной воды, для очистки рассолов (в Na-форме), для извлечения поливалентных катионов из растворов, содержащих значительные количества моновалентных катионов, для хроматографического разделения аминокислот, выделения цветных металлов, в виде буфера для регулирования pH при очистке воды и других реакциях катионного обмена. Для извлечения стрептомицина из растворов и очистки других антибиотиков, имеющих большие органические ионы, применяют катионит с 2,5%-ным содержанием дивинилбензола (катионит КБ-4П-2), характеризующийся более высокой величиной обменной емкости.

Катионит КБ-4П-2 (МРТУ 6-05-902—63) выпускают в натриевой форме.

Катионит КБ-2. Этот катионит полимеризационного типа имеет функциональную карбоксильную группу, которая диссоциирует в щелочной среде. Внешний вид — зерна шарообразной формы белого цвета с желтоватым оттенком.

Катионит применяют для очистки антибиотиков и рассолов. Катионит отличается повышенным сродством к поливалентным катионам, поэтому его используют для извлечения из промышленных вод кобальта, никеля и других металлов, а также для очистки рассола от солей кальция, магния и других ионов в содовом и хлорном производствах.

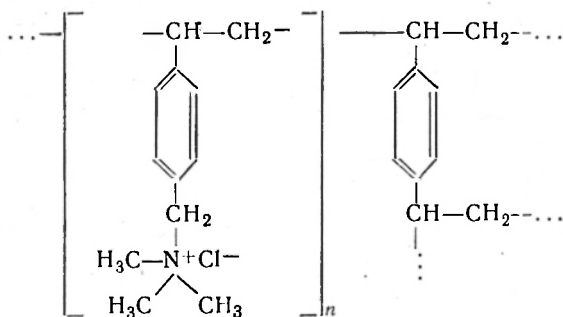
Промышленность выпускает катионит в натриевой форме.

Высокоосновные аниониты

Анионит АВ-17. Монофункциональный анионит АВ-17 полимеризационного типа содержит активные группы четвертичного аммониевого основания — $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, имеющие большую величину константы диссоциации и хорошо работающие в широких пределах pH.

Анионит получают аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола.

Химическая структура анионита:



Относительное содержание дивинилбензола, а следовательно, и величину n можно изменять в зависимости от предъявляемых к иониту требований. Внешний вид — прозрачные желтые зерна сферической формы.

Анионит не обладает комплексообразующими свойствами по отношению к тяжелым металлам, но имеет высокую поглонительную способность по отношению к комплексным анионам в кислых растворах, обладает высокой гигроскопичностью, особенно в OH-форме.

Анионит механически прочен и химически устойчив к кислотам, щелочам и окислителям. Перед употреблением

ем его заливают предварительно насыщенным раствором поваренной соли для предупреждения растрескивания зерен. Анионит применяют для обескремнивания воды, для удаления слабодиссоциированных кислот из различных растворов и поглощения тяжелых металлов в виде комплексных анионов, в гидрометаллургии, для извлечения иода из вод буровых скважин, для глубокого обессоливания воды в смешанных и отдельных фильтрах, для очистки аминокислот.

Анионит АВ-17 выпускают в хлоридной форме в двух модификациях. Анионит АВ-17-6 (ВТУ 7-47—60) готовят на основе сополимера стирола с 6% дивинилбензола. Анионит АВ-17-8 (МРТУ 6-05-866—65), для изготовления которого применяют сополимер стирола с 8% дивинилбензола, отличается меньшим удельным объемом в набухом состоянии (не превышает 3,0 мл/г).

Разновидностью анионита АВ-17-8 является анионит АВ-17-8ч (МРТУ 6-05-951—65). Его получают из анионита АВ-17-8 путем дополнительной очистки от минеральных и органических примесей. Анионит применяют для ионообменных процессов, где требуется особо чистый ионит.

Анионит АВ-16. Полифункциональный высокоосновный анионит конденсационного типа содержит в качестве функциональных групп четвертичные пиридиновые группы и замещенные аминогруппы алифатического ряда (вторичные и третичные). Обменная емкость значительно меняется в зависимости от рН исходного раствора. Анионит образует комплексные соединения с некоторыми тяжелыми металлами. Хорошо поглощает ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.

Анионит получают поликонденсацией пиридина, полиэтиленполиамин и эпихлоргидрина. Содержание пиридиновых групп в анионите может достигать величины от 15 до 20%.

Внешний вид — темно-коричневые зерна неправильной формы.

Анионит АВ-16Г химически устойчив, но не прочен. Его применяют для удаления слабых кислот (например, кремниевой), при химическом обессоливании воды, очистке сточных вод и для других реакций анионного обмена.

Анионит АВ-16Г (МРТУ 6-05-933—64) выпускают в хлоридной форме. Анионит АВ-16-ГС (МРТУ 6-05-948—

65), имеющий тот же химический состав, что и анионит АВ-16Г, обладает хорошими обесцвечивающими свойствами, применяется для обесцвечивания сахарно-рафинадных растворов.

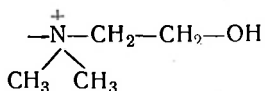
Анионит АВ-18. Этот анионит полимеризационного типа получают на основе стирола, дивинилбензола и пиридина. Он содержит в качестве ионогенных групп четвертичные пиридиниевые основания. Выпускают анионит в хлоридной форме. Анионит образует комплексные соединения с некоторыми тяжелыми металлами. Его применяют в фармацевтической промышленности, для концентрирования растворов и некоторых других целей. По внешнему виду анионит представляет собой шарообразные зерна светло-желтого цвета.

Анионит АВ-20. Монофункциональный высокоосновный анионит полимеризационного типа, содержит в качестве ионогенных групп пиридиниевые основания. Анионит АВ-20 обладает хорошей стойкостью к кислотам и может работать в кислых средах при температуре до 130°С.

Анионит предназначен для проведения реакций анионного обмена в кислой и нейтральной средах. В промышленности его выпускают в хлоридной форме в виде шарообразных зерен красновато-коричневого цвета.

Анионит АВ-23. Монофункциональный высокоосновный анионит, содержит в качестве активных групп пиридиниевые ионогенные основания. По физическим свойствам и внешнему виду анионит АВ-23 почти не отличается от анионита АВ-20 и хорошо работает при температурах до 130°С в кислых средах.

Анионит АВ-27. Монофункциональный анионит полимеризационного типа, его получают на основе анионита АН-18. При этом образуются следующие функциональные группы:



имеющие большую величину константы диссоциации.

Анионит хорошо работает в широких пределах рН, механически прочен и химически устойчив, регенерируется легче, чем анионит АВ-17. Применяется для удаления слабодиссоциированных кислот из различных растворов, обескремнивания воды и других целей. По

внешнему виду анионит представляет собой шарообразные зерна светло-желтого цвета.

Промышленность выпускает его в хлоридной форме.

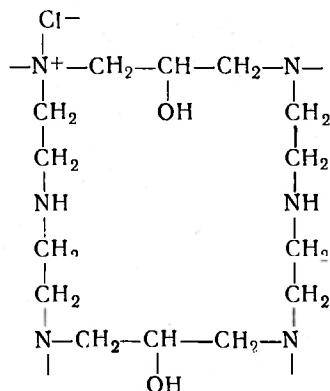
Низкоосновные аниониты

Анионит ЭДЭ-10П. Полифункциональный низкоосновный анионит конденсационного типа, содержит вторичные и третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые группы и радикалы алифатического ряда.

Благодаря наличию четвертичных аммониевых групп в количестве 10—12% от общего количества аминогрупп анионит в зависимости от условий может функционировать как средне- и даже высокоосновный. Наличие хорошо диссоциирующих групп четвертичного аммониевого основания ставит анионит ЭДЭ-10П несколько в особое положение в группе низкоосновных анионитов.

Анионит ЭДЭ-10П в хлоридной форме способен наряду с анионами поглощать и катионы тяжелых металлов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , образуя комплексные соединения.

Анионит получают поликонденсацией полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Химическая структура анионита:



По внешнему виду анионит представляет собой светло-коричневые прозрачные зерна неправильной формы.

Анионит ЭДЭ-10П в хлоридной форме химически стойк к растворам минеральных кислот и щелочей, но неустойчив к окислителям. Рекомендуются применять его при температуре не выше 60°С. При работе, особенно в среде органических веществ, анионит разрушается. Что-

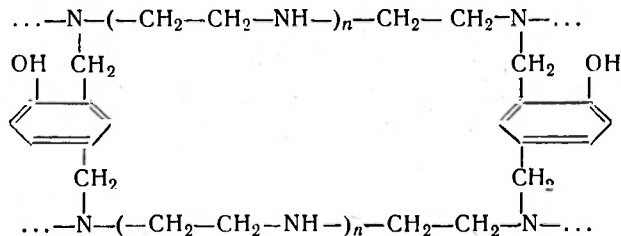
бы уменьшить разрушение, рекомендуется проводить набухание анионита не в воде, а в насыщенном растворе хлорида натрия.

Анионит ЭДЭ-10П применяют в основном в водоподготовке для получения обессоленной воды различной степени чистоты, для очистки сахарных, гидролизных сиропов, органических кислот и их солей. Анионит ЭДЭ-10П выпускают в хлоридной (СТУ 49-2519—61) и гидроксильной формах (МРТУ 6-05-848—63).

Анионит ЭДЭ-10П в гидроксильной форме получают из анионита ЭДЭ-10П в хлоридной форме путем специальной обработки.

Анионит АН-2Ф. Полифункциональный низкоосновный анионит АН-2Ф конденсационного типа, содержит в своей структуре вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда $\equiv N$, $\equiv NH$. Обменная способность ионита сильно зависит от величины рН. Анионит обладает способностью образовывать комплексные соединения с тяжелыми металлами; получают его поликонденсацией метилольных производных полиэтиленполиаминов и фенола в кислой среде.

Химическое строение анионита:



Внешне анионит представляет собой красновато-коричневые гранулы неправильной формы. Анионит механически прочен. При поглощении кислот анионит сильно увеличивается в объеме: так, удельный объем анионита в ОН-форме составляет 1,7 мл/г, в Cl-форме — 4,2 мл/г.

Анионит обладает большой емкостью по отношению к сильнодиссоциированным кислотам. Слабодиссоциированные кислоты, в частности кремниевая кислота, анионитом практически не поглощаются. Следует отметить, что при высоких значениях рН в обменные реакции вступают фенольные гидроксилы. Анионит можно использовать при температуре растворов не более 60°С,

Анионит АН-2ФН (СТУ 49-2518—61) выпускают в хлоридной форме, в нескольких модификациях.

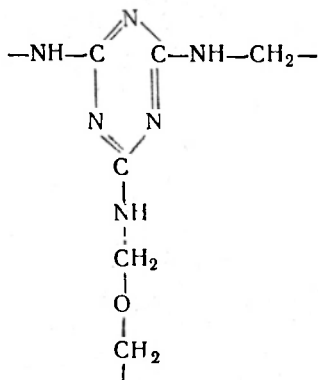
АН-2Ф1 отличается от АН-2Ф меньшей степенью плотности поперечных связей, что обуславливает его лучшие поглотительные и кинетические показатели, но понижает химическую и механическую устойчивость. Он может быть применен для извлечения цветных и благородных металлов и крупных ионов.

АН-2Ф3 обладает повышенной степенью плотности поперечных связей по сравнению с АН-2Ф, имеет высокую механическую прочность и пониженные поглотительные и кинетические свойства, его применяют для очистки сиропов гидролизного производства.

АН-2ФГ (гранулированный) получают в форме правильных сферических прозрачных гранул коричневого цвета, причем гранулометрический состав может изменяться в широких пределах. Вследствие сферической формы гранул анионит имеет лучшие гидравлические и кинетические характеристики. Анионит применяют для тех же целей, что и другие аниониты этого типа, в простых и смешанных фильтрах.

Анионит АН-1. Полифункциональный низкоосновный анионит конденсационного типа, содержит в своей структуре в основном вторичные и третичные аминогруппы $=\text{NH}$, $=\text{N}$.

Анионит получают поликонденсацией меламина с формальдегидом в сернокислотной среде. Строение элементарного звена



Наличие в структуре ионита эфирных связей обуславливает его невысокую химическую стойкость. Анионит по

внешнему виду представляет непрозрачные белые шаровидные частицы неправильной формы. Специфической особенностью анионита является высокая сорбционная способность по отношению к красящим веществам. Анионит рекомендуется применять при температуре не выше 40°С.

Анионит АН-1 нашел применение в гидролизной промышленности, в гидрометаллургии для извлечения молибдена.

Анионит АН-1 (ХТУ 108—58) выпускают в сульфатной форме.

Анионит АН-9. Полифункциональный низкоосновный анионит конденсационного типа содержит вторичные и третичные аминогруппы. Анионит получают поликонденсацией фенола, формальдегида и аммонийных солей в сильнокислой среде. Внешний вид анионита — коричневые зерна неправильной формы. Анионит обладает отчетливо выраженными амфотерными свойствами, регенерацию его кислых форм проводят слабыми основаниями.

Анионит предназначен для очистки гидролизных сиропов и для выделения некоторых цветных металлов.

Анионит ММГ-1. Относится к полифункциональным низкоосновным анионитам конденсационного типа, содержит в основном вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда.

Анионит получают конденсацией мочевины, меламина, гуанидина и формальдегида в кислой среде. Внешний вид — светло-желтые зерна неправильной формы.

Анионит ММГ-1 хорошо поглощает красители из водных растворов, недостаточно стоек к кислотам, щелочам и окислителям. Механическая прочность анионита недостаточная.

Анионит применяют для удаления сильно диссоциированных кислот из водных растворов.

Анионит АН-18. Монофункциональный низкоосновный анионит полимеризационного типа, содержит в качестве ионогенной группы третичные амины ($=N$), получают его на основе стирола и дивинилбензола. По внешнему виду представляет собой шарообразные зерна светло-коричневого цвета, обладает хорошей механической прочностью и стойкостью к растворам минеральных кислот и щелочей. Анионит применяют для удаления анионов сильных минеральных кислот при обессоливании воды,

очистке формалина от муравьиной кислоты и других реакций, требующих анионного обмена.

Анионит АН-18-6 (МРТУ 6 № М-867—62) выпускают в хлоридной форме.

Анионит АН-20. Бифункциональный низкоосновный анионит полимеризационного типа, содержит в качестве ионогенных групп первичные ($-\text{NH}_2$) и вторичные ($=\text{NH}$) амины. Анионит обладает достаточной механической прочностью и химической устойчивостью, может быть применен в молочной промышленности для понижения кислотности молока. Внешний вид — шарообразные зерна желтого цвета. Промышленность выпускает анионит в хлоридной форме.

Анионит АН-23. Анионит полимеризационного типа, содержит в качестве ионогенных групп третичные амины пиридиниевого ряда.

Анионит обладает высокой термостойкостью и хорошей устойчивостью к кислотам и окислителям, его можно применять для проведения реакций анионного обмена в кислых средах, содержащих сильные окислители, а также в медицине для снижения уровня холестерина в крови.

Внешний вид — шарообразные зерна коричневого цвета. В промышленности выпускают в хлоридной форме.

Анионит АН-25. Анионит полимеризационного типа, в качестве ионогенных групп содержит третичные амины пиридиниевого ряда.

Анионит отличается повышенной термостойкостью и химической устойчивостью к кислотам и окислителям, может быть применен для проведения реакций анионного обмена в кислых средах. Внешний вид — шарообразные зерна светло-коричневого цвета. В промышленности анионит выпускают в хлоридной форме.

Анионит АН-31. Поликонденсационный анионит, в качестве ионогенных групп содержит вторичные и третичные амины.

Анионит механически прочен и химически устойчив, применяют его для проведения реакций анионного обмена при повышенной температуре.

Промышленность выпускает анионит в хлоридной форме (ТУ П 348—63), в виде светло-желтых зерен.

В табл. 1—4 приведены основные показатели катионитов и анионитов отечественных марок.

Сильнокислотные катиониты

Марка катионита	Активные группы	Внешний вид и размер частиц, мм	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего ионита, мл/г	Обменная емкость в статических условиях, мг-экв/г		Тип катионита	Основное сырье
					по 0,1 н. NaOH	по 0,1 н. CaCl ₂		
КУ-1	—SO ₃ H	Черные зерна (0,3—2,5)	0,70	2,6	4,5	2,2	Конденсационный	Фенол, формальдегид
КУ-6	—SO ₃ H —COOH	Черные зерна (0,3—1,5)	0,75	2,7	5,5	3,4	»	Ацетанафтен, формальдегид
КУ-6Ф	—SO ₃ H —COOH	То же	0,80	3,0	5,6	3,8	»	Ацетанафтен, фенол, формальдегид
МСФ-3	—SO ₃ H —OH	Черные зерна (0,3—2,0)	0,65	2,8	4,3	1,8	»	п-Хлорбензолсульфокислота, формальдегид
НСФ	—SO ₃ H	Черные зерна (0,3—1,5)	0,45	5,0—7,0	3,0	2,4	»	Нафталин, формальдегид
СДВ	—SO ₃ H	Светло-коричневые зерна (0,35—1,5)	0,60	3,2	4,2	4,0	Полимеризационный	Стирол, дивинилбензол

Марка катионита	Активные группы	Внешний вид и размер частиц, мм	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего ионита, мл/г	Обменная емкость в статических условиях, кг-экв/г		Тип катионита	Основное сырье
					по 0,1 н. NaOH	по 0,1 н. CaCl ₂		
СДВ-3Т	—SO ₃ H	0,25—1,0	—	3,0	4,5	4,2	Полимеризационный	Стирол, дивинилбензол
КУ-2	—SO ₃ H	0,3—1,5	0,70	2,8	4,8	4,4	„	То же
КУ-3	—SO ₃ H	0,3—1,5	0,65	2,5—3,0	5,5	5,2	„	Винилфталин, дивинилбензол
КФ-1	—PO ₃ H ₂	0,7	2,7	5,0	—	0,5	„	Стирол, дивинилбензол
КФ-3	—PO ₃ H ₂	0,65	3,0	3,5	—	0,5	„	Винилфталин, дивинилбензол
РФ	—PO ₃ H ₂ —OH	0,5	—	—	5,0	—	Конденсационный	Фенол, резорцин, формальдегид

Слабокислотные катиониты

Марка катионита	Активные группы	Внешний вид и размер частиц, мм	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего катионита, мл/г	Обменная емкость в статических условиях, мг-экв/г		Тип катионита	Основное сырье
					по 0,1 н. NaOH	по 0,1 н. CaCl ₂		
КБ-4	—COOH	Белые сферические частицы (0,3—1,5)	0,55	2,2	8,5—9,5	—	Полимеризационный	Метакриловая кислота, дивинилбензол
КБ-4П-2	—COOH	0,25—1,0	0,70	2,6	8,5—10,0	—	»	То же
КБ-2	—COOH	0,3—1,0	0,65	2,2	8,0—9,5	—	»	»
КН	—COOH	Черные зерна (0,25—1,5)	0,60	—	6,0	—	»	Акрилонитрил, дивинилбензол
КМ	—COOH	Белые зерна (0,25)	0,35	—	7,5	—	»	Метакриловая кислота
КФУ	—COOH и —ОН	0,2—0,8	0,60	3,0	6—7	—	Конденсационный	Фенол, феноксиуксусная кислота, формальдегид

Таблица 3

Высокоосновные аниониты

Марка анионита	Активные группы	Внешний вид, размер частиц, мм	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего анионита, мл/г	Обменная емкость в статических условиях, мг-экв/г		Тип анионита	Основное сырье
					по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl		
AB-15	$\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$	Темно-коричневые сферические зерна (0,3—1,0)	0,59	2,9	—	1,62	Полимеризационный	Стирол, дивинилбензол, триметиламин
AB-17	$\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,35—1,2	0,62	2,7	4,3	3,5		Стирол, дивинилбензол
AB-18	$\text{N}^+ \text{—} \text{C}_5\text{H}_4$	Светло-желтые сферические зерна (0,3—1,0)	0,70	3,0	3,0	1,5		Стирол, дивинилбензол, пиридин
AB-19	$\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$	То же	0,60	3,2	3,0	2,5		Винилнафталин, дивинилбензол, триметиламин
AB-20	$\text{N}^+ \text{—} \text{C}_5\text{H}_4$	„	0,50	4,5	6,0	1,5		Винилпиридин, дивинилбензол
AB-27	$\text{—N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	Светлые зерна (0,3—1)	0,60	2,6	4,0	3,7	Конденсационный	Стирол, дивинилбензол, диметиламин, оксиэтилен
AB-16 Г	$\text{=NH; } \equiv \text{N}$	0,3—1,8	0,68	4,0	7,8	1,1		Пиридин, полиэтилен-полиамин, эпихлоргидрин
AB-16 ГС	$\text{=NH; } \equiv \text{N}$	0,4—1,6	0,62	3,8	8,0	1,2		„

Низкоосновные аниониты

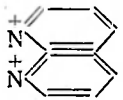
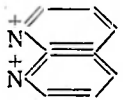
Марка анионита	Активные группы	Внешний вид и размер частиц, мм	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего анионита, мл/г	Обменная емкость по 0,1 н. HCl, мг-экв/г	Тип анионита	Основное сырье
АН-18	$\equiv N; =NH$	0,35—1,2	0,6	2,2	3,6	Полимеризационный	Стирол, дивинилбензол
АН-20	$-NH_2; =NH$		0,6	2,2	3,0	»	Стирол, дивинилбензол
АН-21	$-NH_2; =NH$		0,6	2,8	6,0	»	То же
АН-22	$-NH_2; =NH$		0,6	2,8	7,0	»	»
АН-23			0,6	5,0	6,5	»	Винилпиридин, дивинилбензол
АН-25		Коричневые шарики (0,3—1,5)	0,6	—	6,2	»	2,5-Метилвинилпиридин, дивинилбензол
АН-31	$=NH; \equiv N$	0,3	0,6	2,8	9,5	Конденсационный	Триметилолмеламин
АН-1	$-NH_2; =NH$	0,3—2,0	0,7	1,2	4,2	»	Фенол, формальдегид, аммонийные соли
АН-9	$-NH_2; =NH$		0,45	3,0	4,5	»	
АН-2Ф	$-NH_2; =NH$	0,3	0,55	2,7	8,0—9,5	»	Полиэтиленполиамин, фенол
ЭДЭ-10П	$-NH_2; =NH;$ $+N(CH_3)_3$	0,4	0,6	3,5	8,5—10,0	»	Полиэтилен, полиамин, эпихлоргидрин
Н-О	$=N; =NH$	Светлые зерна (0,3—2,5)	0,63	—	4,1	»	Мочевина, меламин, гуанидин
Н	$=N; =NH$	Светло-желтые зерна (0,3—2,0)	0,53	—	4,4	»	То же

Таблица 5

II. Ионообменные смолы, выпускаемые зарубежными фирмами

Катиониты

Марка катионита	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего ионита, мл/г	Обменная емкость по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г	Страна, выпускающая ионит
-----------------	--------------------	---------------------------------------	---	---------------------------

Сильнокислотные

Амберлит IR-120	0,88	3,11	4,50	Япония
Амберлит 200	0,77	2,84	5,02	США
Цеолекс SA	0,78	2,61	4,67	Япония
Леватит S-100	0,90	2,59	5,00	ФРГ
Вофатит KPS-200	0,81	2,69	4,70	ГДР
Имак C10	0,80	2,50	5,20	Голландия
Имак C16P	0,86	2,11	4,46	„
Аласион CS	0,71	2,66	5,20	Франция
Дианон Sk1A	0,69	2,50	4,72	Япония
Релите CFS	0,81	3,05	4,75	Италия
Варион KS	—	2,65	5,00	Венгрия
Вофатит KPS	0,81	2,69	4,70	ГДР
Амберлит IR-112H	0,75	—	4,50	США
Зеролит-215	—	2,82	2,60	Англия
Вофатит F	0,65	3,14	6,10	ГДР
Вофатит P	0,64	2,65	4,34	„
Дауэкс 30	—	3,07	4,00	США

Слабокислотные

Амберлит IRG-50	0,68	2,85	10,0	Япония
Пермутит H-70	—	2,20	8,20	США
Дуолит CS-101	0,70	2,49	9,90	„
Зеролит-226	0,72	2,50	10,0	Англия
Вофатит CP	0,72	3,24	10,7	ГДР
Вофатит C	0,66	1,89	5,96	„
Ионак C-270	—	—	8,2	США
Микион CP	—	—	8,0	Венгрия
Микион MKM	—	—	8,6	„
Релите CC	0,82	2,46	8,9	Италия

Аниониты

Марка анионита	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего ионита, мл/г	Обменная емкость по 0,1 н. HCl, мг-экв/г	Страна, выпускающая ионит
----------------	--------------------	---------------------------------------	--	---------------------------

Высокоосновные

Амберлит IRA -400	0,73	3,13	2,97	Япония
Амберлит IRA -401	0,81	5,22	3,80	»
Амберлит IRA -410	0,67	—	4,75	»
Имак S55—50	0,70	3,66	4,35	Голландия
Амберлит IRA -410	0,66	2,75	4,75	Япония
Релите 3А	0,68	3,09	3,95	Италия
Релите 3АС	0,70	4,36	4,68	»
Леватит М-500	0,64	3,35	4,50	ФРГ
Леватит MN	0,70	—	2,40	»
Аласион AS	0,60	—	2,20	Франция
Вофатит SBW	0,67	4,74	4,26	ГДР
Дуолит А101Д	0,68	4,43	2,97	Франция
Дауэкс 21К	0,69	4,18	4,14	США
Амберлит IRA-402	0,68	4,88	5,86	»
Зеролит FF	0,68	2,73	4,10	Англия
Цеолекс SBI	0,60	2,63	2,88	Япония

Низкоосновные

Вофатит N	0,76	3,25	3,20	ГДР
Вофатит L-150	0,61	4,35	11,90	»
Имак А-27	0,74	3,53	9,79	Голландия
Зеролит М	—	3,10	6,00	Англия
Аласион AWB3	0,69	5,50	10,87	Франция
Леватит М	0,60	—	3,50	ФРГ
Дауэкс 3	0,72	—	5,50	США
Зеролит G	0,65	—	3,50	Англия
Амберлит IR-45	0,65	2,59	6,80	Япония
Амберлит IR-4B	0,63	3,08	9,80	»
Цеолекс SB-11	0,64	2,90	5,90	»
Амберлит XE-168	0,67	3,74	5,28	»
Амберлит IRA-68	0,68	3,65	5,84	»

Оглавление

	Стр.
Введение	3
Список принятых обозначений	7
Г л а в а I	
<i>Адсорбционная хроматография</i>	
Жидкостная адсорбционная хроматография	9
Теоретические основы метода	9
Адсорбенты, жидкая фаза	20
Аппаратура	21
Качественный и количественный анализ хроматограмм	24
Практические работы	28
Работа 1. Разделение пигментов зеленых листьев растений методом адсорбционно-жидкостной хроматографии	28
Работа 2. Определение адсорбционной активности кремниевой кислоты на колонке	30
Работа 3. Определение изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле фронтальным хроматографическим методом	31
Работа 4. Хроматографическое разделение смеси нормальных и изопарафиновых углеводородов на молекулярных ситах	34
Работа 5. Очистка хлорбензола от примесей тяжелых металлов	35
Газовая хроматография (газо-жидкостная и газо-адсорбционная)	36
Теоретические основы метода	36
Адсорбенты, носители, жидкая фаза	52
Аппаратура	55
Качественный и количественный анализ хроматограмм	60
Практические работы	66
Работа 1. Определение состава смеси углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии	66
Работа 2. Разделение воздуха на азот и кислород методом газовой хроматографии	69
Работа 3. Анализ смеси газообразных углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии	70
Литература	71

Глава II

Распределительная хроматография

Теоретические основы метода	73
Разновидности распределительных хроматограмм	74
Способы получения хроматограмм	80
Носители, растворители	89
Качественный и количественный анализ хроматограмм	97
Практические работы	105
Работа 1. Разделение летучих жирных кислот методом распределительной хроматографии на колонке	105
Работа 2. Разделение веществ методом распределительной хроматографии с высаливанием	107
Работа 3. Анализ аминокислот в растворе методом распределительной хроматографии на бумаге	109
Работа 4. Определение аскорбиновой кислоты и родственных ей соединений методом распределительной хроматографии на бумаге	118
Работа 5. Разделение высших жирных кислот методом обращенно-фазовой распределительной хроматографии	122
Работа 6. Определение смол в нефтепродуктах методом люминесцентной хроматографии на бумаге	125
Работа 7. Электрофоретическое разделение ионов неорганических веществ	126
Работа 8. Разделение растворимых белков саркоплазмы методом электрофореза на бумаге	127
Работа 9. Анализ азокрасителей методом тонкослойной хроматографии	129
Работа 10. Определение сахаров методом тонкослойной хроматографии	130
Работа 11. Качественный анализ сердечных гликозидов	132
Работа 12. Разделение и определение элементов подгруппы меди методом тонкослойной распределительной хроматографии	133
Работа 13. Разделение катионов меди и кадмия методом тонкослойной хроматографии	135
Литература	137

Глава III

Ионообменная хроматография

Теоретические основы метода	141
Сорбенты, применяемые в ионообменной хроматографии	147
Практические работы	154
Работа 1. Определение обменной способности ионитов	154
Работа 2. Получение кривых титрования высокомолекулярных кислот и оснований с помощью потенциометрического метода	158

	Стр.
Работа 3. Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях	160
Работа 4. Определение химической стойкости и термостойкости ионитов	165
Работа 5. Определение некоторых физико-механических характеристик ионитов	168
Ионообменная хроматография в качественном анализе	175
Практические работы	180
Работа 1. Установление сорбционных рядов неорганических ионов	180
Работа 2. Хроматографическое обнаружение неорганических ионов при различных их сочетаниях в растворе	182
Работа 3. Качественный анализ катионов по группам	186
Работа 4. Систематический качественный анализ смеси катионов пяти аналитических групп на окиси алюминия	192
Ионообменная хроматография в количественном анализе	204
Способы получения ионообменных хроматограмм	205
Подготовка колонки и ионитов	209
Практические работы	213
Работа 1. Определение общей концентрации электролитов в растворе	213
Работа 2. Выделение органических кислот на ионите	214
Работа 3. Определение содержания сульфат-ионов в растворе	215
Работа 4. Разделение катионов цинка и железа (III)	217
Работа 5. Разделение катионов меди и кадмия на катионите, основанное на использовании комплексообразования	219
Работа 6. Разделение катионов меди и свинца на катионите с применением комплексообразования	222
Работа 7. Разделение катионов цинка и никеля на анионите в Cl-форме	225
Работа 8. Разделение щелочных металлов на катионите	226
Работа 9. Определение относительной сорбционной способности ионов и их коэффициентов распределения	228
Работа 10. Определение констант обмена	230
Работа 11. Препаративное получение веществ методом обмена на колонке	231
Работа 12. Концентрирование ионов из разбавленных растворов	232
Литература	234

Глава IV

Осадочная, окислительно-восстановительная и адсорбционно-комплексобразовательная хроматография

Краткие теоретические основы методов	239
--	-----

Осадочная хроматография	239
Окислительно-восстановительная хроматография	246
Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография	249
Осадочная и окислительно-восстановительная хроматография на бумаге и в тонком слое	251
Диффузионная хроматография	251
Способы получения хроматограмм	253
Техника эксперимента	256
Поситители, осадители, окислители, восстановители	258
Качественный и количественный анализ хроматограмм	260
Практические работы	261
Работа 1. Осадочная хроматография катионов на бумаге	261
Работа 2. Определение титана, скандия в растворе	263
Работа 3. Количественное определение неорганических ионов по величине зоны хроматограммы	265
Работа 4. Количественное определение никеля методом осадочной хроматографии на бумаге	270
Работа 5. Определение микроколичеств неорганических ионов в растворах осадочно-хроматографическим методом	272
Работа 6. Концентрирование веществ из разбавленных растворов с помощью осадочной хроматографии	275
Работа 7. Определение неорганических ионов с помощью окислительно-восстановительной хроматографии на анионитах	279
Работа 8. Определение анионов в растворе с помощью окислительно-восстановительной хроматографии	281
Работа 9. Количественное определение окислителей методом окислительно-восстановительной хроматографии	282
Работа 10. Количественное определение катионов марганца методом диффузионной окислительно-восстановительной хроматографии	283
Работа 11. Разделение неорганических катионов с помощью адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии	284
Литература	286
Приложение	288