

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

# **ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ**

*Практичний посібник для студентів  
вищих навчальних закладів*

Черкаси – 2013

УДК 543 (073)  
ББК 24.4 я 73 – 1  
М54

***Рецензенти:***

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету *Т.В. Солодовник*;

старший викладач кафедри хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *Р. Л. Галаган*.

Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва.  
– Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.

Посібник включає теоретичні і практичні питання з іонного обміну і іонообмінної хроматографії, запитання для самоконтролю, словник термінів, методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і основні правила безпеки роботи в лабораторії, задачі з даного курсу та приклади їх розв'язування. Метою даного видання є активізація самостійної роботи студентів.

Посібник буде корисним для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також його можуть використовувати студенти інших спеціальностей та вчителі шкіл з поглибленим вивченням хімії.

УДК 543 (073)  
ББК 24.4 я 73 – 1

*Рекомендовано до друку Вченою радою ННІ природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького  
(протокол №5 від 23 січня 2013 р.)*

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2013  
© В.О. Мінаєва

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	5
<b>РОЗДІЛ 1. ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ</b>	6
1.1. Основні поняття і сутність іонного обміну	6
1.2. Типи іонів	8
1.2.1. Мінеральні іони	8
1.2.2. Синтетичні неорганічні іони	10
1.2.3. Іони на основі вугілля	12
1.2.4. Іони на основі синтетичних смол	13
1.2.5. Коротка характеристика деяких іонообмінних смол	22
1.3. Іонообмінна рівновага	24
1.4. Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості іонів	28
1.5. Підготовка іонообмінних смол до роботи і регенерація іонів	32
1.6. Основні напрямки аналітичного і технологічного використання іонного обміну. Іонообмінна хроматографія.	35
<b>РОЗДІЛ 2. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ</b>	42
Робота 1. Визначення деяких фізико-механічних властивостей катіоніту КУ-2.	42
Робота 2. Визначення статичної обмінної ємності катіоніту КУ-2.	45
Робота 3. Визначення динамічної обмінної ємності (ДОЕ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЕ) катіоніту КУ-2.	50
Робота 4. Розділення і виявлення іонів методом колонкової іонообмінної хроматографії.	59

Робота 5. Розділення і виявлення $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ -іонів методом колонкової осаджувальної хроматографії.	65
Робота 6. Концентрування іонів $\text{Cu}^{2+}$ з розведених розчинів методом іонообмінної хроматографії.	67
Робота 7. Концентрування мікрокількостей іонів $\text{Ni}^{2+}$ з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилглюксимом.	73
Робота 8. Добування води високої ступені чистоти за допомогою іонного обміну	80
Робота 9. Кількісний аналіз суміші $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ та $\text{NaCl}$ за допомогою іонного обміну	88
<b>РОЗДІЛ 3. ЗАДАЧІ З ТЕМИ „ ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ”</b>	95
3.1. Приклади розв’язування задач	95
3.2. Задачі для самостійного розв’язування.	98
<b>СЛОВНИК ТЕРМІНІВ З ІОННОГО ОБМІНУ ТА ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ</b>	103
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	111
ДОДАТОК 1. Характеристики деяких синтетичних іонообмінних смол	114
ДОДАТОК 2. Підготовка до роботи і правила роботи з фотоелектроколориметром КФК-2	119
ДОДАТОК 3. Оптимізація лінійної залежності методом найменших квадратів з використанням комп’ютерної програми «APROXIM»	120
ДОДАТОК 4. Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами	121
ДОДАТОК 5. Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії аналітичної хімії	124

## ВСТУП

Дане видання є частиною навчального посібника, який пропонується студентам хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів до вивчення курсу „Хроматографічний аналіз”. Дана частина присвячена іонному обміну та іонообмінній хроматографії.

Посібник містить теоретичні і практичні питання з теми: „Іонний обмін та іонообмінна хроматографія”, задачі та приклади їх розв’язування, запитання для самоконтролю набутих знань, що, на думку автора, має значно полегшити самостійну роботу студентів з курсу „Хроматографічний аналіз” і сприяти кращому засвоєнню теоретичного матеріалу.

Робота написана у відповідності до вимог сучасної української номенклатури, передбачених Державним стандартом і рекомендованих Українською національною комісією з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТерН).

Автор висловлює глибоку подяку старшому викладачу кафедри хімії Р. Л. Галагану, який прочитав весь рукопис і висловив критичні зауваження, а також допомігав у оформленні роботи. Автор вдячний також старшому лаборанту Л. Г. Костелецькій і студентам за допомогу в роботі.

## РОЗДІЛ 1. ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

**Іонообмінна хроматографія** – один із методів хроматографічного *розділення*, заснований на оборотному стехіометричному еквівалентному обміні іонів, які містяться в електроліті, і рухомих іонів, присутніх в сорбенті. Сорбенти, які здатні до такого обміну іонів, називаються *іонітами* або *іонообмінниками*.

*Розділення* суміші іонів, які містяться у розчині, засновано на неоднаковій здатності їх до обміну з іонами іонообмінника, і відбувається за рахунок різних швидкостей переміщення компонентів по колонці у відповідності з їх значеннями коефіцієнтів розподілу.

### 1.1. Основні поняття і сутність іонного обміну

Іонний обмін – це процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони і виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того ж знаку. Явище іонного обміну було відкрито ще у середині XVIII століття під час вивчення процесів, що відбуваються у ґрунтах. Носіями іонообмінних властивостей виявилися глинисті фракції, що складаються з алюмосилікатів.

За знаком заряду іонів іоніту (іонообмінника), які обмінюються на іони з розчину, іоніти розділяють на *катіоніти* (*катіонообмінники*) і *аніоніти* (*аніонообмінники*). Катіоніти обмінюються з розчином катіонами, а аніоніти – аніонами. Існують також *амфотерні*

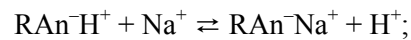
*іоніти*, здатні обмінюватися і катіонами, і аніонами. Такі іоніти називаються *амфолітами*.

Іоніт складається з каркасу (*матриці*), який володіє позитивним або негативним зарядом, що компенсується зарядом іонів протилежного знаку, тому вцілому іоніт електронейтральний. Іони іонообмінника, які компенсують заряд каркаса і здатні до обміну, носять назву *протиіони*. Здатність іоніту до обміну протиіонів на іони з розчину обумовлена тим, що протиіони володіють певною рухливістю у межах каркасу.

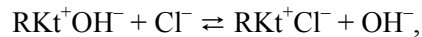
В порах іоніту містяться не тільки протиіони, але й розчинник і розчинені речовини. Тому поряд з обміном в іоніті відбуваються і такі процеси, як *набрякання*, що пов'язане з поглинанням розчинника, і *адсорбція* розчинених речовин.

Процеси іонного обміну на іонітах можна проілюструвати наступними реакціями:

катіонний обмін:



аніонний обмін:



де R – каркас іоніту, який містить іоногенну групу  $\text{An}^-$  або  $\text{Kt}^+$ , яка обумовлює заряд каркасу;  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  – протиіони.

У зв'язку з тим, що властивості іоніту залежать від природи його протиіона, при характеристиці іоніту вказують, який іон є протиіоном. Якщо, наприклад, протиіонами будь-якого катіоніту є іони  $\text{H}^+$ , то говорять, що цей катіоніт буде знаходитись у гідрогенній формі

(Н-формі). Аніоніт, для якого протиіоном є, наприклад, хлорид-іон, буде знаходитись в хлоридній формі (Сl-формі).

Іонообмінні сорбенти повинні відповідати наступним вимогам:

- 1) володіти високою поглинаючою здатністю;
- 2) володіти вибірковою сорбцією по відношенню до речовин суміші, що розділяється;
- 3) бути однорідними, мати достатній ступінь дисперсності для забезпечення необхідної швидкості сорбції та рівномірного проходження розчину через колонку з необхідною швидкістю;
- 4) мати обмежене набрякання, не розчиняються в розчині, який хроматографують, володіти механічною міцністю;
- 5) виробництво сорбентів має бути економічно доцільним.

## **1.2. Типи іонітів**

Властивостями іонітів володіє велика кількість різноманітних природних і синтетичних речовин. Найважливішими з них є синтетичні смоли, вугілля і деякі мінеральні речовини. Окремі їх види володіють різноманітними властивостями, що обумовлює широкі можливості застосування іонітів в найрізноманітніших галузях практики.

### **1.2.1. Мінеральні іоніти**

Природні мінеральні іоніти є, як правило, кристалічними алюмосилікатами. У вузлах кристалічної



гратки алюмосилікатів іони Силіцію частково ізоморфно заміщені на іони Алюмінію, що призводить до негативного заряду матриці, який компенсується позитивно зарядженими іонами Натрію, Калію, Кальцію, Магнію та іноді Барію та Літію.

Найбільш важливими представниками цієї групи іонітів є *цеоліти*, загальна формула яких  $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  ( $n$  – ступінь окиснення атома лужного чи лужно-земельного металу М). До них відносяться мінерали:

анальцин	$Na[Si_2AlO_6] \cdot H_2O$ ;
шабазит	$(Ca, Na_2)[Si_2AlO_6]_2 \cdot 6H_2O$ ;
гармотом	$(K_2, Ba)[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 5H_2O$ ;
гейландит	$Ca[Si_3AlO_8]_2 \cdot 5H_2O$ ;
натроліт	$Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot 2H_2O$ .

Цеоліти володіють правильною просторовою сітчастою структурою з великими відстанями між вузлами решітки (розмір пор приблизно 3–7 Å). Внаслідок цього цеоліти порівняно слабо набрякають та рухливість протиіонів в їх порах дуже мала. Роль протиіонів виконують катіони лужних і лужно-земельних металів, які не зв'язані будь-якими певними місцями в решітці і здатні до обміну на катіони із розчину.

Деякі алюмосилікати (монтморилоніт  $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$ , бейделіт  $Al_2[(OH)_2AlSi_3O_9OH] \cdot 4H_2O$ ) мають рихлу пошарову структуру. Вони утворюють дрібнодисперсну частину ґрунту – глини. Їх протиіони знаходяться в міжплощинних просторах. Ці алюмосилікати також володіють катіонообмінними властивостями

Алюмосилікати ведуть себе і як аніоніти, обмінюючись іонами  $\text{OH}^-$  на іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$ . Такими мінеральними аніонітами, що використовуються в техніці, є апатит  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$  і гідроксиapatит  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$ .

Недоліком природних неорганічних іонітів є погана відтворюваність їх властивостей і низька хімічна стійкість. Всі неорганічні катіоніти, в тому числі і синтетичні, розкладаються кислотами та лугами, тому їх застосовують лише в нейтральних розчинах.

### 1.2.2. Синтетичні неорганічні іоніти

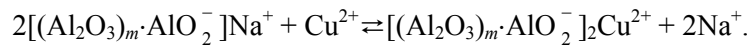
Відомі дві групи синтетичних неорганічних іонітів: плавлені пермутити і гелеподібні пермутити. Вони представляють собою гідратовані штучні алюмосилікати, близькі за складом до природних цеолітів.

Плавлені пермутити отримують сплавленням суміші соди, поташу, польового шпату і каоліну. Не дивлячись на те, що плавлені пермутити мають неправильну структуру, вони дуже схожі з цеолітами.

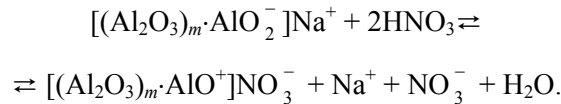
Гелеподібні пермутити мають загальну формулу  $m\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ , де М – одновалентний іон металу.

Внаслідок досить великої ємності поглинання (2–3 ммоль екв./г) пермутити застосовують для знесолювання води, очистки розчинів від домішок, розділення суміші речовин, вилучення іонів з відходів виробництва.

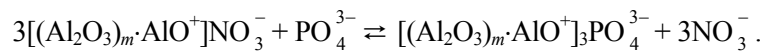
У якості неорганічного іоніту використовують спеціально активований алюміній оксид. Метод одержання алюміній оксиду, здатного до іонного обміну, розроблений Є. Н. Гапоном і Г. М. Шуваєвою. Він полягає в отриманні алюміній оксиду осадженням з розчину натрій алюмінату. Одержаний таким чином катіоніт називають алюмінатним алюміній оксидом, йому відповідає формула  $[(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^-]Na^+$ , тобто катіоніт одержується в натрієвій формі. Такий катіоніт здатний обмінювати іони Натрію на інші катіони згідно рівняння:



Алюміній оксид для хроматографії можна перетворити з катіоніту в аніоніт при пропусканні крізь його шар розчин  $HNO_3$  або  $HCl$  з молярною концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>:



Після такого перетворення алюміній оксид містить  $NO_3^-$ -іони, здатні до обміну на інші аніони, наприклад, фосфат-іони:



Обмінна ємність алюміній оксиду складає 0,1–0,2 ммоль екв. іонів, що обмінюються, на 1 г сухого іоніту. В якісному аналізі іонообмінну хроматографію з активованим алюміній оксидом використовують для виявлення катіонів і аніонів, а також для видалення катіонів або аніонів, які заважають аналізу, наприклад  $PO_4^{3-}$ -іонів.

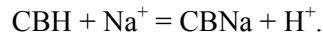
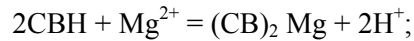
Крім пермутитів і алюміній оксиду, з синтетичних неорганічних іонітів потрібно назвати гелі Цирконію, які володіють катіонообмінними властивостями.

### **1.2.3. Іоніти на основі вугілля**

Деякі сорти кам'яного вугілля, м'яке і тверде буре вугілля володіють властивостями слабкокислих іонітів і можуть застосовуватися навіть без спеціальної обробки. Тут функціональними групами є, головним чином, рухомі карбоксильні групи гумінових складових. Гелеподібне буре вугілля, жирне кам'яне і блискуче буре вугілля, після обробки їх розчинами натрій гідроксиду і хлоридної кислоти, володіють гарними катіонообмінними властивостями, які також мають рухомі карбоксильні групи.

Сульфування бурого, кам'яного вугілля й антрацитів концентрованою сульфатною кислотою дозволяє вводити у вугілля рухомі сульфогрупи, а також карбоксильні групи, які отримуються в результаті окиснення. Сульфування сприяє проходженню реакцій поліконденсації і перетворює вугілля в гель. Завдяки цьому іоніти на основі сульфованого вугілля наближуються за своїми властивостями до синтетичних органічних іонітів. Але, у порівнянні з останніми, сульфоване вугілля володіє менш визначеними властивостями, неоднорідним складом, а також меншою хімічною стійкістю, особливо до дії лугів. Сульфоване вугілля широко використовують для очистки води.

Обмінні реакції з використанням сульфованого вугілля (СВ) можна виразити наступними рівняннями:



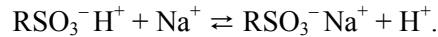
Динамічна обмінна ємність сульфованого вугілля рівна 0,750–0,960 ммоль екв./г.

#### 1.2.4. Іоніти на основі синтетичних смол

Найбільше практичне значення мають синтетичні органічні іоніти. Їх отримують шляхом полімеризації або поліконденсації мономерів. Найбільш зручними в роботі виявились іоніти, що отримані на основі співполімеризації стиролу та дивінілбензену. Зазвичай вміст дивінілбензену, що виконує функцію зшиваючого агента, складає 8–10%. Такі смоли в меншій мірі змінюють свій об'єм під час набрякання. Масову частку дивінілбензену в полімеризаційній суміші часто застосовують для визначення відсотка поперечних зв'язків у смолі. Наприклад, сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має 8% дивінілбензену. Варіюючи ступінь поперечного зшивання у полімерної смоли, можна отримувати іонообмінники з різною селективністю. Додаткове зшивання збільшує механічну міцність, але при цьому зменшує здатність до набрякання.

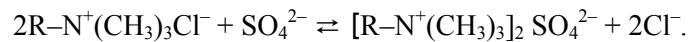
У процесі синтезу або шляхом обробки отриманого полімеру їм надають іонообмінні властивості. Наприклад, сульфуванням співполімеру стиролу і дивінілбензену отримують катіонообмінну смолу, що містить здатні до іонного обміну кислотні сульфогрупи  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ . Ця група

хімічно зв'язана з молекулою смоли, однак висока рухливість протиіона  $H^+$  дозволяє заміщувати його на інші катіони, наприклад:



Синтетичні іонообмінні смоли є типовими гелями. Їх каркас, так звана матриця (на рис. 1.1 позначено **R**), складається з неправильної високополімерної просторової сітки вуглеводневих ланцюгів. В матриці закріплені групи, які несуть заряд, так звані фіксовані іони. У синтетичних смол катіонітів це кислотні групи  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-AsO_3^{2-}$ . Негативні заряди каркасу компенсуються позитивними зарядами протиіонів  $H^+$ ,  $Na^+$  тощо, тому вцілому, катіоніт залишається нейтральним. Протиіони, на відміну від функціональних груп каркасу, володіють рухливістю і можуть переходити у розчин в обмін на еквівалентну кількість іонів з розчину.

Фіксуєчими функціональними групами каркасу аніонітів є групи  $-NH_3^+$ ,  $=NH_2^+$ ,  $\equiv NH^+$ ,  $\equiv N^+$ ,  $\equiv S^+$ . Позитивні заряди каркасу аніоніту компенсуються негативними зарядами протиіонів  $OH^-$  або  $Cl^-$ . Найбільш розповсюджені аніоніти з групою четвертинної амонійної основи:



У цьому випадку для двохзарядного сульфат-іона необхідні два активні іонообмінні центри.

Іоніти, що містять однакові іоногенні групи, називають *монофункціональними* (КУ-2, АВ-17 тощо), а ті, що мають одночасно декілька різних груп, наприклад групи  $-OH$  та  $-SO_3H$ , – *поліфункціональними* (КУ-1, ЭДЭ-10П).

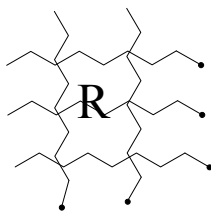


Рис. 1.1. Каркас синтетичного іонообмінника.

Матриця іоніту гідрофобна. Введення фіксуючих іонів означає введення в гідрофобну матрицю гідрофільних груп, внаслідок чого матриця набуває здатності до набрякання, а смола перетворюється в поліелектроліт. Щоб її розчинити, потрібно розірвати міцні С–С зв'язки. Тому іоніти нерозчинні в усіх розчинах, які не руйнують сам іоніт.

Таким чином, синтетичні іонообмінні смоли є гелями поліелектролітів, здатних до набрякання. Але їх набрякання обмежене завдяки наявності в полімерній молекулі поперечних зв'язків.

На відміну від каркасу цеолітів, каркас синтетичної смоли не володіє періодичною структурою. Внаслідок цього розміри пор синтетичних іонітів неоднакові і бути іонними ситами вони не можуть.

Іонний обмін, як правило, проводять в *динамічних* умовах шляхом пропускання розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом. Іонний обмін можна також провести в *статичних* умовах, коли наважку іоніту вносять у розчин, який містить іони, що обмінюються, і витримують при струшуванні до повного обміну.

В останній час широке використання знаходять іонообмінники з синтетичних смол у вигляді пластин, плівок і т. д. Іонообмінну хроматографію можна провести і в тонкому шарі (тонкошарова іонообмінна хроматографія).

Іонообмінні смоли, які використовують для виготовлення пластин для тонкошарової хроматографії (наприклад сильнокислотний катіонообмінник Dowex 50W у натрієвій або протоніваній формі і сильноосновний аніонообмінник Dowex 1 в хлоридній формі), мають розмір зерен від 40 до 80 мкм. Для приготування пластинок водну суспензію, яка складається з 6 частин іонообмінної смоли та 1 частини порошкоподібної целюлози, розпилюють шаром товщиною 0,2–0,3 мм.

Іоніти на основі синтетичних смол, а також інші іоніти класифікують за здатністю обміну їх гідроген-іонів (для катіонітів в Н-формі) і гідроксид-іонів (для аніонітів в ОН-формі) на інші іони з розчину при різноманітних значеннях рН. Ця класифікація іонітів запропонована Б. П. Нікольським. Згідно цієї класифікації розрізняють чотири типи іонітів, як для катіонітів, так і для аніонітів.

**I тип** – іоніти, які виявляють властивості сильних кислот або сильних основ. Катіоніти цього типу характеризуються легкістю витіснення з них гідроген-іонів іншими катіонами розчину і залежністю обмінної ємності від рН в дуже вузькій області (рис. 1.4, крива 1). Обмінна ємність такого типу катіонітів швидко зростає з ростом рН розчину і вже при малих значеннях рН, досягаючи граничної величини, залишається постійною при подальшому збільшенні значень рН. Функціональними групами в катіонітах I типу є сульфогрупи  $-\text{SO}_3\text{H}$ , які



введені в ароматичне кільце полімеру (рис. 1.2). Сульфогрупи, подібно до сульфатної кислоти, легко дисоціюють на  $-\text{SO}_3^-$ -іон, який залишається в каркасі, і гідроген-іон, який є протиіоном. Сульфокатіоніти характеризуються великою швидкістю встановлення іонообмінної рівноваги. Катіоніти I типу називають *сильнокислотними* або *універсальними*. До катіонітів I типу відносяться синтетичні смоли КУ-2, КУ-3, КУ-4, СДВ-2, СДВ-3 і АР. Сильнокислотні катіонообмінні смоли можна застосовувати в діапазоні рН від 1 до 14.

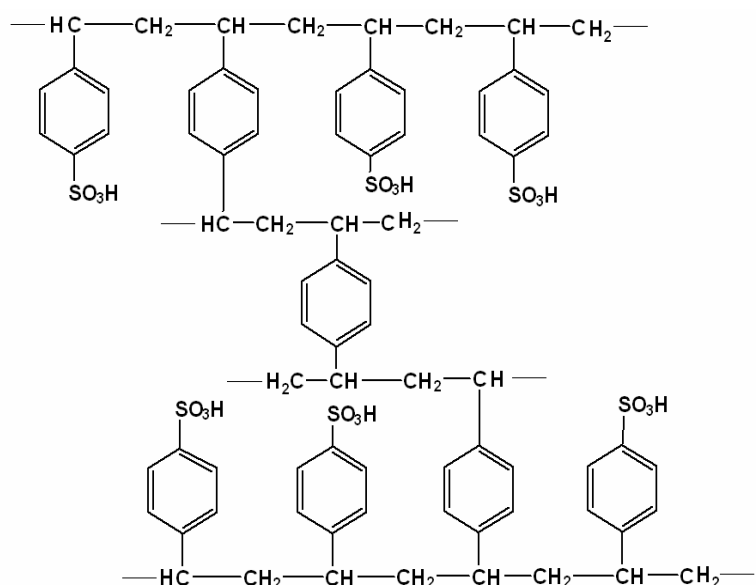
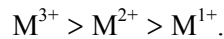


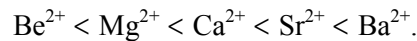
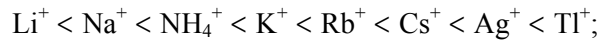
Рис. 1.2. Структура катіоніту КУ-2-8.

Для сильнокислотних катіонітів більшу спорідненість до катіонообмінника має катіон з більшим зарядом.

В загальному випадку можна представити наступний обмінний ряд в залежності від заряду катіона:



На основі експериментально визначених констант іонообмінних рівноваг складені ряди селективності поглинання для різних іонів, що мають однакову величину і знак заряду:



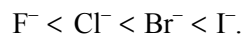
Чим правіше розташований іон у такому ряді, тим вища спорідненість його до катіонообмінника.

Аніоніти I типу легко обмінюють гідроксид-іони на аніони з розчину, їх обмінна ємність також залежить від рОН розчину, як обмінна ємність катіонітів від рН. Аніоніти цього типу містять четвертинні аміни ( $\equiv N^+OH^-$ ), які легко дисоціюють на гідроксид-іони та іони  $\equiv N^+$ , які входять в каркас іоніту. Аніоніти I типу називають високоосновними. *Високоосновні аніонообмінники* можна застосовувати в діапазоні рН від 0 до 12.

До аніонітів I типу відносяться синтетичні смоли АВ-16, АВ-17 (рис. 1.3).

З наведеної формули фрагменту будови аніоніту АВ-17 видно, що іоногенними групами в ньому є четвертинна амонійна основа.

Для аніонітів цього типу також є ряди селективності поглинання аніонів, наприклад:



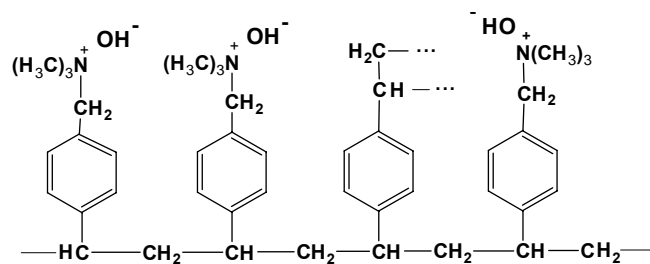


Рис. 1.3. Структура аніоніту АВ-17.

**II тип** – іоніти, які проявляють властивості слабких кислот або основ. Для катіонітів цього типу характерно, що при малих значеннях рН розчину більшість катіонів не витискує з них гідроген-іони, тому що дисоціація слабкокислотних груп пригнічується в сильнокислих розчинах. При зростанні рН розчину обмінна ємність катіонітів цього типу різко збільшується і досягає найбільшого значення (рис. 1.4, крива 2). Величина рН розчину, при якій починає різко збільшуватися обмінна ємність катіоніту, залежить від концентрації катіона в розчині і природи іоніту. Чим слабше виражені кислотні властивості катіоніту, тим більш високим значенням рН відповідає підняття кривої 2 на рис. 1.4. Фіксуєними групами катіонітів II типу є групи, характерні для слабких кислот:  $-\text{COOH}$  карбоксигрупа,  $-\text{SiO}_3\text{H}$  силікатна група,  $-\text{OH}$  фенольна група та інші. Слабкокислотні катіоніти називають ще буферними катіонітами (КБ), їх можна застосовувати в діапазоні рН від 5 до 14. До катіонітів II типу відносять силікагель, скло ЕС-1, яке застосовується для виготовлення скляних електродів, а також синтетичні смоли КБ-4, КБ-4П2, СГ-1.

Властивості аніонітів II типу залежать від рОН так, як залежать властивості катіонітів від рН.

Аніоніти II типу мають в якості фіксуючих іонів аміногрупи:  $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$  або  $\equiv\text{NH}^+$ . Аніонітами II типу є синтетичні смоли ЕДЕ-10П, АН-2Ф, ММГ-1. Слабкоосновні аніонообмінники можна застосовувати в діапазоні рН від 0 до 9.

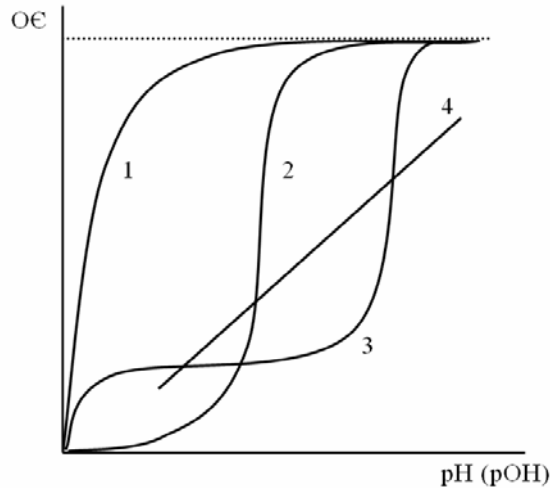


Рис. 1.4. Криві залежності обмінної ємності іоніту від рН розчину: 1— I тип іонітів; 2— II тип іонітів; 3— III тип іонітів; 4— IV тип іонітів.

**III тип** — іоніти змішаного типу, які проявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот або, відповідно, основ. Іоніти цього типу володіють двома граничними значеннями обмінної ємності в залежності від рН або рОН розчину (рис. 1.4, крива 3). Для катіонітів перша величина граничної обмінної ємності пов'язана з присутністю в їх

складі сильнокислотних груп, а інша обумовлена наявністю слабокислотного фіксуєчого іону. Як приклад катіонітів, що відносяться до III типу, можна привести синтетичні смоли КУ-1, КУ-6, КБУ-1, СНФ, КФ-1, КФУ, СМ-12, а також сульфовугілля.

До аніонітів цього типу відноситься синтетичний аніоніт ПЕК.

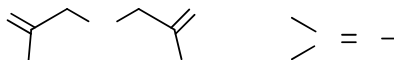
**IV тип** – іоніти, обмінна ємність яких з ростом рН або рОН безперервно збільшується. Іоніти, які відносяться до цього типу, поведуть себе подібно суміші багатьох кислот або основ різноманітної сили. Залежність обмінної ємності від рН для катіонітів такого типу, зображена графічно, близька до прямої (рис. 1.4, крива 4). Для іонітів цього типу іноді неможливо знайти граничне значення обмінної ємності. Типовим прикладом іонітів IV типу можуть бути ґрунт, глини, глауконіт.

Щоб встановити тип іоніту, за експериментальними даними будують графік залежності обмінної ємності від рН або рОН розчину. Для визначення цієї залежності краще користуватися методом побудови кривих титрування.

Можливості виготовлення іонітів із специфічними властивостями на основі органічних полімерних смол практично необмежені. Сучасний синтез дозволяє в залежності від призначення іоніту варіювати вид і число фіксуєчих іонів, будову матриці, а також число поперечних зв'язків у ній. Синтезовані біполярні іоніти, що містять одночасно групи, притаманні як катіонітам, так й аніонітам (амфотерні іоніти) – АНКБ-7, АНКУ тощо.

Для підвищення селективності іонітів використовують так звані хелатні іоніти, які є органічними

полімерами, що містять хелатоутворюючі групи, наприклад, імінодіацетатну (а) або оксимну (б).



На даний час більшого застосування знаходить новий тип іонообмінних смол – *макропористі полімери* з високим відсотком поперечних зв'язків. Такі полімери не утворюють гелів, а тому досить слабо набрякають і слабо стискаються під час висушування. Полімеризацію проводять таким чином, щоб кожна гранула смоли містила сотні жорстких мікросфер, сполучених відносно великими порами і каналами. Макропористі полімери використовують як адсорбенти органічних сполук; отримані із таких полімерів іонообмінні смоли особливо корисні при проведенні іонообмінних процесів у неводних розчинниках.

В наш час випускається велика кількість різноманітних іонообмінних смол.

#### 1.2.5. Коротка характеристика деяких іонообмінних смол

**Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8** має структуру гелю, містить тільки один тип іонообмінних груп – сульфогрупу. Катіоніт отримують сульфуванням співполімеру стиролу у вигляді гранул з 8% дивінілбензену (ДВБ) Катіоніт відрізняється високою хімічною стійкістю в розбавлених розчинах лугів і кислот, органічних розчинниках і деяких окисниках. Сильнокислотний катіоніт

**КУ-2-8чС** є модифікацією катіоніту КУ-2-8 і відрізняється від нього особливою чистотою. Він застосовується для глибокого знесолювання води і розділення сумішей різних компонентів. Сильнокислотний катіоніт **КУ-2-20** має структуру гелю і відрізняється від **КУ-2-8** високим (20%) вмістом дивінілбензену. Випускається в Н-формі, застосовується для очищення гальванічних виробів.

**Слабкокислотний катіоніт КБ-2** – монофункціональний катіоніт, має структуру гелю, містить карбоксильні іоногенні групи. Катіоніт КБ-2 отримують суспензійною співполімеризацією метакрилату з 2–3% ДВБ з наступним омиленням ефірних груп співполімеру. За хімічними властивостями катіоніт КБ-2 близький до таких зарубіжних іонітів: **варіон КS** (Угорщина), **вофатит СР** (Німеччина), **дуолайт СС-3** (Франція), **іонак С-270** (США).

**Сильноосновний аніоніт АВ-17-8** має структуру гелю, містить тільки один тип іонообмінних груп – четвертинні амонієві основи. Отримують хлорметилуванням співполімеру стиролу з 8% ДВБ з наступною взаємодією з триметиламіном. Аніоніт АВ-17-8 за структурою і властивостями близький до таких зарубіжних аніонітів: **амберлайт ІРА-400** (США), **даукс-1** (США), **зероліт FF** (Англія), **дуолайт А-101** (Франція), **вофатит SBW** (Німеччина), **леватит М-500** (Німеччина), **варіон АТ-600** (Угорщина). Аніоніт **АВ-17-8чС** є модифікацією аніоніта **АВ-17-8** і відрізняється від нього особливою чистотою.

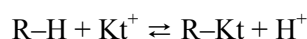
**Слабкоосновний аніоніт АН-21** має структуру гелю, іоногенними групами є первинні і вторинні аміногрупи. Отримують амінуванням хлорметильованих співполімерів стиролу і дивінілбензену гексаметилендіаміном. Даний

аніоніт виготовляють у сольовій формі в двох модифікаціях з вмістом дивінілбензену 6 і 14%. Аніоніт АН-21 використовують для виділення іонів кольорових і рідкісних металів у гідрометалургії. За кордоном аніоніти такого типу не виготовляються.

**Сильнокислотний катіоніт КУ-1** є біфункціональним катіонітом, що містить сульфогрупи і фенольний залишок. Його отримують конденсацією сульфурованого фенолу з формальдегідом у кислому середовищі. Катіоніт відрізняється стійкістю в кислих, нейтральних і слабколужних середовищах, але руйнується при дії концентрованих лугів і окисників. Катіоніт **КУ-1** відповідає таким зарубіжним аналогам: **амберлайт IR-100** (США), **іонак С-200** (США), **вофатит К** (Німеччина).

### 1.3. Іонообмінна рівновага

Якщо іоніт, який містить протиіони тільки одного виду, наприклад  $H^+$ , помістити в розчин, в якому знаходяться іони іншого виду ( $Kt^+$ ), то іони  $H^+$  будуть залишати іоніт і переходити в розчин, а іони  $Kt^+$  будуть в строго еквівалентній кількості переходити в іоніт. При досягненні рівноваги іоніт і розчин будуть містити іони  $H^+$  і  $Kt^+$  у певному кількісному співвідношенні. Застосовуючи закон дії мас, встановлену рівновагу можна описати кількісно константою рівноваги, яка називається *константою рівноваги іонного обміну*. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



отримаємо:



$$K_{обм} = \frac{[\overline{Kt^+}] \cdot [H^+]}{[H^+] \cdot [Kt^+]},$$

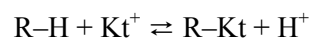
де  $[\overline{Kt^+}]$ ,  $[\overline{H^+}]$  – рівноважні концентрації іонів у фазі іонообмінника,  $[H^+]$ ,  $[Kt^+]$  – рівноважні концентрації іонів у розчині. Більш строго цю рівновагу характеризують термодинамічною константою рівноваги  $K_{обм}^a$ :

$$K_{обм}^a = \frac{\overline{a}(Kt^+) \cdot a(H^+)}{a(H^+) \cdot \overline{a}(Kt^+)}$$

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбуємості іонів. Якщо  $K_{обм} = 1$ , сорбційна здатність іона, що витісняється, та іона, що витісняє, однакова; якщо  $K_{обм} > 1$ , сорбційна здатність іона, що витісняє, більша; якщо  $K_{обм} < 1$ , сорбційна здатність іона, що витісняється, вища. Таких констант відомо дуже багато.

Чим більша різниця між константами рівноваги іонного обміну, тим ефективніше розділення катіонів, тому процес іонного обміну може бути застосований для розділення сумішей катіонів, тобто для іонообмінної хроматографії.

Для опису іонообмінної рівноваги на практиці частіше застосовують концентраційний коефіцієнт розподілу. *Концентраційний коефіцієнт розподілу,  $D_c$*  – це відношення *аналітичних концентрацій іона* в нерухомій і рухомій фазах. Слово «концентраційний» часто пропускають. Концентрація іону в нерухомій фазі зазвичай виражається в моль на  $1 \text{ см}^3$  набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/ $\text{см}^3$  розчину. Для реакції катіонного обміну:



$$D_c = \frac{[\overline{R-Kt}]}{[Kt^+]}$$

За допомогою коефіцієнта розподілу розраховують утримувані об'єми йонів, що розділяються:

$$V_R = V_m + D_c \cdot V_s,$$

де  $V_R$  (загальний утримуваний об'єм) – об'єм елюенту, який необхідно пропустити через колонку з певною швидкістю, щоб елюювати компонент;

$V_s$  – об'єм нерухомої фази;

$V_m$  (мертвий об'єм) – об'єм елюента, необхідний для вимивання компонента, що не сорбується (об'єм колонки, не зайнятий сорбентом).

Загальний утримуваний об'єм пов'язаний з об'ємною швидкістю протікання елюента наступним співвідношенням:

$$V_R = F_C \cdot t_R,$$

де  $F_C$  (об'ємна швидкість потоку) – швидкість потоку рухомої фази в  $\text{см}^3 \text{ хв}^{-1}$ ;

$t_R$  (абсолютний час утримання) – час від моменту введення проби до моменту елюювання компоненту (максимуму піку).

Для опису іонообмінної рівноваги в сучасній іонообмінній хроматографії часто використовують *массове відношення розподілу*,  $D_m$  – відношення кількості компоненту (ммоль) у нерухомій і рухомій фазах. Цьому терміну надається більша перевага, ніж терміну *коефіцієнт ємності*, який часто використовується в літературі. Величину  $D_m$  можна розрахувати за експериментально визначеним об'ємом утримання іона:

$$D_m = (V_R - V_m) / V_m.$$

Можливість розділення катіонів (аніонів) на колонці можна передбачити, знаючи фактор розділення цих іонів  $\alpha$  (A/B). Фактор розділення двох компонентів – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу двох компонентів A і B, виміряних в однакових умовах, або відношення масових відношень розподілу двох компонентів A і B, виміряних в однакових умовах:

$$\alpha (A/B) = D_c(A)/D_c(B) = D_m(A)/D_m(B).$$

Під час послідовного розділення кількох речовин склад елюента після повного елюювання кожної речовини зазвичай змінюють, щоб досягти найбільш швидкого елюювання речовин.

Можливість і ефективність розділення катіонів (аніонів) визначають також за допомогою коефіцієнтів селективності, які є відношенням констант рівноваги іонного обміну двох іонів A і B, що розділяють:

$$k_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}.$$

Наприклад, коефіцієнт селективності при розділенні катіонів  $Co^{2+}$  і  $Ni^{2+}$  на катіоніті КУ-2  $k_{Co^{2+}/Ni^{2+}} = 0,49$ . Отже, здатність іонообмінника відбирати іони  $Co^{2+}$  приблизно у два рази менше, ніж іони  $Ni^{2+}$ , які присутні в одному і тому ж розчині. Якщо іони розчину, що обмінюються з катіонообмінником, мають різні за величиною заряди, то необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, для обміну сульфат- і хлорид- іонів з розчину на аніонообміннику коефіцієнт селективності дорівнює:

$$k_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^{-}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^{-}]^2}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^{-}]^2}.$$

#### 1.4. Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості іонітів

Іоніти характеризуються рядом *фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей*.

До фізико-хімічних властивостей відносяться: *обмінна ємність, здатність іоніту до регенерації, швидкість іонного обміну, хімічна стабільність*. Хімічна стабільність – це стійкість іоніту до зміни рН розчину і до дії окисників.

До фізико-механічних властивостей іонітів відносяться: *вологість у повітряно-сухому стані, пористість, фракційний склад у набряклому стані, механічна міцність і термічна стійкість, насипна маса, істинна густина у гідратованому і негідратованому стані, питомий об'єм, набрякання*. Термічну стійкість частинок іонообмінника можна оцінити шляхом висушування іонообмінника при підвищених температурах. Після висушування не повинна змінюватися форма частинок іонообмінника і його іонообмінні властивості. Властивості синтетичних іонітів (ступінь набрякання, рухомість протиіонів, електропровідність) в основному визначаються числом і типом фіксуючих іонів, а також будовою матриці, особливо кількістю поперечних зв'язків у ній (ступенем зшивання).

**Насипну масу (густину) іоніту ( $d_s$ )** виражають у  $\text{г/см}^3$  і розраховують за формулою:

$$d_s = \frac{m}{V}$$

де  $m$  – наважка іоніту, г;  $V$  – об'єм іоніту, см<sup>3</sup>.

**Вологість** товарної смоли визначається зменшенням маси смоли при висушуванні наважки іоніту при температурі 90–95 °С до постійної маси. Розрахунок вологості смоли у відсотках здійснюють за формулою:

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

де  $m_1$  – наважка смоли до висушування;

$m_2$  – маса висушеної смоли.

Під **набряканням** іоніту розуміють зміну його маси або питомого об'єму при переході з сухого стану у набряклий. Набрякання залежить від природи матриці і ступеня її зшивання, природи розчинника, щільності заряду іонів, що зв'язані з матрицею, а також від природи протиіону. При визначенні набрякання бюкс зі смолою, яка набрякла, доводять у сушильній шафі при температурі 105 °С до постійної маси. Розрахунок коефіцієнту набрякання ( $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ) здійснюють за формулою:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2},$$

де  $m_1$  – маса смоли, яка набрякла, г;

$m_2$  – маса висушеної смоли, г.

Набрякання (коефіцієнт набрякання) можна також виразити у відсотках.

Основною характеристикою якості іонообмінника є його *обмінна ємність*, тобто активність, яка визначається числом функціональних груп каркасу іоніту та ступенем їх

іонізації. Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність іонообмінника, об'ємну ємність іонообмінника, практичну питому ємність іонообмінника, ємність шару іонообмінника до проскоку.*

*Теоретична питома ємність іонообмінника,  $Q_o$*  – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого іонообмінника. Якщо немає інших вказівок, необхідно зазначати ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в Н-формі і аніонообмінника в СІ- або ОН-формі. Теоретична питома ємність даного іонообмінника є постійною величиною і визначається тільки кількістю фіксованих іонів, тобто іонів, які визначають заряд каркасу, і не залежить від стану іоніту, від природи протиіону і від рН розчину.

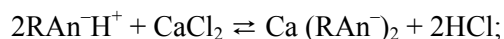
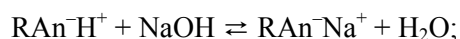
*Об'ємна ємність іонообмінника  $Q_v$*  – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 см<sup>3</sup> набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).

*Практична питома ємність іонообмінника,  $Q_A$*  – загальна кількість ммоль еквівалента іонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов. Ця ємність залежить від ряду факторів, зокрема від рН розчину, і не є постійною величиною, тому при визначенні практичної питомої ємності іонообмінника необхідно вказувати умови, за яких вона визначена. Величина практичної питомої обмінної ємності синтетичних іонообмінних смол складає звичайно 2–10 ммоль екв. іона на 1 г смоли.

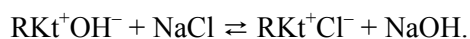
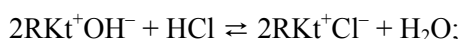
Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два *методи* – *статичний і динамічний.*

Практична обмінна ємність, яка знайдена у *статичних* умовах, коли наважку смоли вносять у розчин, що містить достатню концентрацію іонів, які насичують смолу, і витримують при струшуванні до повного насичення, називають статичною обмінною ємністю (СОЄ). Найбільш розповсюдженими іонообмінними реакціями, які лежать в основі визначення обмінної ємності іоніту статичним методом, є такі:

для катіонообмінних смол:



для аніонообмінних смол:



Практична обмінна ємність, яка отримана в *динамічних* умовах (при пропусканні розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: *динамічною обмінною ємністю іонообмінника до проскоку* ( $Q_v$  або ДОЄ) та *повною динамічною обмінною ємністю* (ПДОЄ). *Практична обмінна ємність шару іонообмінника до проскоку* – ємність шару іонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою іонною або молекулярною формою через колонку з іонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого іонообмінника або 1 см<sup>3</sup> об'єму шару.

Повну динамічну обмінну ємність знаходять за повним насиченням іоніту даним іоном, тобто розчин, який містить іони, що обмінюються, пропускають крізь колонку з іонітом до тих пір, доки концентрація розчину, який витікає з колонки, не стане рівною концентрації вхідного розчину. ПДОЄ більша, ніж ДОЄ. ПДОЄ, яка виражається в ммоль еквівалента на 1 г сухої смоли, не залежить від природи іону, який насичує іонообмінні групи, розмірів колонки, а також від випадкових факторів. ПДОЄ сухої сульфованої катіонообмінної смоли, що знаходиться в  $H^+$ -формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли складає приблизно 1,8 ммоль екв./см<sup>3</sup>. ПДОЄ сухої аніонообмінної смоли четвертинного амонійного типу, що знаходиться в  $Cl^-$ -формі, дорівнює 3,0–3,5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли складає приблизно 1,2 ммоль екв./см<sup>3</sup>.

Обмінна ємність, яка визначається в статичних умовах, може відрізнятися від величини обмінної ємності, яка отримана у динамічних умовах.

### **1.5. Підготовка іонообмінних смол до роботи і регенерація іонітів**

Важливою умовою успішного вирішення практичних завдань за допомогою іонообмінної хроматографії є правильний вибір типу іонообмінника, його підготовка, а також визначення умов проведення досліду, і, особливо, розмірів колонки. Тому хроматографуванню повинна передувати підготовка іоніту, випробування певних його властивостей і встановлення на їх основі оптимальних розмірів (довжини і діаметра) хроматографічної колонки.



Одним з факторів, який суттєво погіршує повноту розділення суміші, що аналізують, і сприяє розмиванню зон компонентів цієї суміші, є так званий пристіночний ефект. Для усунення цього ефекту або для зведення його дії до мінімуму, необхідно застосовувати іоніти з однорідним зерном. Співвідношення діаметра колонки до діаметра окремого зерна не повинно бути менш ніж 40:1. Цим визначаються нижні межі розмірів колонок.

Як колонки рекомендується використовувати скляні трубки з краном знизу. Як правило, в іонообмінній хроматографії колонку заповнюють і промивають зверху. При цьому важливо дотримувати строгу вертикальність колонки, рівномірність заповнення і відсутність пухирців, утворених пилом і повітрям в шарі іоніту.

Важливою стадією роботи з іонообмінниками є їх *підготовка до проведення експерименту і регенерація* їх після використання. Товарні іоніти досить часто є сумішами, в яких поряд з основною речовиною – високополімерною смолою – присутні різноманітні домішки, особливо іони феруму(III). Тому іоніти необхідно попередньо очищати. Крім того, іоніт повинен бути доведений до набрякання, тому що тільки в набряклому стані його слід завантажувати в колонку.

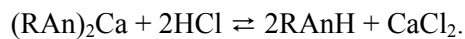
Відомі різноманітні методики підготовки іонітів до проведення експерименту. Розглянемо найбільш прості з них.

Порцію товарного зразку промивають дистильованою водою для видалення дрібних часточок катіоніту, заливають дистильованою водою і залишають для набрякання на добу.

В штативі вертикально закріплюють колонку, на дно її поміщують грудку скляної вати або пористу перетинку. Скляним шпателем через лійку переносять набряклі зерна катіоніту в колонку, наповнену до половини об'єму дистильованою водою. Заповнення колонки водою перешкоджає утворенню пухирців повітря між зернами катіоніту. Слід запам'ятати, що над зернами катіоніту постійно повинен знаходитися шар рідини не менше 2 см.

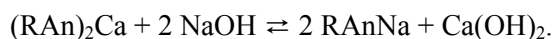
Для переведення катіоніту, який ще не був у застосуванні, в  $H^+$ -форму крізь колонку пропускають 2M розчин кислоти (HCl або  $H_2SO_4$ ) зі швидкістю 1–2 краплі/с до негативної реакції на ферум(III)-іони з амоній тіоціанатом в елюаті, який витікає з колонки. Звичайно на відмивку сорбованих іонів необхідно  $100\text{ см}^3$  2M розчину HCl. Після цього катіоніт відмивають від кислоти дистильованою водою (швидкість пропускання 2–3 краплі/с) до отримання жовтого кольору з метиловим оранжевим в порції промивної рідини із колонки. На відмивку катіоніту від кислоти необхідно  $100\text{ см}^3$  води. У випадку утворення у колонці пухирців повітря іоніт потрібно розрихлити скляною паличкою.

Таким же способом *регенерують катіоніт*, пропускаючи крізь колонку 2 M розчин HCl або  $H_2SO_4$ . Так, наприклад, якщо катіоніт раніше сорбував іони Кальцію, то регенерацію його можна зобразити за схемою:



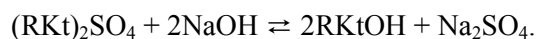
При регенерації відмивку катіоніту проводять від сорбованих раніше іонів, в нашому прикладі – від іонів Кальцію (проба з амоній оксалатом).

Пропускаючи крізь колонку 2 М розчин NaOH або KOH, отримуємо катіоніт в натрієвої формі:

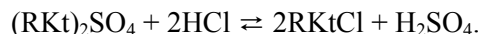


При підготовці *аніоніту* до проведення експерименту йому також дають набрякнути в дистильованій воді впродовж доби, потім переносять в ділильну лійку і промивають 2 М розчином HCl до повного видалення ферум(III)-іонів. Після цього аніоніт промивають дистильованою водою, а потім 1 М розчином NaOH до негативної реакції у фільтраті на хлорид-іон (проба з аргентум нітратом). Закінчують підготовку аніоніту промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції проби фільтрату з фенолфталеїном. Таким чином отримують OH<sup>-</sup>-форму аніоніту.

*Регенерацію* відробленого аніоніту проводять 1М розчином лугу або кислоти. Так, наприклад, якщо аніоніт раніше поглинув SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-іони, то регенерацію його лугом можна представити схемою:



Регенерацію аніоніту кислотою можна представити схемою:



Промивання водою до pH 5–6 завершує регенерацію.

### **1.6. Основні напрямки аналітичного і технологічного використання іонного обміну. Іонообмінна хроматографія**

Іоніти набули широкого застосування внаслідок їх великої хімічної і механічної міцності, високої обмінної

ємності, а також великого різноманіття властивостей і, насамперед, високої селективності.

Основні напрямки аналітичного і технологічного використання іонного обміну такі:

**1. Розділення іонів (іонообмінна хроматографія)** – це одна з найбільш важливих галузей аналітичного застосування іонного обміну. Методика іонообмінного розділення полягає в поглинанні компонентів суміші іонітом і послідовному елююванні кожного компоненту відповідним розчином. Так катіони багатьох металів можна розділити в їх хлоридно-кислих розчинах на аніонообмінній смолі в  $\text{Cl}^-$ -формі, оскільки більшість іонів металів утворюють в концентрованих хлоридно-кислих розчинах аніонні комплекси. Розчин зразка, що розділяють, у  $10\text{ M}$  або  $11\text{ M}$  розчині хлоридної кислоти вводять в колонку, яка заповнена аніонітом в  $\text{Cl}^-$ -формі. (Заздалегідь колонку промивають  $10\text{ M}$  або  $11\text{ M}$  розчином хлоридної кислоти.)

Іони металів, що утворюють хлоридні комплекси, залишаються у колонці, а інші іони елююються. Для розділення вибирають таку концентрацію хлоридної кислоти, при якій коефіцієнт розподілу  $D_c$  одного іона металу має низьке значення, а  $D_c$  інших іонів металів високі. Після повного елюювання одного іону металу концентрацію хлоридної кислоти змінюють. Наприклад, при пропусканні розчину, що містить іони  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  крізь колонку, іони  $\text{Ni}^{2+}$  вільно проходять крізь неї і їх можна повністю відокремити, промиваючи колонку  $9\text{ M}$  розчином хлоридної кислоти. Іони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$

послідовно елююються відповідно 7; 4,5 і 1 М розчинами хлоридної кислоти.

Іонообмінна хроматографія була застосована для розділення близьких за властивостями елементів із застосуванням комплексоутворюючих реагентів, наприклад, для розділення лантаноїдів з використанням як елюентів розчинів цитрату, ЕДТА та інших. Була запропонована і успішно здійснена на практиці технологічна схема промислової переробки руд лантаноїдів.

Відомі методики іонообмінного розділення ізотопів. Наприклад, ізотопи  $^{14}\text{N}$  і  $^{15}\text{N}$  можуть бути розділені на сульфокатіоніті у вигляді  $\text{NH}_4^+$ , так як  $^{14}\text{NH}_4^+$  сорбується гірше і тому елююється раніше, ніж  $^{15}\text{NH}_4^+$ .

Іонообмінна хроматографія може бути застосована і для розділення органічних речовин. Так амінокислоти сорбуються аніонітами і можуть бути елюйовані розчином амоніаку. Наприклад, для вофатита порядок витискування амінокислот наступний: аспарагінова кислота, серин, глутамінова кислота, гліцин, аланін, валін, лейцин. Таким чином, методом іонообмінної хроматографії можуть бути розділені різні амінокислоти, що важко здійснити іншими методами.

Детально із застосуванням іонообмінної хроматографії для розділення сумішей неорганічних іонів та органічних сполук можна ознайомитися в книзі: Рима́н В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Рима́н, Г. Уолтон. – М.: Мир. – 1973. – 375 с.

Методика розділення суміші катіонів на алюмінатному алюміній оксиді методом колонкової

іонообмінної хроматографії і суміші аніонів на алюміній оксиді для хроматографії, який перетворений з катіоніту в аніоніт, викладена в лабораторній роботі № 4.

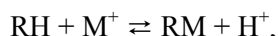
**2. Концентрування цінних мікроелементів з природних і промислових вод.**

**3. Концентрування для аналізу розбавлених розчинів.**

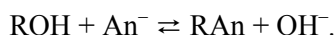
Методики концентрування на катіоніті КУ-2 для аналізу розбавлених розчинів іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  викладені в лабораторних роботах № 6 і № 7 відповідно.

**4. Демінералізація води і знесолення.**

Заснований на іонному обміні процес демінералізації води має велике практичне значення. Воду або сольовий розчин, який містить різноманітні іони, послідовно пропускають крізь шар катіоніту в Н-формі і аніоніту в ОН-формі. В результаті обміну з катіоном в розчині з'являються  $\text{H}^+$ -іони і він буде кислим:



а в результаті обміну з аніоном в розчині з'являються  $\text{OH}^-$ -іони:



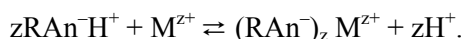
Але  $\text{H}^+$ - і  $\text{OH}^-$ -іони в розчині взаємодіють з утворенням води, зміщуючи рівновагу іонного обміну до повного видалення катіонів і аніонів з розчину. Таким чином отримують демінералізовану (деіонізовану) воду. Така вода використовується в лабораторіях замість бідистильованої. Питома електропровідність  $\mathcal{K}$  (капа) демінералізованої води набагато нижча ( $\approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), ніж звичайної дистильованої води; вміст домішок

знижується до  $10^{-8}\%$ . При повторній демінералізації питома електропровідність знижується до  $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Методика отримання демінералізованої води детально викладена в лабораторній роботі № 8.

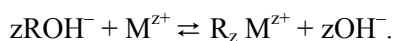
### **5. Кількісне визначення вмісту солей в розчині.**

Більшість розчинних солей можна визначити, використовуючи катіонообмінну смолу в  $\text{H}^+$ -формі. Рівняння реакції іонного обміну має вигляд:

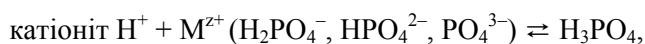


Кислоту, що виділяється, титрують стандартним розчином лугу. Вміст солі у зразку розраховують за рівнянням матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.

В окремих випадках розчини солей можна аналізувати за допомогою аніонообмінної смоли в  $\text{OH}^-$ -формі:



Фосфати можна визначати у присутності інших аніонів, оскільки на кривій титрування фосфатної кислоти, що утворюється при іонному обміні за схемою:



є дві точки еквівалентності. Хлорид-, сульфат- і нітрат-іони при іонному обміні утворюють кислоти  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . На початку титрують усі сильні кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) і фосфатну кислоту до  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (до першої точки еквівалентності) з індикатором метиловим оранжевим або метиловим червоним. Потім з індикатором фенолфталеїном титрують всі сильні кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) і фосфатну кислоту до  $\text{HPO}_4^{2-}$  (до другої точки

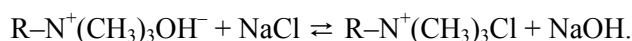
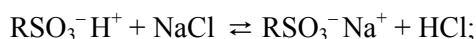
еквівалентності). Вміст фосфатної кислоти, а, відповідно, і фосфат-іонів розраховують за різницею об'ємів стандартного розчину натрій гідроксиду, що витрачені на титрування до другої і першої точок еквівалентності.

Фосфати у присутності інших аніонів після проведення іонного обміну можна визначати потенціометричним титруванням.

Методика кількісного аналізу суміші солей і кислот у розчині за допомогою іонного обміну викладена в лабораторній роботі № 9.

#### **6. Отримання кислот, основ, солей.**

Пропускаючи через катіоніт в Н-формі (або аніоніт в ОН-формі) розчин нейтральної солі, наприклад NaCl, точно відомої концентрації, можна отримати розчин кислоти (або лугу) такої ж концентрації згідно з рівняннями:



Пропускаючи через катіоніт в М-формі розчин кислоти, одержуємо розчин солі.

#### **7. Видалення іонів, які заважають аналізу.**

Наприклад, іони феруму(III) і Калію заважають гравіметричному визначенню сульфат-іонів у вигляді BaSO<sub>4</sub>, тому що співосаджуються з барій сульфатом. Щоб усунути їх вплив, розчин зразку, що аналізується, пропускають через колонку з катіонітом в Н<sup>+</sup>-формі і іони, що заважають, обмінюють на іони Н<sup>+</sup>. Після цього із розчину, що не містить заважаючих іонів, сульфат-іони осаджують у вигляді BaSO<sub>4</sub>.



Таким же чином проводять відокремлення фосфат-іонів, які ускладнюють визначення катіонів III–VI аналітичних груп (кисотно-лужна класифікація катіонів). Розчин зразку пропускають крізь колонку, що містить аніоніт у Cl-формі, і, таким чином, заміщують фосфат-іони на хлорид-іони, які не утворюють малорозчинних сполук з більшістю катіонів III–VI груп.

**8. Виділення рідкісних і розсіяних елементів.**  
Наприклад, уран(VI), торій(IV), молібден(VI) і деякі інші елементи у розчинах сульфатної кислоти утворюють аніонні сульфатні комплекси, які міцно утримуються на аніонообмінній колонці, що використовують для промислового виділення цих елементів із рудних концентратів.

## РОЗДІЛ 2. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

### Робота 1

#### „Визначення деяких фізико-механічних властивостей катіоніту КУ-2-8”

**Мета:** *Отримати навички дослідження фізико-механічних властивостей іонітів, які необхідні при розв’язанні практичних завдань з використанням іонітів.*

#### I. Теоретична частина

До фізико-механічних властивостей іонітів відносяться: вологість у повітряно-сухому стані, пористість, фракційний склад у набряклому стані, механічна міцність і термічна стійкість, насипна маса (густина), істинна густина у гідратованому і негідратованому стані, питомий об’єм, набрякання. Властивості синтетичних іонітів в основному визначаються числом і типом фіксуєчих іонів, а також будовою матриці, особливо кількістю поперечних зв’язків у ній.

Із фізико-механічних властивостей іонітів у даній роботі пропонується визначити насипну масу, вологість товарного іоніту та набрякання іоніту КУ-2-8.

Під *насипною масою іоніту* розуміють масу товарного іоніту (г), що займає об’єм  $1 \text{ см}^3$ .

*Вологість* товарної смоли визначається зменшенням маси смоли при висушуванні наважки іоніту при температурі 90–95 °С до постійної маси.

Під *набряканням* іоніту розуміють зміну його маси або питомого об’єму при переході з сухого стану у набряклий при дії води або іншого розчинника.

## II. Практична частина

*Лабораторне обладнання та реактиви:* катіоніт КУ-2-8; мірний циліндр на 100 см<sup>3</sup>; мірний циліндр на 50 см<sup>3</sup>; бюкс скляний або металічний (2 шт.); склянка на 50 см<sup>3</sup>; штатив хімічний з лапками; сушильна шафа; аналітичні терези; технохімічні терези; воронка для фільтрування; фільтрувальний папір.

### Робота 1.1. „Визначення насипної маси іоніту”

У мірний циліндр на 100 см<sup>3</sup> насипають 50 г товарного іоніту (наважку беруть в металічному бюксі на технохімічних терезах). Після ущільнення проби постукуванням об поверхню столу визначають об'єм взятого іоніту. Насипну масу (насипна густина) іоніту ( $d_s$ ) виражають у г/см<sup>3</sup> (або т/м<sup>3</sup>) і розраховують за формулою:

$$d_s = \frac{m}{V}$$

де  $m$  – наважка іоніту, г;

$V$  – об'єм іоніту, см<sup>3</sup>.

**Висновок:** порівнюємо одержане значення насипної маси з табличним значенням (таблиця 2.1).

### Робота 1.2. „Визначення вологості смоли”

У металічному бюксі на аналітичних терезах беруть наважку товарного іоніту у повітряно-сухому стані (1,5–2 г). Відкритий бюкс ставлять у сушильну шафу, де витримують при температурі 90–95 °С до постійної маси.

Розрахунок вологості смоли, у відсотках, здійснюють за формулою:

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

де  $m_1$  – наважка смоли до висушування;  
 $m_2$  – маса висушеної смоли.

### **Робота 1.3. „Визначення набрякання іоніту”**

*Роботу 1.3 розпочати за добу до заняття.!*

У склянку ємністю 50 см<sup>3</sup> вносять  $\approx$  1,5 г повітряно-сухого товарного іоніту (катионообмінної смоли КУ-2-8) та 25–30 см<sup>3</sup> дистильованої води. Іоніт залишають у контакті з водою протягом 4–6 годин. Потім смолу відокремлюють від води фільтруванням через найменш щільний паперовий фільтр і обережно підсушують фільтрувальним папером. Беруть точну наважку смоли, яка набрякла ( $\approx$  0,8 г) на аналітичних терезах в скляному бюксі. Зважування проводять у бюксі, який попередньо був доведений до постійної маси у сушильній шафі при температурі 105 °С. Бюкс зі смолою, яка набрякла, доводять у сушильній шафі при цій же температурі до постійної маси.

Розрахунок набрякання ( $w_{H_2O}$ ) здійснюють за формулою:

$$w_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2},$$

де  $m_1$  – маса смоли, яка набрякла, г,

$m_2$  – маса висушеної смоли, г.

### **Контрольні запитання**

1. У чому полягає суть явища іонного обміну? Записати рівняння процесів, які відбуваються в катионообмінній та аніонообмінній колонках.
2. Яка різниця між адсорбцією розчинених речовин на твердій поверхні і іонообмінним процесом?

3. Які функціональні групи входять до складу катіонітів і аніонітів?
4. Як класифікують іоніти за знаком заряду іонів іонообмінника, що обмінюються на іони з розчину?
5. Які типи іонітів вам відомі?
6. Яка хімічна будова синтетичних іонообмінних смол КУ-2 та АВ-17?
7. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в іонному обміні: *монофункціональний іоніт, поліфункціональний іоніт, матриця іоніту, кисла форма катіонообмінника, основна форма аніонообмінника, сольова форма іонообмінника, зшивка, набрякання, насипна маса, елюювання, елюент, елюат.*
8. Які фізико-механічні властивості іонітів вам відомі?
9. Опишіть методику визначення насипної маси, вологості товарного іоніту та набрякання.
10. Як проводять підготовку іонітів до роботи?
11. Як проводять регенерацію катіонітів і аніонітів?

## **Робота 2**

### **„Визначення статичної обмінної ємності катіоніту КУ-2-8”**

**Мета:** *Отримати уявлення про методи дослідження фізико-хімічних властивостей іонітів, які необхідні при розв’язанні практичних завдань з використанням іонітів.*

### **I. Теоретична частина**

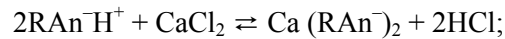
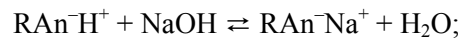
До фізико-хімічних властивостей іонітів відносяться: обмінна ємність, здатність іоніту до регенерації, швидкість іонного обміну, хімічна стабільність.

Основною характеристикою якості іонообмінника є його *обмінна ємність*, тобто активність, яка визначається числом функціональних груп каркасу іоніту та ступенем їх іонізації. Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність іонообмінника, об'ємну ємність іонообмінника, практичну питому ємність іонообмінника, ємність шару іонообмінника до проскоку*.

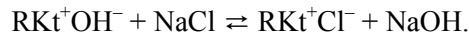
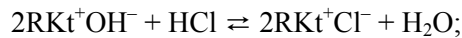
Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два методи – статичний і динамічний.

Практична обмінна ємність, яка знайдена у *статичних* умовах, коли наважку смоли вносять у розчин, що містить достатню концентрацію іонів, які насичують смолу, і витримують при струшуванні до повного насичення, називають статичною обмінною ємністю (СОЄ). Найбільш розповсюдженими іонообмінними реакціями, які покладено в основу визначення обмінної ємності іоніту статичним методом, є такі:

для катіонообмінних смол:



для аніонообмінних смол:



Обмінна ємність, яка визначена в статичних умовах, може відрізнитися від величини обмінної ємності, яка отримана у динамічних умовах.

Оскільки число функціональних іоногенних груп в одиниці маси (об'єму) іоніту є однією з найважливіших

характеристик іонообмінника, методи визначення обмінної ємності стандартизовані. Згідно ГОСТ 20255.1-74 (рос.) повну статичну обмінну ємність (ПСОЄ) визначають шляхом витримування точної наважки іоніту у 0,1000 М розчині натрій гідроксиду і титруванням надлишку натрій гідроксиду стандартним розчином хлоридної кислоти. Іоніти, які виявляють властивості сильних кислот або сильних основ, витримують 2 години; іоніти, які виявляють властивості слабких кислот або основ, витримують 24 години. Рівноважну статичну обмінну ємність (ПСОЄ) визначають аналогічно, витримуючи на протязі 12 годин катіоніти у 0,1000 н. розчині кальцій хлориду і аніоніти – у 0,1000 М розчині натрій хлориду.

## II. Практична частина

*Лабораторне обладнання та реактиви:* колба конічна на 200 см<sup>3</sup> з пробками – 2 шт.; бюкс – 4 шт.; техно-хімічні терези; аліквотна піпетка на 100,0 см<sup>3</sup>; аліквотна піпетка на 10,00 см<sup>3</sup>; бюретка на 25 см<sup>3</sup>; 0,1000 н. розчин кальцій хлориду; 0,1000 М розчин хлоридної кислоти, виготовлений з фіксааналу; 0,1000 М розчин натрій гідроксиду ( $K(\text{NaOH}) = \dots$ ), стандартизований за 0,1000 М розчином хлоридної кислоти; метиловий оранжевий; колба для титрування – 2 шт.; катіоніт КУ-2-8 в Н-формі.

### Порядок виконання роботи 2

*Роботу розпочати за добу до заняття!*

**1. Проведення іонного обміну.** На аналітичних терезах беруть дві наважки ( $\approx 1$  г) набряклого катіоніту КУ-2-8 в Н-формі, який попередньо підсушений на фільтрувальному папері до такого стану, щоб зерна вільно відокремлювалися одне від одного. Наважки вносять у

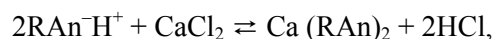
конічні колби на 200 см<sup>3</sup>. Потім у першу колбу наливають точно 100,0 см<sup>3</sup> 0,1000 н. розчину CaCl<sub>2</sub>, а в другу колбу – 100,0 см<sup>3</sup> стандартизованого розчину NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>,  $K(\text{NaOH}) = \dots$ ), після чого колби закривають і залишають стояти приблизно на 24 години. Періодично вміст колб обережно збовтують.

## 2. Визначення вологості набряклого іоніту.

Паралельно у двох наважках проводять визначення вологості **набряклого** катіоніту КУ-2 шляхом висушування за температури 90–95 °С до постійної маси наважок попередньо підсушеного на фільтрувальному папері набряклого катіоніту. Наважку смоли перераховують на сухий катіоніт.

3. Стандартизація розчину натрій гідроксиду за 0,1000 М розчином хлоридної кислоти.

4. Визначення рівноважної статичної обмінної ємності (PCOE) катіонообмінної смоли КУ-2-8 за кальцій хлоридом і повної статичної обмінної ємності за натрій гідроксидом. Із колб №1 і №2 відбирають аліквоти розчинів об'ємом 10,00 см<sup>3</sup>. Оскільки в першій колбі відбулася іонообмінна реакція:



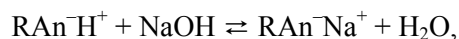
аліквоту розчину №1, яка містить виділену HCl, титрують 0,1000 М розчином NaOH ( $K(\text{NaOH}) = \dots$ ). Розрахунок рівноважної статичної обмінної ємності (PCOE) з результатів аналізу розчину №1, проводять за формулою:

$$\text{PCOE} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100,0}{10,00 \cdot m_1}, \text{ ммоль (1/2CaCl}_2\text{)/г,}$$



де  $m_1$  – маса першої наважки смоли в перерахунку на сухий катіоніт.

У другій колбі пройшла іонообмінна реакція:



в результаті чого кількість NaOH у розчині зменшилася. Залишок NaOH визначають титруванням аліквоти розчину №2 0,1000 M розчином HCl. Розрахунок повної статичної обмінної ємності (ПСОЄ) за даними зворотного титрування аліквоти розчину №2 здійснюють за формулою:

$$\text{СОЄ} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 100,0}{10,00}}{m_2},$$

ммоль (NaOH)/г смоли,

де  $m_2$  – маса другої наважки смоли в перерахунку на сухий катіоніт.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні та фізико-хімічні властивості катіоніту КУ-2-8 та його закордонних аналогів

Показник \ Катіоніт	КУ-2-8	Вофатит KPS-200	Амберліт IR-120
Насипна густина, т/м <sup>3</sup>	0,72	0,81	0,88
Питомий об'єм у набряклому стані, см <sup>3</sup> /г:			
	в H <sup>+</sup> -формі	2,9	3,0
в Na <sup>+</sup> -формі	2,45	2,9	2,7
ПСОЄ, ммоль екв./г	4,7	5,5	4,9
РСОЄ, ммоль екв./г	4,75	5,3	4,7
ДОЄ, ммоль екв./см <sup>3</sup>	1,85	1,82	1,79

**Висновок:** порівнюємо одержані значення  $PCO_2$  і  $PCO_2$  катіоніту КУ-2-8 з табличними значеннями (табл. 2.1).

**Домашнє завдання.**

Розв'язати задачі № 1, 2, 5, 9 з розділу 3.2. (дивись також приклад розв'язування задачі № 1, розділ 3.1.).

**Контрольні запитання**

1. Дайте визначення концентраційної константи рівноваги іонного обміну, термодинамічної константи рівноваги іонного обміну, концентраційного коефіцієнта розподілу, коефіцієнта селективності і напишіть вирази для них.
2. Які фізико-хімічні властивості іонітів вам відомі?
3. Які види обмінної ємності іоніту вам відомі?
4. Опишіть методику визначення практичної обмінної ємності іоніту в *статичних* умовах.
5. Як розраховують рівноважну статичну обмінну ємність катіонообмінної смоли КУ-2-8, визначену за кальцій хлоридом, і повну статичну обмінну ємність, визначену за натрій гідроксидом?

**Робота 3**

**„Визначення динамічної обмінної ємності (ДОЄ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ) катіоніту КУ-2-8”**

**Мета:** *Засвоїти методики дослідження різних видів обмінної ємності іонітів, що необхідно при розв'язанні практичних завдань з використанням іонітів.*

**I. Теоретична частина**

Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність іонообмінника, об'ємну*

*ємність іонообмінника, практичну питому ємність іонообмінника, ємність шару іонообмінника до проскоку.*

*Теоретична питома ємність іонообмінника,  $Q_0$  – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого іонообмінника. Якщо немає інших вказівок, необхідно зазначати ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в  $H^+$ -формі і аніонообмінника в  $Cl^-$ - або  $OH^-$ -формі. Теоретична питома ємність даного іонообмінника є постійною величиною і визначається тільки кількістю фіксованих іонів, тобто іонів, які визначають заряд каркасу, і не залежить від стану іоніту, від природи протиіону і від рН розчину.*

*Об'ємна ємність іонообмінника,  $Q_v$  – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1  $cm^3$  набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).*

*Практична питома ємність іонообмінника,  $Q_A$  – загальна кількість ммоль еквівалента іонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов. Ця ємність залежить від ряду факторів, зокрема від рН розчину, і не є постійною величиною, тому при визначенні практичної питомої ємності іонообмінника необхідно вказувати умови, за яких вона визначена. Величина практичної питомої обмінної ємності синтетичних іонообмінних смол складає звичайно 2–10 ммоль екв. іона на 1 г смоли.*

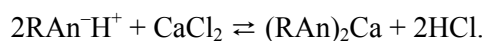
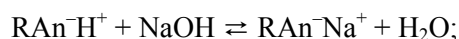
*Практична обмінна ємність, яка отримана в динамічних умовах (при пропусканні розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: динамічною*

обмінною ємністю іонообмінника до проскоку ( $Q_V$  або ДОЄ) та повною динамічною обмінною ємністю (ПДОЄ).

Практична обмінна ємність шару іонообмінника до проскоку – це ємність шару іонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою іонною або молекулярною формою через колонку з іонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого іонообмінника або 1 см<sup>3</sup> об'єму шару.

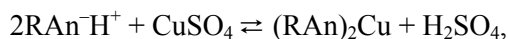
Повну динамічну обмінну ємність знаходять за повним насиченням іоніту даним іоном, тобто розчин, який містить іони, що обмінюються, пропускають через колонку з іонітом до тих пір, доки концентрація розчину, який витікає з колонки, не стане рівною концентрації вхідного розчину. ПДОЄ більша, ніж ДОЄ. ПДОЄ, яка виражається в ммоль еквівалента на 1 г сухої смоли, не залежить від природи іону, який насичує іонообмінні групи, розмірів колонки, а також від випадкових факторів. ПДОЄ сухої сульфованої катіонообмінної смоли, що знаходиться в H<sup>+</sup>-формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли складає приблизно 1,8 ммоль екв./см<sup>3</sup>. ПДОЄ сухої аніонообмінної смоли четвертинного амонійного типу, що знаходиться в Cl<sup>-</sup>-формі, дорівнює 3,0–3,5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли складає приблизно 1,2 ммоль екв./см<sup>3</sup>.

У динамічних умовах обмінну ємність визначають за ГОСТ 20255.2–74 (рос.), пропускаючи через колонку стандартизований розчин NaOH або CaCl<sub>2</sub>:



Концентрацію лугу або кислоти в елюаті визначають кислотно-основним титруванням.

Якщо через колонку пропускають стандартизований розчин  $\text{CuSO}_4$ :



то в елюаті необхідно визначити концентрацію сульфатної кислоти титруванням розчином  $\text{NaOH}$  або концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів за методом йодометрії.

У даній роботі для визначення динамічної обмінної ємності при проведенні іонного обміну використовують 0,05 н. розчин  $\text{CuSO}_4$ .

Обмінна ємність, яку визначають в динамічних умовах, може відрізнятись від величини обмінної ємності, яка отримана в статичних умовах.

## II. Практична частина

*Лабораторне обладнання та реактиви:* скляна хроматографічна колонка з краном; склянка Маріотта для рівномірної подачі розчину  $\text{CuSO}_4$  в колонку; катіоніт КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі; бюкс; стакан на  $100 \text{ см}^3$ ; мірні колби на  $25,00 \text{ см}^3$  – 6-8 шт.; бюретка на  $25 \text{ см}^3$ ;  $0,02500 \text{ M}$  розчин купрум(II) сульфату, стандартизований за розчином натрій тіосульфату ( $K(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \dots$ );  $2 \text{ н.}$  розчин сульфатної кислоти;  $20\%$  розчин калій йодиду;  $0,05000 \text{ M}$  розчин натрій тіосульфату, стандартизований за  $0,5000 \text{ н.}$  розчином калій дихромату, виготовленим з фіксаналу; крохмаль ( $1\%$  розчин).

### Порядок виконання роботи 3

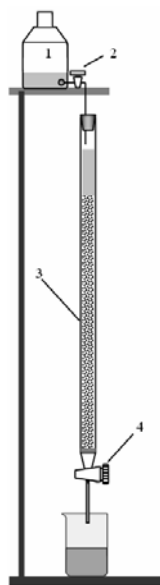
**1. Стандартизація розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом** (запис рівнянь реакцій, визначення факторів еквівалентності речовин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , запис рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (титрування замісника), розрахунок молярної концентрації розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ).

**2. Визначення молярної концентрації розчину купрум(II) сульфат-вода (1/5)** (запис рівнянь реакцій взаємодії купрум(II) сульфату с калій йодидом і йоду с натрій тіосульфатом, визначення факторів еквівалентності речовин  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , запис рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (титрування замісника), розрахунок молярної концентрації речовини еквівалента  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в розчині).

**3. Визначення вологості набряклого іоніту.** Паралельно у двох наважках проводять визначення вологості **набряклого** катіоніту КУ-2-8 шляхом висушування за температури 90–95 °С до постійної маси наважок попередньо підсушеного на фільтрувальному папері набряклого катіоніту і перераховують наважку смоли на сухий катіоніт.

**4. Заповнення іонообмінної колонки.** Для заповнення колонки на техно-хімічних терезах беруть 5 г набряклого катіоніту КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі, який попередньо був підсушений на фільтрувальному папері до такого стану, щоб зерна вільно відокремлювалися один від одного.

Наважку повітряно-сухого катіоніту переносять у колонку (3), яка закріплена у штативі строго вертикально, і повністю змочують дистильованою водою, вимірюючи



необхідний об'єм дистильованої води („мертвий об'єм”). Необхідно слідкувати, щоб у колонці не виникали повітряні пухирці. Потім колонку приєднують до склянки (1) або ділильної воронки, в яку наливають розчин, яким насичують іоніт (розчин  $\text{CuSO}_4$ ).

Відкривають кран (4) та кран (2) склянки з розчином  $\text{CuSO}_4$  і встановлюють швидкість витікання близько 1 краплі за секунду. Збирають фільтрат у градуйовану пробірку. Коли об'єм фільтрату буде дорівнювати „мертвому об'єму”, перекривають кран (4), фільтрат виливають, а замість пробірки підставляють мірну колбу місткістю  $25,00 \text{ см}^3$ .

Рис. 2.1. Схема установки для проведення іонного обміну.

**5. Проведення іонного обміну.** Пропускають через колонку  $0,05000 \text{ н.}$  розчин  $\text{CuSO}_4$  ( $K(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \dots$ ) зі швидкістю 1 крапля/с.

Розчин, який витікає з колонки, збирають порціями по  $25,00 \text{ см}^3$  у мірні колби. З кожної мірної колби розчин кількісно переносять в колбу для титрування і визначають у ньому кількість речовини еквівалента купруму(II) йодометричним методом. Для цього в колбу для титрування додають  $4 \text{ см}^3$   $2 \text{ н.}$  розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $10 \text{ см}^3$   $20\%$  розчину  $\text{KI}$ , закривають колбу і ставлять у темне місце на  $5\text{--}10$  хв. Йод, який виділився, відтитровують  $0,05000 \text{ н.}$  розчином натрій тіосульфату ( $K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \dots$ )

до жовтого забарвлення, потім додають 2–3 см<sup>3</sup> крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення синього кольору. Пропускання розчину CuSO<sub>4</sub> через колонку припиняють, як тільки концентрація іонів купруму(II) у розчині, який витікає з колонки, зрівняється з концентрацією іонів купруму(II) у вихідному розчині CuSO<sub>4</sub>.

**6. Розрахунок динамічної обмінної ємності (ДОЄ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ) катіоніту КУ-2-8.** За результатами титрування розраховують нормальну концентрацію іонів купруму(II) у кожній порції елюату ( $c_x(\text{Cu}^{2+})$ , де  $x = 1, 2, 3, \dots$ ). Потім вираховують кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$ , яка була поглинена катіонітом з кожної порції вихідного розчину, враховуючи, що в реакції обміну  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів з іонітом  $f_{\text{екв.}}(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ .

$$n_x(1/2\text{Cu}^{2+}) = [c_{\text{вих.}}(\text{Cu}^{2+}) - c_x(\text{Cu}^{2+})] \cdot 2 \cdot 25,00, \text{ ммоль.}$$

На основі даних визначення розраховують сумарну кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$ , яка була поглинена катіонітом. Для визначення ПДОЄ, тобто повної обмінної ємності в динамічних умовах, сумарну кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$ , яка була поглинена катіонітом, ділять на взяту наважку катіоніту в перерахунку на абсолютно суху речовину.

Для знаходження динамічної обмінної ємності до проскоку (ДОЄ) визначають об'єм фільтрату до проскоку  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів, тобто до появи іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у фільтраті, і розраховують кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$ , яка поглинена іонітом до проскоку. Для визначення ДОЄ цю кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$  ділять на взяту наважку катіоніту, яка перерахована на абсолютно суху речовину.



**7. Побудова вихідної хроматограми.** Для побудови вихідної хроматограми складають таблицю (табл. 2.2), в якій наводять дані об'єму елюату і відповідну кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$  (ммоль) у кожних  $25,00 \text{ см}^3$  елюату. За даними таблиці будують вихідну хроматограму, на якій по осі абсцис відкладають об'єм елюату ( $\text{см}^3$ ), а по осі ординат – кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$  (ммоль) в кожних  $25 \text{ см}^3$  елюату (рис. 2.2).

Таблиця 2.2

Експериментальні дані для побудови вихідної хроматограми (приклад)

Сумарний об'єм фільтрату ( $V$ ), $\text{см}^3$	$n$ ( $1/2 \text{ Cu}^{2+}$ ) у $25 \text{ см}^3$ елюату, ммоль
25	0,0303
50	0,0583
75	0,0816
100	0,1333
125	0,2332
150	0,3615
175	0,5128
200	0,7120
225	0,9560
250	1,0960
275	1,2120
300	1,2500
325	1,2500

Ємність сорбенту можна визначати за вихідною хроматограмою. Ємність сорбенту буде рівна площі фігури  $0acd$ . Якщо її віднести до  $1 \text{ г}$  чи  $1 \text{ см}^3$  сорбенту, то отримаємо повну динамічну обмінну ємність.

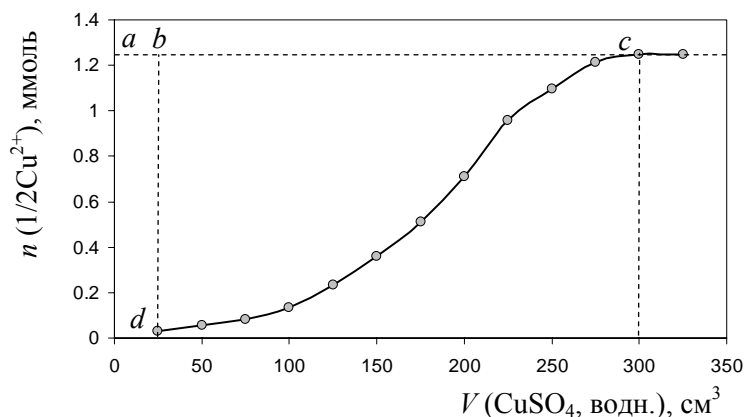


Рис. 2.2. Вихідна хроматограма при визначенні ПДОЄ катіоніту КУ-2 за розчином  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Величина площі прямокутника  $abd$  визначає динамічну обмінну ємність до проскоку та дозволяє зробити висновок про використання сорбенту в реальних динамічних умовах.

#### Домашнє завдання.

Розв'язати задачі № 3, 4, 6, 8 з розділу 3.2. (Дивись також приклад розв'язування задачі № 2, розділ 3.1.)

#### Контрольні запитання

1. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в іонному обміні: *теоретична питома ємність іонообмінника, об'ємна ємність іонообмінника, практична питома ємність іонообмінника, ємність шару іонообмінника до проскоку.*
2. Як класифікують катіоніти за здатністю обміну їх гідроген-іонів і аніоніти за здатністю обміну їх гідроксид-

іонів в залежності від рН (або рОН) розчину (класифікація, запропонована Б. П. Нікольським)?

3. Опишіть методику визначення в динамічних умовах практичної обмінної ємності іоніту до проскоку і повної динамічної обмінної ємності катіоніту КУ-2.

4. Як правильно заповнити іонообмінну колонку?

5. Як стандартизують розчин натрій тіосульфату і визначають молярну концентрацію розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?

6. Як розраховують ДОЄ і ПДОЄ катіоніту, визначену за розчином  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?

7. В яких одиницях вимірюється статична і динамічна обмінні ємності іоніту?

8. Як побудувати вихідну хроматограму при визначенні в динамічних умовах практичної обмінної ємності іоніту? Як можна визначати ДОЄ і ПДОЄ іоніту за вихідною хроматограмою?

## **Робота 4**

### **„Розділення і виявлення іонів методом колонкової іонообмінної хроматографії”**

**Мета:** *Засвоїти техніку розділення та виявлення катіонів і аніонів на алюміній оксиді методом колонкової іонообмінної хроматографії.*

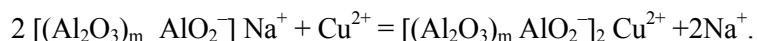
### **Робота 4.1**

#### **„Розділення і виявлення катіонів $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ та $\text{Cu}^{2+}$ методом колонкової іонообмінної хроматографії на алюмінатному алюміній оксиді”**

#### **I. Теоретична частина**

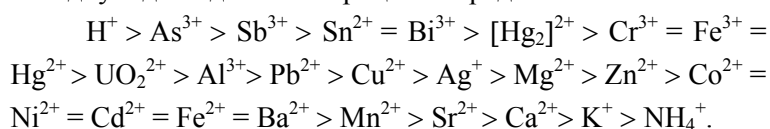
Розділення суміші іонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається на алюмінатному алюміній оксиді, що містить сорбовані

молекули натрій алюмінату ( $\text{NaAlO}_2$ ) і являє собою Na-катионіт, який здатний до обміну  $\text{Na}^+$ -іонів на інші катіони відповідно до реакції:



Аналогічно для іонів  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ .

Досліджувані іони володіють різними константами іонного обміну, тому вони розподіляються на алюміній оксиді у відповідності з сорбційним рядом:



Знак рівності між окремими іонами у сорбційному ряді вказує на їх однакову сорбційну здатність на алюміній оксиді. Розділення іонів проходить тим краще, чим далі один від одного у сорбційному ряді розміщуються речовини, які розділяють.

Розчин суміші вносять у колонку, наповнену  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , і одержують первинну хроматограму, в якій сорбовані іони  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  утворюють забарвлені зони. Зверху колонки формується бура зона феруму(III), потім блакитна зона купрум(II), а знизу – рожева зона кобальту(II). Сорбційна здатність  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ .

У випадку, коли розділяються безбарвні компоненти або коли розділяються забарвлені компоненти, але різне забарвлення компонентів не дуже добре спостерігається, хроматограму проявляють, тобто обробляють її розчинами органічних або неорганічних реагентів, які утворюють яскраво забарвлені сполуки з розділеними катіонами в окремих зонах.

## II. Практична частина

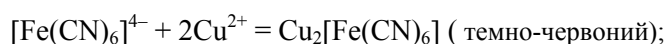
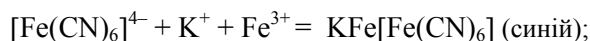
**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічна скляна колонка (8–10 x 0,5 см); алюміній оксид для хроматографії (алюмінатний алюміній оксид); пробірка; піпетка; ферум(III) хлорид, 0,5 M розчин; кобальт(II) нітрат, 0,5 M розчин; купрум(II) сульфат, 0,5 M розчин; калій гексаціаноферат(II), 0,5 M розчин.

### Порядок виконання роботи 4.1

На дно хроматографічної скляної колонки поміщують невеликий ватний тампон. Колонку наповнюють сухим сорбентом на 1/2 висоти. Сорбент вносять у колонку зразу всією порцією, легенько постукуючи по твердій поверхні до припинення усадки, а потім ущільнюють скляною паличкою.

У пробірці в рівних об'ємах змішують розчини вказаних солей. В колонку, яка наповнена катіонообмінником алюміній оксидом, вносять піпеткою 0,5–1 см<sup>3</sup> розчину, який досліджуємо. Як тільки рівень розчину знизиться до рівня катіонообмінника, додають у колонку 1 см<sup>3</sup> дистильованої води для кращого розділення зон.

Після того, як елюент (вода) досягне кінця нерухомої фази, спостерігають утворення забарвлених зон окремих катіонів. У колонку можна внести проявник – розчин K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (краплями). В окремих зонах проходять такі реакції:



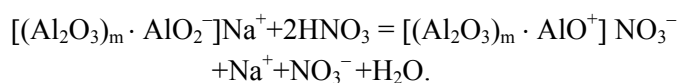
Воду і проявник вводять у колонку тільки після того, як попередня рідина повністю буде поглинута сорбентом. У іншому випадку чіткі хроматограми не утворюються.

#### **Робота 4.2.**

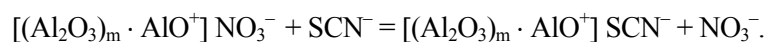
### **„Розділення і виявлення $\text{SCN}^-$ і $\text{S}^{2-}$ -аніонів методом колонкової іонообмінної хроматографії на алюміній оксиді”**

#### **I. Теоретична частина**

Розділення аніонів  $\text{SCN}^-$  і  $\text{S}^{2-}$  відбувається на алюміній оксиді для хроматографії, який перетворений з катіоніту в аніоніт шляхом пропускання крізь шар алюмінатного алюміній оксиду 1 М розчину нітратної кислоти. При цьому проходить реакція :



Таким чином, катіонітна форма алюміній оксиду перетворюється в аніонітну, оскільки вона містить тепер  $\text{NO}_3^-$  -іони, які здатні до обміну на інші аніони :



Аналогічно для сульфід-іонів. Сорбційна здатність  $\text{SCN}^- > \text{S}^{2-}$ .

Первинну хроматограму проявляють розчином  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

#### **II. Практична частина**

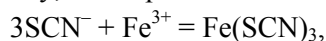
**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічна скляна колонка (8–10 x 0,5 см); алюміній оксид для хроматографії; піпетка; пробірка; фарфорова чашка; електроплитка; натрій сульфід або амоній сульфід, 0,5 М розчин;

калій тіоціанат або амоній тіоціанат, 0,5 M розчин; ферум(III) нітрат, 0,5 M розчин; нітратна кислота, 1 M розчин.

#### **Порядок виконання роботи 4.2**

Алюміній оксид для хроматографії обробляють у фарфоровій чашці 1 M розчином нітратної кислоти для переведення в аніоніт. Потім відмивають від кислоти до рН промивної рідини, рівному шести, та висушують на плитці. Сухим порошком наповнюють хроматографічну колонку, як в роботі 4.1.

Змішують у пробірці в рівних об'ємах розчини солей натрій сульфіді та амоній тіоціанату. У підготовлену хроматографічну колонку вносять піпеткою 0,5–1 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину. Як тільки рівень розчину знизиться до рівня аніонообмінника, в колонку додають 1 см<sup>3</sup> дистильованої води. Проявлення хроматограми проводять 3–5 краплями розчину ферум(III) нітрату. У верхній частині колонки утворюється темно-червона зона ферум(III) тіоціанату, яка переходить в жовто-гарячу:



а знизу утворюється чорна зона ферум(III) сульфіді.

#### **Робота 4.3**

**„Розділення і виявлення  $\text{MnO}_4^-$  та  $\text{CrO}_4^{2-}$  -аніонів методом колонкової іонообмінної хроматографії на алюміній оксиді”**

#### **Порядок виконання роботи аналогічній роботі 4.2.**

В колонку з аніонітом вносять 0,5 см<sup>3</sup> розчину суміші  $\text{MnO}_4^-$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$ -іонів; хроматограму промивають 1 см<sup>3</sup> дистильованої води. У верхній частині утворюється жовта

зона (хромат-іони), а знизу – рожева зона (перманганат-іони). Сорбційна здатність хромат-іонів більша, ніж сорбційна здатність перманганат-іонів.

**Домашнє завдання.**

Розв'язати задачі № 11, 12 з розділу 3.2.

**Контрольні запитання**

1. Яка формула алюмінатного алюміній оксиду?
2. Напишіть рівняння реакцій іонного обміну катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  на алюмінатному алюміній оксиді.
3. Дайте визначення терміну „константа рівноваги іонного обміну”. Як за величиною константи рівноваги можна визначити сорбційну здатність іона?
4. Охарактеризуйте сорбційну здатність іонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$  на алюмінатному алюміній оксиді.
5. Яке забарвлення мають зони катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$  при хроматографічному розділенні їх на алюмінатному алюміній оксиді?
6. Напишіть рівняння реакцій, що проходять в окремих зонах катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$ , які хроматографічно розділені на алюмінатному алюміній оксиді, при внесенні проявника – розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
7. Опишіть методику перетворення катіонітної форми алюміній оксиду для хроматографії в аніонітну.
8. Напишіть рівняння реакцій іонного обміну аніонів  $\text{SCN}^-$  і  $\text{S}^{2-}$  на аніонітній формі алюміній оксиду. Яку речовину застосовують при цьому як проявник?
9. Охарактеризуйте сорбційну здатність аніонів  $\text{SCN}^-$  і  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{MnO}_4^-$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$  на аніонітній формі алюміній оксиду.



## Робота 5

### „Розділення і виявлення $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ -іонів методом осаджувальної хроматографії”

**Мета:** *Засвоїти техніку розділення та виявлення катіонів методом колонкової осаджувальної хроматографії.*

#### I. Сутність методу

Хроматографічну колонку заповнюють **інертним** носієм, промивають розчином лугу і вносять приготовлену суміш катіонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Розділення іонів проводиться у вигляді гідроксидів та оксидів. Розділення речовин відбувається за рахунок різної розчинності осадів  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  та  $\text{HgO}$ . У верхній частині колонки осаджується меркурій(II) оксид, тому що він менш розчинний ( $D(\text{HgO}) = 3,0 \cdot 10^{-26}$ ), нижче – купрум(II) гідроксид ( $D(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ), а в нижній – аргентум(I) оксид ( $D(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ).

Яскраво забарвлені осади аргентум(I) оксиду (коричневого кольору), купрум(II) гідроксиду (блакитного кольору) та меркурій(II) оксиду (жовтого кольору) утворюють різнокольорові зони.

#### II. Практична частина

**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічна скляна колонка (8–10 x 0,5 см); алюміній оксид; піпетка; пробірка; аргентум нітрат, 0,1 М розчин; купрум(II) сульфат, 0,1 М розчин; меркурій(II) нітрат, 0,1 М розчин; натрій гідроксид, 1 М розчин.

#### Порядок виконання роботи 5

Алюміній оксид поміщують в колонку на 1/2 її об'єму. Колонку промивають розчином лугу (піпеткою краплями вносять 1 см<sup>3</sup> 1 М розчину NaOH). У пробірці в

рівних об'ємах змішують розчини солей аргентум(I) нітрату, купрум(II) сульфату, меркурій(II) нітрату. В колонку піпеткою вносять приготовлену суміш катіонів. Як тільки рівень розчину знизиться до рівня алюміній оксиду, в колонку додають 1 см<sup>3</sup> дистильованої води для кращого розділення зон. Після того, як елюент (вода) досягне кінця нерухомої фази (**інертного** носія алюміній оксиду), спостерігають утворення забарвлених зон. Отриману хроматограму спостерігають також на наступний день, тому що багато хроматограм змінюються з часом.

### Контрольні запитання

1. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за агрегатним станом рухомої (і нерухомої) фази.
2. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за домінуючим механізмом процесу розділення.
3. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за методикою виконання розділення.
4. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за метою проведення розділення (хроматографування).
5. В чому сутність хроматографічного розділення за методом осаджувальної хроматографії?
6. Розрахувати розчинність  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  та  $\text{HgO}$  за значеннями ДР.
7. Опишіть методику розділення і виявлення  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів методом осаджувальної хроматографії.

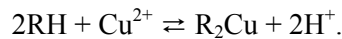
## Робота 6

### „Концентрування іонів $\text{Cu}^{2+}$ з розведених розчинів методом іонообмінної хроматографії”

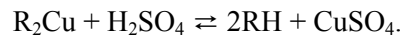
**Мета:** *Методом іонообмінної хроматографії сконцентрувати іони  $\text{Cu}^{2+}$ , які містяться у дуже розведеному розчині, визначити вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у концентраті. Отриманий результат порівняти з вмістом іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у вихідному розчині.*

#### I. Теоретична частина

Якщо будь-який іон у розчині має велику константу іонного обміну, то, пропускаючи цей розчин крізь шар іонообмінника, можна сконцентрувати його у невеликому об'ємі сорбенту. Так, наприклад, при концентруванні іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з дуже розведених розчинів вихідний розчин, який аналізують, пропускають через сильнокислотний катіонообмінник КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі. Обмін іонів  $\text{H}^+$  на  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається за рівнянням:



При наступному промиванні колонки малим об'ємом сульфатної або хлоридної кислоти іони  $\text{Cu}^{2+}$  десорбуються з катіонообмінника:



В розчині, який витікає з колонки, досягається підвищення концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у порівнянні з їх концентрацією у вихідному розчині, що дозволяє використовувати для визначення вмісту купруму(II) доступні методи аналізу (фотоелектроколориметрію або титриметричний аналіз).

Якщо концентрат іонів в подальшому не використовується, то немає необхідності вимивати іони, які визначають, з іонообмінника. Іоніт або частину його, що містить іони  $\text{Cu}^{2+}$  (іоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування, додають кислоту для виділення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з іоніту у розчин. Вміст купруму(II) в розчині визначають йодометричним титруванням.

Іоннообмінне концентрування застосовують при визначенні вмісту іонів деяких важких металів у промислових і природних водах. Цей же спосіб застосовують при визначенні іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  у вині, іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в молоці, різноманітних іонів металів у сечі та інших біологічних рідинах.

## II. Практична частина

**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічна колонка (діаметр 15 мм, довжина 300 мм), яка містить 10 г катіонообмінника КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі; фотоелектроколориметр; кювети з товщиною 10 мм; мірна колба на  $100,0 \text{ см}^3$  (2 шт.); мірна колба на  $500,0 \text{ см}^3$ ; мірні колби на  $25,00 \text{ см}^3$  (7 шт.); лабораторний штатив; мірна пробірка на  $10 \text{ см}^3$ ; розчин амоніаку, концентрований; сульфатна кислота,  $1 \text{ M}$  розчин; купрум(II) сульфат ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), стандартний розчин, який містить  $\text{Cu}^{2+}$   $2 \text{ мг/см}^3$ ; розчин, який аналізують, що містить  $\text{Cu}^{2+}$   $0,06 \text{ мг/см}^3$ ; градуйовані піпетки на  $2,00 \text{ см}^3$ ;  $5,00 \text{ см}^3$ ; аліквотні піпетки на  $10,00 \text{ см}^3$ ; аліквотні піпетки на  $50,0 \text{ см}^3$ ; колба для титрування на  $300 \text{ см}^3$  ( $500 \text{ см}^3$ ); розчин крохмалю (0,2%).

### Порядок виконання роботи

**1. Приготування стандартного розчину купруму(II).** Стандартний розчин купруму(II), що містить

2 мг  $\text{Cu}^{2+}/\text{см}^3$ , готують розчиненням наважки масою 7,8586 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в мірній колбі на 1 дм<sup>3</sup> (вибирають прозорі кристали, які не вивітрились). Для розчинення використовують дистильовану воду.

**2. Приготування розчину купрум(II), який аналізують, що містить 0,06 мг  $\text{Cu}^{2+}$  в 1 см<sup>3</sup>.** Наважку  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  масою 2,3580 г розчиняють дистильованою водою в мірній колбі на 1 дм<sup>3</sup>. 50,00 см<sup>3</sup> одержаного розчину в день проведення аналізу розводять до 500,0 см<sup>3</sup>. Одержаний розчин містить 0,06 мг  $\text{Cu}^{2+}$  в 1 см<sup>3</sup>.

**3. Концентрування іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .** 500,0 см<sup>3</sup> розчину, який аналізують, що містить 0,06 мг  $\text{Cu}^{2+}$  в 1 см<sup>3</sup>, наливають у ділильну воронку або склянку з краном (рис. 5.3) і пропускають через колонку з катіонообмінником КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі зі швидкістю 2 краплі/с. Звертають увагу на зникнення блакитного забарвлення розчину, який витікає з колонки.

Для десорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з колонки крізь колонку пропускають 100 см<sup>3</sup> 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зі швидкістю 1-2 краплі/с, збирають розчин, який витікає з колонки, в мірну колбу на 100,0 см<sup>3</sup> (до мітки). *Слідкуємо за тим, щоб над шаром катіонообмінника завжди знаходилась рідина!*

В концентраті, який отримали, визначають вміст купрум(II) фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  методом градувального графіка.

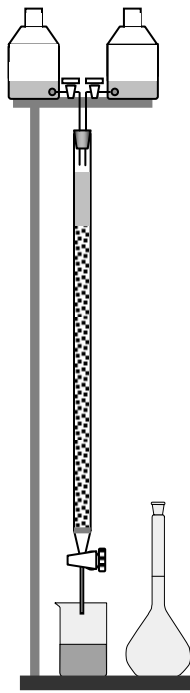


Рис. 2.3. Схема установки для концентрування іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розведених розчинів методом іонообмінної хроматографії.

**4. Побудова градувального графіка.** Для побудови градувального графіка в мірні колби на  $25,00 \text{ см}^3$  відбирають  $0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 \text{ см}^3$  стандартного розчину, який містить  $2 \text{ мг Cu}^{2+}/\text{см}^3$ , що відповідає масі Купруму  $1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 \text{ мг}$ . В кожну колбу приливають концентрований розчин амоніаку ( $10 \text{ см}^3$ ), доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину ( $A$ ) розчину амоніачного комплексу  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  за допомогою

фотоелектроколориметра КФК-2 (Додаток 2) з червоним світлофільтром ( $\lambda_{\max} = 620$  нм) в кюветах з товщиною шару  $l = 10$  мм. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Будують градувальний графік залежності оптичної густини розчину ( $A$ ) від маси Купруму ( $m(\text{Cu}^{2+})$ ), мг. Проводять обробку градувального графіка методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

**5. Визначення вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у концентраті фотометричним методом.** Розчин, який аналізують, що знаходиться в мірній колбі на  $100 \text{ см}^3$ , попередньо ретельно перемішують. Для визначення Купруму в концентраті у мірну колбу ємністю  $25,00 \text{ см}^3$  вводять  $10,00 \text{ см}^3$  концентрату, що аналізують. Розчин в мірній колбі на  $25,00 \text{ см}^3$  доводять до мітки концентрованим розчином амоніаку і вимірюють оптичну густину. За рівнянням градувального графіка визначають масу Купруму в  $1 \text{ см}^3$  концентрату, а потім – в  $100 \text{ см}^3$  концентрату.

За отриманими даними розраховують вміст Купруму ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ) в досліджуваному *дуже розведеному розчині*. Отриманий результат порівнюють з вмістом іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у вихідному розчині ( $0,06 \text{ мг } \text{Cu}^{2+}$  в  $1 \text{ см}^3$ ).

**6. Визначення вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у концентраті методом йодометричного титрування.** Якщо концентрат іонів в подальшому не використовується, то іоніт з колонки, що містить іони  $\text{Cu}^{2+}$  (іоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування. Для виділення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з іоніту у розчин в колбу для титрування додають сульфатну кислоту. Вміст купруму(II)

в розчині визначають йодометричним титруванням. Для цього необхідно простандартизувати робочий розчин натрій тіосульфату за калій дихроматом.

За отриманими даними розраховують вміст Купруму ( $\text{ммоль/см}^3$ ) в концентраті, а потім – в досліджуваному *дуже розведеному розчині* ( $\text{ммоль/см}^3$  і  $\text{мг/см}^3$ ). Отриманий результат вмісту Купруму ( $\text{мг/см}^3$ ) порівнюють з вмістом іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у вихідному розчині ( $0,06 \text{ мг Cu}^{2+}$  в  $1 \text{ см}^3$ ).

### Контрольні запитання

1. Які функціональні групи входять до складу катіонів і аніонів?
2. Які галузі використання іонного обміну?
3. Опишіть методику концентрування іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на катіонообміннику КУ-2-8.
4. Опишіть методику визначення вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у концентраті фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
5. Як можна отримати рівняння градуювального графіка, використовуючи метод найменших квадратів?
6. Опишіть методику визначення вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у концентраті методом йодометричного титрування.
7. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при стандартизації розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом. Визначте фактор еквівалентності речовини  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в реакції з йодом.
8. Напишіть рівняння реакцій, що проходять при йодометричному визначенні  $\text{Cu}^{2+}$  в концентраті. Який



спосіб титрування застосовують при визначенні  $\text{Cu}^{2+}$ ?  
Визначте фактор еквівалентності речовини  $\text{Cu}^{2+}$ .

9. За якою формулою розраховують вміст купруму(II) в концентраті і в досліджуваному дуже розведеному розчині?

## Робота 7

### **„Концентрування мікрокількостей іонів $\text{Ni}^{2+}$ з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилгліоксимом”**

**Мета:** *Засвоїти метод тонучих частинок, який застосовують для концентрування мікрокількостей іонів  $\text{Ni}^{2+}$ , та методику фотоколориметричного визначення Нікелю з диметилгліоксимом методом градуювального графіка.*

#### **I. Сутність методу**

Вміст іонів  $\text{Ni}^{2+}$  в природних водах зазвичай малий і становить  $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^0$  мкг/дм<sup>3</sup>. У водах нікелевих родовищ кількість іонів  $\text{Ni}^{2+}$  становить  $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^3$  мкг/дм<sup>3</sup>. Для визначення іонів нікелю в природних водах використовується реакція з диметилгліоксимом, яка дозволяє визначити іони  $\text{Ni}^{2+}$  колориметричним методом з великою чутливістю. При невеликому вмісті іонів  $\text{Ni}^{2+}$  (менше 5 мкг/дм<sup>3</sup>) його попередньо концентрують співосадженням або іонним обміном.

Метод тонучих частинок є прискорений і пристосований до польових умов варіант іонообмінного методу концентрування. Суть методу полягає в тому, що частинки іоніту досить малого розміру тонуть, проходячи

крізь весь об'єм розчину, в той час коли розчин залишається нерухомим. Пробірка, заповнена підготовленим катіонітом КУ-2-8, за допомогою гумової муфти кріпиться впритул до концентратора (рис. 2.4). Після заповнення досліджуваною водою концентратор перевертають пробіркою догори і частинки смоли тонуть, осідаючи на пробку. Оборотнім поворотом концентратора їх повертають в початкове положення. Величина наважки смоли, розмір частинок смоли і концентратора такі, що під час двократного осідання частинок проходить практично повне поглинання іонів  $\text{Ni}^{2+}$  (поряд з поглинанням інших катіонів). (Наважка вологої смоли  $\sim$  в 50 разів менша маси досліджуваного розчину, час катіонування 15–20 хв).

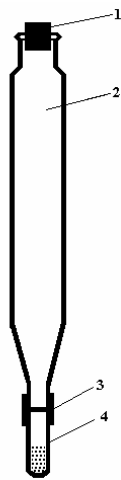


Рис. 2.4. Концентратор

- 1 – резинова пробка;
- 2 – скляна ємність, об'ємом 1 дм<sup>3</sup>;
- 3 – резинова муфта;
- 4 – пробірка.

Після проведення концентрування пробірку знімають, відокремлюють смолу від води і обробляють її невеликою кількістю кислоти. Катіони переходять в кислотну витяжку. Після випарювання надлишку кислоти

одержують концентрат вивільнених з проби води катіонів, концентрація їх стає у стільки разів вища, у скільки разів об'єм концентрата менший об'єму проби води (наприклад, в 200 разів, якщо об'єм проби 1 дм<sup>3</sup> і об'єм концентрата 5 см<sup>3</sup>). Це дає можливість визначити мікрокількості вивільнених катіонів методами, чутливість яких є недостатньою для визначення даних елементів без концентрування.

Колориметричне визначення вмісту іонів Ni<sup>2+</sup> з диметилгліоксимом ґрунтується на утворенні в лужному середовищі у присутності окисника забарвленої у винно-червоний колір внутрішньокмлексної сполуки. Механізм реакції точно не встановлений, припускають утворення диметилгліоксимату нікелю(IV). Для підлужування розчину можна використати розчини натрій гідроксиду, калій гідроксиду або амоніаку. Для окиснення придатні амоній гексаоксопероксодисульфат, бром, йод.

Визначенню заважають іони купруму та кобальту, якщо вони присутні в кількостях, рівних і більше, ніж вміст іонів нікелю, а також іони феруму та алюмінію. Відокремлення великих кількостей іонів, що заважають аналізу, проводиться шляхом екстракції комплексу нікелю з диметилгліоксимом хлороформом з наступною реекстракцією розведеною хлоридною кислотою. (Розчин внутрішньокмлексної сполуки нікелю з диметилгліоксимом в хлороформі має блідо-жовте забарвлення.) Внутрішньокмлексна сполука купруму(II) з диметилгліоксимом також видаляється хлороформом із водного розчину, але наступним промиванням екстракту розведеним амоніаком (1 : 50) видаляється велика частина

купруму із хлороформного шару. Маскування ферум(III)-іонів та іонів алюмінію можна провести також шляхом додавання до розчину-концентрату, який аналізуємо, сегнетової солі (калій-натрій тартрату) або натрій цитрату, які утворюють міцні комплекси з вказаними іонами.

Для приготування всіх реактивів, для розведення проб і миття посуду використовують катіоновану воду.

## II. Практична частина

**Лабораторне обладнання та реактиви:** катіонообмінна смола марки КУ-2; хлоридна кислота, х.ч., розведений катіонованою водою розчин (1:1), 15% та 0,5 М водний розчин; калій тіоціанат х.ч., 10% водний розчин; метиловий оранжевий, 0,1% водний розчин; амоніак, 25% та розведений (1:50) розчин; диметилгліоксим, 1% спиртовий розчин; хлороформ; бромна вода, насичена (або амоній персульфат (гексаоксопероксодисульфат), 5% розчин, або йод, водний розчин в калій йодиді); стандартний розчин солі нікелю(II), який містить 10 мкг іонів  $Ni^{2+}$  в 1 см<sup>3</sup>; катіонована дистильована вода; індикаторний папір універсальний; фільтрувальний папір; концентратор; пробірка на 20 см<sup>3</sup>; стакани на 150 см<sup>3</sup>, 1 дм<sup>3</sup>; лійки скляні; фарфорові чашки; промивалка на 500 см<sup>3</sup>; піпетки градуйовані на 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup>; пробірки колориметричні; мірні колби на 50,00 см<sup>3</sup> (7 шт.); кювети з товщиною шару 10 мм; плитка електрична; піщана баня; технохімічні терези; фотоелектроколориметр ФЕК 56-М або КФК-2.

### Порядок виконання роботи

#### 1. Приготування стандартного розчину солі нікелю(II).

**Стандартний розчин А (запасний).** Наважку солі  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  масою 0,0810 г (вибирають невивітрені

кристали) поміщають в мірну колбу ємністю 200,0 см<sup>3</sup>, розчиняють в невеликій кількості катіонованої води, приливають 4 см<sup>3</sup> розчину HCl (1:1) і доводять до мітки катіонованою водою. Одержують запасний розчин, який містить 100 мкг/см<sup>3</sup> іонів Ni<sup>2+</sup>.

**Стандартний розчин В**, який містить 10 мкг/см<sup>3</sup> іонів Ni<sup>2+</sup>, готують розведенням запасного розчину в 10 разів в день проведення аналізу. При розведенні розчин підкислюють (1–2 краплі розчину HCl (1:1) на кожні 100 см<sup>3</sup> розчину).

**2. Підготовка катіоніту.** Катіоніт марки КУ-2 подрібнюють в фарфоровій ступці. Порошок іоніту просівають через сито з отворами 0,1–0,2 мм. Залишок, що не проходить через сито, повертають для подрібнення. Частинки іоніту, розмір яких менше 0,05 мм, просівають на ситі з отворами 0,05–0,1 мм і відкидають. Фракції з розміром частинок 0,05–0,2 мм залишають на 10–12 годин для набрякання у воді, потім обробляють теплою 15% хлоридною кислотою в стакані ємністю 1 дм<sup>3</sup> або в спеціальній колонці. Обробку кислотою продовжують до тих пір, доки в порції промивної рідини об'ємом 50 см<sup>3</sup> не припиниться реакція на іони феруму(III) з калій тіоціанатом. Зазвичай після відмивання ферум(III)-іонів відмиті і інші іони важких металів, тому припинення реакції на ферум(III)-іони є ознакою повного видалення слідів нікелю(II) із катіоніту. Приготування порції 20 г катіоніту потребує приблизно 0,5 дм<sup>3</sup> кислоти і займає близько 2 годин.

Після обробки кислотою катіоніт промивають теплою водою до нейтральної реакції фільтрату на метиловий

оранжевий. Порцію вологого іоніту масою 16–20 г (маса іоніту у вологому стані) поміщують в пробірку концентратора, заливають водою так, щоб рівень води був на 2–3 мм вище шару іоніту.

**3. Концентрування іонів нікелю.** Після приєднання пробірки з катіонітом до концентратора заповнюють його доверху досліджуваним розчином і закривають пробкою, не залишаючи під нею пухирців повітря. Проводять концентрування як описано вище (сутність методу). Не виймаючи пробки концентратора, від'єднують пробірку з катіонітом і дають розчину із приладу витекти (над раковиною!!!).

Катіоніт, який містить поглинуті іони, переносять в стакан і вимивають теплою 15% хлоридною кислотою (трьома порціями по 10 см<sup>3</sup>) декантацією на скляний фільтр № 1 або обеззолений паперовий фільтр, збираючи фільтрат в невеликий стакан або чашку. Потім катіоніт двічі промивають порціями гарячої води по 5–6 см<sup>3</sup>. Хлоридноокислі витяжки та промивні води з'єднують і випарюють до об'єму 3–5 см<sup>3</sup>. В рідкому концентраті визначають вміст іонів нікелю візуальною колориметрією (методом стандартних серій) або методом фотоелектроколориметрії.

**4. Приготування серії стандартних розчинів та побудова градуувального графіка.** Для приготування стандартних розчинів в мірну колбу об'ємом 50,00 см<sup>3</sup> (або колориметричну пробірку) наливають 5–6 см<sup>3</sup> 0,5 М розчину хлоридної кислоти та відповідний об'єм стандартного розчину (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 см<sup>3</sup>, що відповідає 0–12 мкг іонів Ni<sup>2+</sup>), додають 5 крапель йоду,

25% розчин амоніаку до зникнення забарвлення йоду і ще 2 краплі. Потім приливають 0,5 см<sup>3</sup> розчину диметилгліоксиму і доводять об'єм водою до мітки.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 (Додаток 2) в кюветах з товщиною шару 50 мм. Світлофільтр – синій (область максимального пропускання 460–480 нм). Також можна використовувати зелено-синій, синьо-зелений і зелений світлофільтри (область максимального пропускання 460–550 нм). Як розчин порівняння використовують холостий розчин.

Чутливість реакції – 2 мкг нікелю в 50 см<sup>3</sup> кінцевого об'єму при товщині шару розчину 50 мм.

Градувальний графік будують в координатах: оптична густина ( $A$ ) – маса нікелю ( $m(\text{Ni})$ , мкг) та обробляють методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми „APROXIM”.

**5. Визначення іонів нікелю в концентраті.** До одержаного концентрату солі нікелю приливають 5 крапель насиченого розчину йоду, потім по краплям 25% розчин амоніаку до зникнення забарвлення йоду і ще 3 краплі розчину амоніаку. Після додавання кожного з реактивів розчин перемішують. Потім додають 0,5 см<sup>3</sup> розчину диметилгліоксиму, доводять об'єм водою до мітки в мірній колбі об'ємом 50,00 см<sup>3</sup> (в колориметричній пробірці – до 10 см<sup>3</sup>) і через 10 хвилин за допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину забарвленого розчину (винно-червоне забарвлення) або порівнюють забарвлення із серією стандартних розчинів,

спостерігаючи забарвлення через всю висоту колориметричної пробірки на фоні білого паперу.

Масу нікелю в концентраті (мкг) визначають за допомогою градуовального графіка або за рівнянням градуовального графіка. Вміст нікелю в досліджуваній воді розраховують в мкг/дм<sup>3</sup>.

#### **Домашнє завдання.**

Розв'язати задачу № 13 з розділу 3.2.

#### **Контрольні запитання**

1. У чому сутність іонообмінного концентрування за методом тонучих частинок?
2. У чому сутність колориметричного визначення вмісту іонів Ni<sup>2+</sup> з диметилглюксимом у присутності окисника? Які іони заважають визначенню іонів Ni<sup>2+</sup> і як усувається їх заважаючий вплив?
3. Опишіть методику підготовки катіоніту до проведення концентрування за методом тонучих частинок.
4. Як проводять визначення іонів Нікелю в концентраті?

### **Робота 8**

#### **„Добування води високого ступеня чистоти за допомогою іонного обміну”**

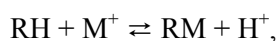
**Мета:** *Отримати дуже чисту (демінералізовану) воду, питома електропровідність якої  $\approx$  на два порядки нижче, ніж у звичайної дистильованої води.*

#### **I. Сутність роботи**

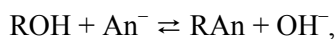
Велике практичне значення має заснований на іонному обміні процес демінералізації води. Воду, яка



містить розчинені солі, послідовно пропускають крізь шар катіоніту в Н-формі і аніоніту в ОН-формі. В результаті обміну з катіонітом в розчині з'являються Н<sup>+</sup>-іони і він буде кислим:



а в результаті обміну з аніонітом з'являються ОН<sup>-</sup>-іони:



де R – органічна полімерна матриця.

Але Н<sup>+</sup> і ОН<sup>-</sup>-іони в розчині взаємодіють з утворенням води, зміщуючи рівновагу іонного обміну до повного видалення катіонів і аніонів з розчину. Таким чином добувають демінералізовану воду. Така вода використовується в лабораторіях замість бідистильованої води. Питома електропровідність  $\mathfrak{K}$  (капа) демінералізованої (деіонізованої) води набагато нижча ( $\approx$  на два порядки), ніж звичайної дистильованої води. Надчиста вода має питому електропровідність  $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$  См/см, а дистильована вода, яка перебуває в контакті з повітрям,  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  См/см.

У промисловості, звичайно, вода проходить через іонообмінні колони декілька разів, що забезпечує її глибоке знесолення.

Контроль за рівнем знесолення води частіше здійснюють кондуктометричним методом. У цьому методі аналітичним сигналом є електрична провідність  $K$  або опір  $R$  досліджуваної системи. Виміряні значення  $K$  або  $R$  перераховують в значення питомої електричної провідності  $\mathfrak{K}$  (капа) за формулою:

$$\mathfrak{K} = \frac{K \cdot l}{S} = \frac{l}{R \cdot S}$$

де:  $\mathfrak{K}$  – питома електрична провідність, См/см;  
 $K$  – електрична провідність, Ом<sup>-1</sup> або См;  
 $R$  – електричний опір, Ом;  
 $l$  – віддаль між електродами, см;  
 $S$  – площа перетину провідного шару рідини між електродами, см<sup>2</sup>.

Відношення  $l/S = k$  для конкретної конструкції електрохімічної ячейки стала величина. Вона може бути визначена за даними вимірювання електричної провідності  $K$  або  $R$  для стандартного розчину КСІ з відомою питомою провідністю:

$$k = \frac{l}{S} = \frac{\mathfrak{K}_{st}}{K} = \mathfrak{K}_{st} \cdot R$$

де:  $k$  – стала електрохімічної ячейки, см<sup>-1</sup>;  
 $\mathfrak{K}_{st}$  – питома електропровідність стандартного розчину, См/см;  
 $K, R$  – відповідно провідність та опір стандартного розчину в електрохімічній ячейці, См, Ом.

Для вимірювання провідності або опору розчину використовують спеціальні ячейки у вигляді скляної посудини з двома електродами (2) рівної площі. Електроди виготовляють з інертного матеріалу (графіт, платина, нержавіюча сталь). Датчик увімкнено в одне з пліч містка змінного струму (місток Уїтстона), схему якого подано на рисунку 2.5.

Місток живиться змінним струмом з частотою 2 кГц від генератора (3). Змінний струм підвищеної частоти використовують для усунення заважаючих факторів під час проходження окисно-відновних процесів на електродах.

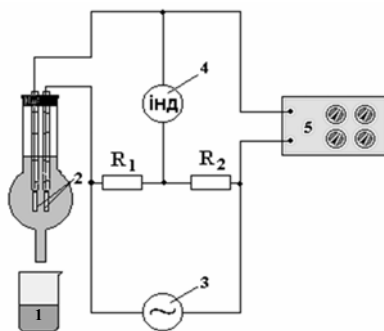


Рис. 2.5. Принципова схема установки для вимірювання провідності або опору розчину.

Якщо  $R_1 = R_2$ , то умовою рівноваги вимірювальної схеми є  $R_m = R_x$ . Урівноважування містка здійснюється підбором такого опору на магазині (5), щоб відхилення стрілки індикатора рівноваги (4) було мінімальним.

## II. Практична частина

**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічні колонки довжиною 1 м, діаметром 10 мм – 2 шт.; хімічні штативи з лапками – 2 шт.; плоскодонні колби на 200 см<sup>3</sup> – 2 шт.; міст змінного струму для вимірювання опору або спеціально зібрана установка; посудина для вимірювання електропровідності з платиновими електродами; катіоніт сильнокислотний КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-формі; аніоніт сильноосновний АВ-17 в ОН<sup>-</sup>-формі; досліджувана вода; розчин КСІ з молярною концентрацією 0,0076 моль/дм<sup>3</sup>, розчин НСІ з молярною концентрацією 3 моль/дм<sup>3</sup>; розчин NaOH з молярною концентрацією 3 моль/дм<sup>3</sup>.

## Порядок виконання роботи

### 1. Визначення сталої електрохімічної ячейки

Для визначення сталої електрохімічної ячейки у неї наливають розчин калій хлориду (попередньо посудину промивають даним розчином) і вимірюють опір розчину, який знаходиться в посудині між електродами. Сталу посудини розраховують за формулою:

$$k = \frac{l}{S} = \frac{\kappa_{st}}{K} = \kappa_{st} \cdot R$$

Питома електропровідність стандартного водного розчину KCl з молярною концентрацією 0,0076 моль/дм<sup>3</sup> при різних температурах приведена в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Питома електропровідність 0,0076 M водного розчину KCl при різних температурах

T, °C	Питома електропровідність $\kappa$ , $\mu\text{Cm cm}^{-1}$
18	867
19	886
20	905
21	926
22	944
23	963
24	986
25	1000

**2. Визначення питомої електропровідності досліджуваної води.** Для досліду треба відібрати 250 см<sup>3</sup> досліджуваного зразка води. Досліджувану воду наливають у електрохімічну ячейку (попередньо посудину промивають досліджуваною водою) і вимірюють опір розчину, який знаходиться в посудині між електродами. Виміряне значення  $R$  перераховують в значення питомої електричної провідності  $\mathcal{K}$ :

$$\mathcal{K} = \frac{k}{R}$$

**3. Добування демінералізованої води.** Першу хроматографічну колонку заповнюють набряклим катіонітом КУ-2 в Н<sup>+</sup>-формі. Для цього скляним шпателем через лійку набряклі зерна катіоніту переносять в колонку, заповнену до половини об'єму дистильованою водою. Заповнення колонки водою перешкоджає утворенню пухирців повітря між зернами катіоніту. Слід запам'ятати, що над зернами катіоніту постійно повинен знаходитися шар рідини не менше 2 см.

Другу колонку також заповнюють набряклим аніонітом АВ-17 в ОН<sup>-</sup>-формі. Колонки встановлюють строго вертикально. (Підготовку катіоніту і аніоніту до роботи і переведення катіоніту в Н<sup>+</sup>-форму, а аніоніту в ОН<sup>-</sup>-форму дивись в теоретичній частині, розділ 1).

Досліджувана вода має бути пропущена спочатку через шар катіоніту. Для цього необхідно відкрити кран колонки з катіонітом КУ-2 в Н<sup>+</sup>-формі і обережно злити дистильовану воду, яка є у верхній частині, але так щоб повітря не потрапило у шар іоніту. Першу порцію

досліджуваної води наливають у колонку шаром 3–5 см, вставляють у верхню частину колонки циліндричну лійку, в яку виливається решта відібраного об'єму води. Краном регулюється швидкість витікання, яка повинна бути  $\approx 1$  крапля/с. Оскільки іонообмінний матеріал у колонках завжди знаходиться під шаром дистильованої води, то спочатку з колонки витікатиме саме вона, тому в першу чергу необхідно визначити об'єм **дистильованої** води, який буде витікати з колонки (*мертвий об'єм*). Для колонок, що використовують у даній роботі, мертвий об'єм дорівнює  $40 \text{ см}^3$ , отже перші  $40 \text{ см}^3$  води треба вилити, а наступні  $200 \text{ см}^3$  зібрати у чисту колбу або стакан, стежачи, аби повітря не потрапляло у шар катіоніту. Коли вся вода увійде в шар катіоніту, у верхню частину колонки наливають дистильовану воду, вставляють циліндричну лійку і заповнюють колонку дистильованою водою.

Потім ці  $200 \text{ см}^3$  елюату пропускають через колонку з аніонітом. Перші  $40 \text{ см}^3$  води, що витікають з колонки з аніонітом, треба також вилити (мертвий об'єм), а наступні  $200 \text{ см}^3$  зібрати у іншу чисту колбу або стакан, стежачи, аби повітря не потрапляло у шар аніоніту. Коли вся вода увійде в шар аніоніту, у верхню частину колонки наливають дистильовану воду, вставляють циліндричну лійку і заповнюють колонку дистильованою водою.

Вимірюють опір демінералізованої води і за одержаними значеннями опору розраховують питому електропровідність отриманої демінералізованої води.

Порівнюють електропровідність досліджуваної і демінералізованої води. Якщо дослід проведений ретельно,

то отримана демінералізована вода повинна мати питому електропровідність порядку  $5 \cdot 10^{-8}$  См см<sup>-1</sup>.

**4. Регенерація іонітів.** Регенерацію іонітів проводять не кожного разу, а лише після того, як питома електропровідність води, яку отримують, почне зростати. Регенерацію відпрацьованих іонітів проводять пропускаючи через шар катіоніту розчин HCl з концентрацією 3 моль/дм<sup>3</sup>, а через шар аніоніту – розчин NaOH з такою ж концентрацією. Після регенерації слід ретельно промити колонки дистильованою водою до повного видалення хлорид-іонів з катіоніту (проба з AgNO<sub>3</sub>) й іонів натрію з аніоніту. (На відмивку треба 100 см<sup>3</sup> води).

#### **Контрольні запитання**

1. Яка питома електропровідність звичайної дистильованої і демінералізованої (деіонізованої) води?
2. Який метод контролю за рівнем знесолення води застосовують у даній роботі?
3. Яка техніка вимірювання питомої електропровідності розчинів?
4. Що таке стала електрохімічної ячейки? Як її визначають?
5. Як отримують демінералізовану воду у промисловості?

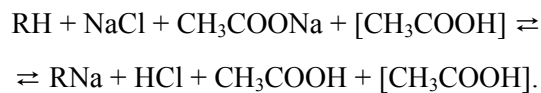
## Робота 9

### „Кількісний аналіз суміші $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ та $\text{NaCl}$ за допомогою іонного обміну”

**Мета:** вивчення можливостей поєднання іонного обміну з методом потенціометричного титрування.

#### I. Теоретична частина

Зручним прийомом, який дозволяє визначати в суміші солі як сильних, так і слабких кислот, є використання катіонообмінника для переведення солей у відповідні кислоти. При пропусканні розчину суміші  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  та  $\text{NaCl}$  крізь сильнокислотний катіонообмінник в  $\text{H}^+$ -формі в результаті іонного обміну отримаємо суміш кислот  $\text{HCl}$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Вміст сильної і слабкої кислоти визначаємо алкаліметричним титруванням з потенціометричним визначенням точок еквівалентності.

Перший стрибок на кривій потенціометричного титрування суміші кислот відповідає нейтралізації хлоридної кислоти в отриманому елюаті ( $V_1(\text{NaOH})$ ,  $\text{cm}^3$ ). Кількість  $\text{HCl}$  в елюаті еквівалентна кількості  $\text{NaCl}$  в аліквоті вихідного розчину ( $5,00 \text{ cm}^3$  суміші). Другий стрибок титрування відповідає нейтралізації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в елюаті ( $V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH})$ ,  $\text{cm}^3$ ). Сумарна кількість  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в елюаті еквівалентна вмісту  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в аліквоті вихідного розчину ( $5,00 \text{ cm}^3$  суміші).



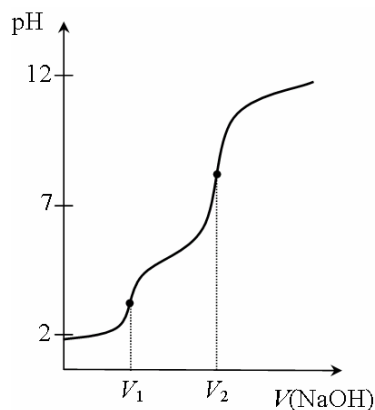


Рис. 2.6. Крива потенціометричного титрування суміші сильної і слабкої кислот.

Вміст вільної (вихідної) ацетатної кислоти  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  знаходять алкаліметричним титруванням  $10,00 \text{ см}^3$  проби вихідного розчину, що аналізують.

## II. Практична частина

**Лабораторне обладнання та реактиви:** хроматографічна колонка (діаметр 15 мм, довжина 300 мм), яка містить 10 г катіонообмінника КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -формі; потенціометр з аргентум хлоридним та скляним електродом; магнітна мішалка; стакани ( $150, 200 \text{ см}^3$ ); піпетка ( $5,00; 10,00$  та  $25,00 \text{ см}^3$ ); бюретка ( $25,00 \text{ см}^3$ ); мірна колба ( $50,0; 100,0 \text{ см}^3$ ); колба для титрування; натрій гідроксид, стандартний розчин,  $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ; розчин, який аналізують: суміш  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і  $\text{NaCl}$  з концентрацією кожного компонента  $1,0\text{--}5,0 \text{ мг/см}^3$ ; хлоридна кислота,  $2M$  розчин,  $200 \text{ см}^3$ .

### Порядок виконання роботи

**1. Переведення катіонообмінника в  $\text{H}^+$ -форму.** Для переведення катіонообмінника в  $\text{H}^+$ -форму через колонку з катіонітом пропускають  $200 \text{ см}^3$   $2M$  розчину  $\text{HCl}$  (або

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) зі швидкістю 1–2 краплі/с. Потім катіонообмінник відмивають від кислоти, пропускаючи 200–250 см<sup>3</sup> дистильованої води зі швидкістю 2–3 краплі/с.

Періодично відбирають у пробірку декілька крапель розчину, що витікає з колонки, і перевіряють рН за допомогою індикатора метилового оранжевого до тих пір, доки метиловий оранжевий не буде давати жовте забарвлення. Над шаром катіонообмінника весь час повинна знаходитись рідина. У випадку, коли в колонці утворюються пухирці повітря, слід зрихлити катіонообмінник скляною паличкою.

Якщо для роботи використовують катіоніт КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-формі, то пункт 1 роботи не виконують.

## **2. Приготування розчину суміші, що аналізують.**

Для приготування розчину суміші беруть окремі наважки: CH<sub>3</sub>COONa – 0,9 г або 1,493 г CH<sub>3</sub>COONa·2H<sub>2</sub>O; NaCl – 0,9 г та 2,13 см<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub> (ρ = 1,051 г/см<sup>3</sup>, w(%) = 42) і розводять у мірній колбі об'ємом 100,0 см<sup>3</sup>. Відповідно у розчині концентрація кожної речовини 9 мг/см<sup>3</sup>. Перед початком аналізу 25,00 см<sup>3</sup> суміші розводять до 50,00 см<sup>3</sup>, тоді концентрація кожного компонента у цій суміші 4,5 мг/см<sup>3</sup>.

## **3. Проведення іонного обміну.**

10,00 см<sup>3</sup> розведеного розчину, що аналізують, пропускають через колонку зі швидкістю 1 крапля/с. Розчин, який витікає з колонки (елюат), збирають у стакан ємністю 150 см<sup>3</sup>. Для повного відмивання кислот, які утворилися внаслідок іонного обміну, через колонку пропускають 60–100 см<sup>3</sup> дистильованої води порціями по 10–15 см<sup>3</sup>, ретельно збираючи елюат у той же стакан.

**4. Стандартизація розчину натрій гідроксиду за стандартним розчином хлоридної кислоти, виготовленим з фіксаналу.** Запис рівняння реакції, визначення факторів еквівалентності речовин HCl та NaOH, запис рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (пряме титрування), вибір індикатора; розрахунок молярної концентрації розчину натрій гідроксиду.

**5. Потенціометричне титрування.** В стакан з елюатом, який містить розчини кислот, опускають електроди (індикаторний – скляний, електрод порівняння – аргентум хлоридний), бюретку заповнюють стандартним розчином натрій гідроксиду, включають магнітну мішалку і титрують. Результати титрування вносять у табл. 2.4. У стовпчик 1 заносять об'єм титранту, у стовпчик 2 – значення рН,

У табл. 2.4 наведений приклад розрахунку  $\Delta pH$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta pH/\Delta V$ .

Таблиця 2.4

Результати потенціометричного титрування

Об'єм NaOH, см <sup>3</sup>	pH	$\Delta pH$	$\Delta V$	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
1,5	2,95	–	–	–
1,7	3,04	0,09	0,2	0,45
1,9	3,15	0,11	0,2	0,55
...	...	...	...	...

Спочатку титрант додають порціями по 0,5 см<sup>3</sup> і постійно слідкують за зміною рН у системі. Як тільки зміна рН стане помітно відрізнятися від попередніх значень, титрант додають меншими порціями (по 1–2 краплі).

Після першого стрибка титрування нові однакові порції будуть викликати майже однакові зміни рН системи. На цьому етапі процесу нейтралізації титрант знову додають порціями по 0,5 см<sup>3</sup> до тих пір, доки наступна порція NaOH не приведе до різкої зміни рН системи. Другий стрибок на кривій титрування вимірюють, додаючи титрант порціями по 1–2 краплі. Після другого стрибка титрування титрант додають порціями по 0,5 см<sup>3</sup> до встановлення постійного значення рН. За одержаними даними будують диференціальну криву титрування в координатах  $\Delta pH/\Delta V$  від  $V(\text{NaOH})$ . Графік диференціальної кривої титрування суміші сильної і слабкої кислот матиме два максимуми, що відповідають двом еквівалентним об'ємам:  $V_1$  та  $V_2$ .

**6. Визначення вмісту вихідної ацетатної кислоти [CH<sub>3</sub>COOH] у суміші.** Для визначення вмісту вихідної ацетатної кислоти [CH<sub>3</sub>COOH] у 50,00 см<sup>3</sup> розведеного розчину, що аналізують, з мірної колби аліквотною піпеткою відбирають 10,00 см<sup>3</sup> розведеного розчину в колбу для титрування, додають приблизно 50 см<sup>3</sup> дистильованої води і титрують стандартним розчином натрій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном до появи малинового забарвлення. Фіксують об'єм розчину NaOH, який пішов на титрування ( $V_3$ ). Вміст вихідної ацетатної кислоти  $m[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , мг в 50,00 см<sup>3</sup> розведеного розчину (відповідно в 25,00 см<sup>3</sup> вихідного нерозведеного розчину), розраховують за формулою:

$$m[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_3(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 50,00}{V_{\text{сум.}}^a}, \text{ мг}$$

Вміст ацетатної кислоти  $m_1[\text{CH}_3\text{COOH}]$  в  $100,00 \text{ см}^3$  вихідного нерозведеного розчину розраховують за формулою:

$$m_1[\text{CH}_3\text{COOH}] = 4 \cdot m[\text{CH}_3\text{COOH}], \text{ мг}$$

**7. Визначення вмісту NaCl та  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в суміші.** Вміст NaCl, мг в  $50,00 \text{ см}^3$  розведеного розчину (відповідно в  $25,00 \text{ см}^3$  вихідного нерозведеного розчину), розраховують за формулою:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 50,00}{V_{\text{сум.}}^a}, \text{ мг.}$$

Вміст NaCl в наважці розраховують за формулою:

$$m_1(\text{NaCl}) = 4 \cdot m(\text{NaCl}), \text{ мг.}$$

Вміст  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , мг в  $50,00 \text{ см}^3$  розведеного розчину (відповідно в  $25,00 \text{ см}^3$  вихідного нерозведеного розчину), розраховують за формулою:

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{COONa}) &= \\ &= \frac{c(\text{NaOH}) \cdot [(V_2 - V_1) - V_3](\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot 50,00}{V_{\text{сум.}}^a}, \text{ мг} \end{aligned}$$

Вміст  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в наважці,  $m_1(\text{CH}_3\text{COONa})$ , розраховують аналогічно вмісту NaCl.

**8. Регенерація катіоніту.** Регенерацію відпрацьованого катіоніту проводять пропускаючи через шар катіоніту розчин HCl з концентрацією 3 моль/дм<sup>3</sup>. Після регенерації слід ретельно промити колонку дистильованою водою до повного видалення хлорид-іонів з катіоніту (проба з  $\text{AgNO}_3$ ). На відмивку треба приблизно  $100 \text{ см}^3$  води.

**Домашнє завдання.**

Розв'язати задачу № 10 з розділу 3.2.

**Контрольні запитання**

1. Наведіть приклади отримання розчинів кислот, основ і солей за допомогою іонного обміну.
2. Наведіть приклади кількісного визначення вмісту солей в розчині з використанням іонного обміну.
3. На чому заснований кількісний аналіз суміші  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  та  $\text{NaCl}$  з використанням іонного обміну.
4. В якому випадку можливе роздільне титрування суміші сильної та слабкої кислот?
5. Який вигляд має крива титрування суміші сильної та слабкої кислот?
6. Який вигляд має диференційна крива титрування суміші сильної та слабкої кислот?
7. Пояснити формули для розрахунку вмісту солей і кислот у сумішах за результатами потенціометричного титрування.
8. Як проводять регенерацію відпрацьованого катіоніту?

### РОЗДІЛ 3. ЗАДАЧІ З ТЕМИ „ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ”

#### 3..1. Приклади розв'язування задач

**Приклад 1.** 0,5462 г сухої іонообмінної смоли в сульфокислотній формі додали до 100 см<sup>3</sup> деіонізованої води, потім в колбу було додано 2,00 г сухого NaCl. Після встановлення рівноваги весь розчин був відтитрований стандартним розчином NaOH з молярною концентрацією 0,1051 моль/дм<sup>3</sup>, використовуючи індикатор метиловий оранжевий. На титрування використано 24,50 см<sup>3</sup> стандартного розчину NaOH. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

*Дано:*

$$m(\text{смоли}) = 0,5462 \text{ г}$$

$$V(\text{деіоніз. води}) = 100 \text{ см}^3$$

$$m(\text{NaCl}) = 2,00 \text{ г}$$

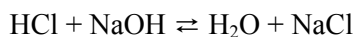
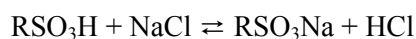
$$c(\text{NaOH}) = 0,1051 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{NaOH}) = 24,50 \text{ см}^3$$

COE - ?

*Розв'язування:*

1. Сутність визначення статичної обмінної ємності можна представити рівняннями:



2. Розраховуємо кількість речовини NaOH, яка еквівалентна кількості речовини H<sup>+</sup>-іонів в смолі.

$$n(H^+) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0,1051 \cdot 24,50 = 2,5750 \text{ ммоль.}$$

3. Статичну обмінну ємність катіоніту розраховуємо за формулою:

$$COE = \frac{n(H^+)}{m(RSO_3H)} = \frac{2,5750}{0,5462} = 4,71 \text{ ммоль/г,}$$

де  $m(RSO_3H)$  – наважка сухого товарного катіоніту, г.

**Відповідь:** COE = 4,71 ммоль/г.

**Приклад 2.** Через колонку, яка містить 6,00 г катіоніту з вологістю 20%, пропустили 250 см<sup>3</sup> розчину ZnSO<sub>4</sub> з молярною концентрацією 0,05000 моль/дм<sup>3</sup>. Елюат збирали порціями по 50,0 см<sup>3</sup>. В кожній порції визначали вміст іонів Цинку титруванням ЕДТА і отримали наступні значення молярних концентрацій розчину Zn<sup>2+</sup> (моль/дм<sup>3</sup>): I – 0,008000; II – 0,02900; III – 0,03800; IV – 0,05000; V – 0,05000 моль/дм<sup>3</sup>. Визначити повну динамічну обмінну ємність катіоніту (ммоль екв./г), враховуючи фактор еквівалентності іона Zn<sup>2+</sup> в реакції іонного обміну рівним 1/2.

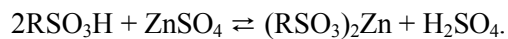
**Дано:**

$m(\text{катіоніту}) = 6,00 \text{ г}$	$c_1(\text{Zn}^{2+}) = 0,008000 \text{ моль/дм}^3$
вологість смоли = 20 %	$c_2(\text{Zn}^{2+}) = 0,02900 \text{ моль/дм}^3$
$V(\text{ZnSO}_4) = 250 \text{ см}^3$	$c_3(\text{Zn}^{2+}) = 0,03800 \text{ моль/дм}^3$
$c(\text{ZnSO}_4) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$	$c_4(\text{Zn}^{2+}) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$
$V(\text{порції}) = 50,0 \text{ см}^3$	$c_5(\text{Zn}^{2+}) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$
ПДОЄ - ?	



**Розв'язування:**

1. Сутність іонного обміну на катіоніті можна представити рівнянням:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/2.$$

2. Розраховуємо кількість речовини еквівалента  $\text{Zn}^{2+}$ , яка поглинається катіонітом з кожної порції розчину об'ємом  $50,0 \text{ см}^3$ .

$$\text{I. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,008000) \cdot 2 \cdot 50,0 = 4,20 \text{ ммоль.}$$

$$\text{II. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,02900) \cdot 2 \cdot 50,0 = 2,10 \text{ ммоль.}$$

$$\text{III. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = (0,05000 - 0,03800) \cdot 2 \cdot 50,0 = 1,20 \text{ ммоль.}$$

$$\text{IV. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 0 \text{ ммоль.}$$

$$\text{V. } n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 0 \text{ ммоль.}$$

3. Обраховуємо загальну кількість речовини еквіваленту  $\text{Zn}^{2+}$ , яка поглинена  $6,00 \text{ г}$  катіоніту.

$$\Sigma n(1/2 \text{ Zn}^{2+}) = 4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль.}$$

4. Визначаємо масу води, яка міститься у катіоніті:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{6,00 \cdot 20}{100} = 1,20 \text{ (г)}$$

5. Визначаємо масу абсолютно сухого катіоніту

$$m(\text{сух. кат.}) = 6,00 - 1,20 = 4,80 \text{ (г)}$$

6. Визначаємо повну динамічну обмінну ємність катіоніту.

$$\text{ПДОЄ} = \frac{7,50}{4,80} = 1,56 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Zn}^{2+})/\text{г.}$$

**Відповідь:** ПДОЄ =  $1,56 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Zn}^{2+})/\text{г.}$

### 3.2. Задачі для самостійного розв'язування

1. До 50,0 см<sup>3</sup> розчину Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> з молярною концентрацією речовини еквівалента Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,05000 моль/дм<sup>3</sup> ( $f_{\text{екв.}}(\text{Cd}^{2+}) = 1/2$ ) додали 3,000 г сухого катіоніту в Н<sup>+</sup>-формі. Після встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> зменшилася до 0,003000 моль/дм<sup>3</sup>. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

**Відповідь:**  $\text{COE} = 0,78 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Cd}^{2+})/г.$

2. До 75,0 см<sup>3</sup> розчину Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> з молярною концентрацією речовини еквівалента Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,05000 моль/дм<sup>3</sup> ( $f_{\text{екв.}}(\text{Ni}^{2+}) = 1/2$ ) додали 5,000 г сухого катіоніту в Н<sup>+</sup>-формі. Після встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> зменшилась до 0,008000 моль/дм<sup>3</sup>. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

**Відповідь:**  $\text{COE} = 0,63 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Ni}^{2+})/г.$

3. Через колонку, яка заповнена катіонітом масою 10,00 г (в розрахунку на абсолютно сухий катіоніт) пропустили 250,0 см<sup>3</sup> розчину CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O з молярною концентрацією речовини 0,08000 моль/дм<sup>3</sup>. Елюат збирали порціями по 50,0 см<sup>3</sup>. В кожній порції визначали вміст іонів Купруму титруванням розчином натрій тіосульфату з молярною концентрацією речовини Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> і отримали наступні результати:

Порції розчину	1	2	3	4	5
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}),$ см <sup>3</sup>	0,0	12,0	25,0	40,0	40,0

Розрахувати повну динамічну обмінну ємність катіоніту.

**Відповідь:** ПДОЄ = 1,66 ммоль (1/2 Cu<sup>2+</sup>)/г.

4. Яка маса кобальту (II) залишиться в розчині об'ємом 1 дм<sup>3</sup>, якщо через колонку, яка заповнена 5,0 г катіоніту в Н<sup>+</sup>-формі пропустили 200 см<sup>3</sup> розчину СоSO<sub>4</sub> з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм<sup>3</sup>. Повна динамічна обмінна ємність катіоніту дорівнює 1,6 ммоль (1/2 Со<sup>2+</sup>)/г.  $M(1/2 Со^{2+}) = 29,46$  г/моль.

**Відповідь:** 0,2946 г.

5. Для визначення обмінної ємності катіоніту, що знаходиться в Са<sup>2+</sup>-формі, до наважки його масою 2,000 г додали 25,0 см<sup>3</sup> розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>. На титрування залишку NaOH після встановлення рівноваги витрачено стандартний розчин хлоридної кислоти об'ємом 15,7 см<sup>3</sup> (с(HCl) = 0,0800 моль/дм<sup>3</sup>). Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

**Відповідь:** СОЄ = 0,62 ммоль (1/2 Са<sup>2+</sup>)/г.

6. Яка маса іонів Ni<sup>2+</sup> залишиться в розчині, якщо через колонку, яка містить 10,00 г катіоніту, пропустити 500 см<sup>3</sup> розчину солі Нікелю з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм<sup>3</sup>. ПДОЄ в даних умовах дорівнює 1,4 ммоль (1/2 Ni<sup>2+</sup>)/г.

**Відповідь:** 0,323 г.

7. Компонент має  $D_c = 8,4$ . Знайти  $V_R$  цього компонента на іонообмінній колонці, якщо  $V_s = 1,5$  см<sup>3</sup>,  $V_m = 1,5$  см<sup>3</sup>. Який час елюювання компонента до моменту досягнення його

максимальної концентрації, якщо швидкість протікання елюента дорівнює  $2,0 \text{ см}^3/\text{хв}$ ?

**Відповідь:**  $V_R = 13 \text{ см}^3$ ;  $t_R = 6,95 \text{ хв}$ .

8. Через колонку, яка заповнена катіонітом масою  $5,000 \text{ г}$  (в розрахунку на абсолютно сухий катіоніт) пропустили  $500,0 \text{ см}^3$  розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Елюат збирали порціями по  $50,0 \text{ см}^3$ . В кожній порції визначали вміст іонів Купруму титруванням розчином натрій тіосульфату з молярною концентрацією речовини  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

Перші дві порції елюату не містили іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . На титрування 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 і 10 порцій витрачено відповідно  $5,0$ ;  $12,0$ ;  $17,6$ ;  $20,0$ ;  $26,2$ ;  $30,5$ ;  $39,2$  і  $39,22 \text{ см}^3$  розчину натрій тіосульфату. Побудувати вихідну хроматограму в координатах: *кількість речовини еквівалента  $\text{Cu}^{2+}$  (ммоль) в кожних  $50 \text{ см}^3$  елюату – об'єм елюату ( $\text{см}^3$ )* та розрахувати ДОЄ і ПДОЄ катіоніту.

**Відповідь:**  $0,470 \text{ ммоль (1/2 Cu}^{2+})/\text{г (ДОЄ)}$ ;

$0,801 \text{ ммоль (1/2 Cu}^{2+})/\text{г (ПДОЄ)}$

9. До  $100,0 \text{ см}^3$  розчину цинк нітрату з молярною концентрацією речовини еквівалента  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   $0,05000 \text{ моль/дм}^3$  ( $f_{\text{екв.}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/2$ ) додали  $10,00 \text{ г}$  сухого катіоніту в  $\text{H}^+$ -формі. Після встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  зменшилась до  $0,006000 \text{ моль/дм}^3$ . Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

**Відповідь:**  $\text{COE} = 0,44 \text{ (ммоль (1/2 Zn}^{2+})/\text{г)}$ .

10. Наважку зразку масою 2,000 г, що містить натрій нітрат і різні органічні речовини в молекулярній формі, розчинили в 100,0 см<sup>3</sup> води. 10,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину пропускають через колонку, яка містить катіоніт в Н<sup>+</sup>-формі. На титрування елюату витрачено стандартний розчин натрій гідроксиду об'ємом 15,00 см<sup>3</sup> (с(NaOH) = 0,1110 моль/дм<sup>3</sup>). Розрахувати масову частку натрій нітрату у зразку.

**Відповідь:** 70,8%.

11. Для двох іонів металів А і В розрахувати  $V_R(A)$  і  $V_R(B)$ , використовуючи наступні дані:  $D_c(A) = 2,0$ ;  $D_c(B) = 8,0$ ;  $V_s = 13,0$  см<sup>3</sup>;  $V_m = 7,0$  см<sup>3</sup>.

**Відповідь:**  $V_R(A) = 33,0$  см<sup>3</sup>,  $V_R(B) = 111,0$  см<sup>3</sup>.

12. Повне розділення чотирьох органічних пуринових основ (А – ураніл, В – гуанін, С – цитозин, D – аденін) на іонообмінній колонці розміром 0,2 x 50 см досягається, якщо  $V_m = 1,57$  см<sup>3</sup>,  $V_R(A) = 1,57$  см<sup>3</sup>,  $V_R(B) = 3,68$  см<sup>3</sup>,  $V_R(C) = 6,10$  см<sup>3</sup>,  $V_R(D) = 11,45$  см<sup>3</sup>. Розрахувати для кожного іона масове відношення розподілу  $D_m$  і фактори розділення  $\alpha$ .

**Відповідь:**  $D_m(A) = 0$ ;  $D_m(B) = 1,34$ ;  $D_m(C) = 2,88$ ;  $D_m(D) = 6,29$ ;  $\alpha.(C/B) = 2,15$ ;  $\alpha.(D/C) = 2,18$ .

13. Скільки разів необхідно промити 1 г катіоніту КУ-2, який містить 10 мг Fe<sup>3+</sup>, порціями по 20 см<sup>3</sup> 2 М розчину хлоридної кислоти, щоб в колонці залишилось не більше 0,05 мг Fe<sup>3+</sup>? Коефіцієнт розподілу Fe<sup>3+</sup>-іонів між іонітом КУ-2 і хлоридною кислотою дорівнює 3,16.

**Відповідь:** 3 рази.

## СЛОВНИК ТЕРМІНІВ З ІОННОГО ОБМІНУ ТА ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

1. **Хроматографія** – динамічний процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома, і пов'язаний з багатократним повторенням актів сорбції і десорбції.
2. **Іонообмінна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінності у здатності компонентів, що розділяються, до іонного обміну.
3. **Іонообмінник** – тверда або рідка речовина (неорганічна або органічна), що містить іони, здатні до обміну з іншими іонами того ж знаку заряду в розчині.
4. **Іонний обмін** процес обміну іонами між розчином і іонообмінником.
5. **Протиіони** – рухливі іони іонообмінника, здатні до обміну.
6. **Фіксовані іони** – нездатні до обміну іони іонообмінника із зарядом, протилежним за знаком заряду протиіонів.
7. **Іоногенні групи** – фіксовані групи іонообмінника, здатні до дисоціації на фіксовані іони і рухливі протиіони.
8. **Катіонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є катіони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін «катіонообмінна смола».)

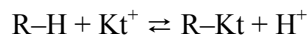
9. **Аніонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є аніони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін «аніонообмінна смола».)
10. **Матриця смоли** – молекулярна сітка іонообмінної смоли, що є носієм іоногенних груп.
11. **Катіонний обмін** – процес обміну катіонами між розчином і катіонообмінником.
12. **Аніонний обмін** – процес обміну аніонами між розчином і аніонообмінником.
13. **Кисла форма катіонообмінника** – форма катіонообмінника, в якій протиіонами є Гідроген-іони (H-форма).
14. **Основна форма аніонообмінника** – форма аніонообмінника, в якій протиіонами є гідроксид-іони (OH-форма) або іоногенні групи, що утворюють незаряджені основи (наприклад,  $-\text{NH}_2$ )
15. **Сольова форма іонообмінника** – форма іонообмінника, в якій протиіонами не є іони Гідрогену або гідроксид-іони. Якщо у протиіона можливі лише один валентний стан, а також якщо форма протиіона або його заряд точно не відомі, в символі або назві протиіона заряд не вказують, наприклад, пишуть: натрієва форма або Na-форма, тетраметиламонієва форма, ортофосфатна форма. Коли присутня одна з двох (або більшого числа) можливих форм, можна вказати ступінь окиснення римськими цифрами, наприклад Fe(II)-форма, Fe(III)-форма.
16. **Монофункціональний іонообмінник** – іонообмінник, що містить тільки один тип іоногенних груп.

17. **Поліфункціональний іонообмінник** – іонообмінник, що містить більше одного типу іоногенних груп.
18. **Макропористий іонообмінник** – іонообмінник з порами, розміри яких великі в порівнянні з розмірами атомів.
19. **Колонкова хроматографія** – розділення, яке проводять у спеціальних колонках.
20. **Об'єм колонки** – загальний об'єм частини колонки, що містить іонообмінник. Рекомендується приводити розміри колонки у вигляді внутрішнього діаметра та висоти або довжини частини колонки, зайнятої іонообмінником в умовах застосування. У випадках зміни об'єму через набрякання, слід вказати умови визначення висоти. Розміри слід наводити в мм або см.
21. **Об'єм шару колонки** – синонім об'єму колонки, що заповнена іонообмінником.
22. **Теоретична питома ємність іонообмінника,  $Q_0$**  – кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого іонообмінника. Якщо немає інших вказівок, слід наводити ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в Н-формі і аніонообмінника в СІ-формі.
23. **Об'ємна ємність іонообмінника  $Q_v$**  – кількість речовини еквівалента іоногенних груп (мілімоль), що міститься в 1 см<sup>3</sup> набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).
24. **Практична питома ємність іонообмінника,  $Q_A$**  – загальна кількість мілімоль еквівалента іонів, яку



поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов (завжди повинна наводитися із зазначенням цих умов).

25. **Ємність шару іонообмінника до проскоку,  $Q_B$**  – практична ємність шару іонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою іонною або молекулярною формою через колонку з іонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого іонообмінника або  $1\text{ см}^3$  об'єму шару.
26. **Вагове набрякання в розчиннику,  $w_s$**  (наприклад,  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ) – маса розчинника, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника.
27. **Відносне об'ємне набрякання** – відношення об'ємів іонообмінника в набряклому та в істинно сухому стані.
28. **Концентраційна константа рівноваги іонного обміну,  $K_{обм}$**  – це відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції іонного обміну до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



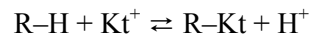
$$K_{обм} = \frac{[\overline{\text{Kt}^+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{Kt}^+]},$$

де  $[\overline{\text{Kt}^+}]$ ,  $[\overline{\text{H}^+}]$  – рівноважні концентрації іонів у фазі іонообмінника,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Kt}^+]$  – рівноважні концентрації іонів у розчині.

29. **Термодинамічна константа рівноваги іонного обміну**,  $K_{обм}^a$  – це відношення добутку активних концентрацій продуктів реакції іонного обміну до добутку активних концентрацій вихідних речовин:

$$K_{обм}^a = \frac{\overline{a(Kt^+)} \cdot a(H^+)}{a(H^+) \cdot \overline{a(Kt^+)}}$$

30. **Концентраційний коефіцієнт розподілу**,  $D_c$  – це відношення аналітичних концентрацій іона в нерухомій і рухомій фазах. Слово «концентраційний» часто пропускають. Умова рівноваги не обов'язкова. Концентрація іону в нерухомій фазі зазвичай виражається в моль на  $1 \text{ см}^3$  набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/ $\text{см}^3$  розчину. Для реакції катіонного обміну:



$$D_c = \frac{[R-Kt]}{[Kt^+]}$$

31. **Коефіцієнт селективності**,  $k_{A/B}$  – коефіцієнт рівноваги, який отриманий шляхом формального застосування закону дії мас до іонного обміну. **Коефіцієнт селективності** є відношенням констант рівноваги іонного обміну двох іонів А і В, що розділяють:

$$k_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}$$

$k_{A/B}$  кількісно характеризує відносну здатність іонообмінника відібрати один із двох іонів, які присутні

в одному і тому ж розчині. Наприклад, для обміну  $Mg^{2+}$ - і  $Ca^{2+}$ -іонів з розчину на катіонообміннику:

$$k_{Mg^{2+}/Ca^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]_r [Ca^{2+}]}{[Mg^{2+}] [Ca^{2+}]_r}$$

Нижній індекс "r" або риску зверху використовують для позначення концентрацій іонів в іонообміннику.

Для обміну сульфат- і хлорид- іонів з розчину на аніонообміннику:

$$k_{SO_4^{2-}/Cl^{-}} = \frac{[SO_4^{2-}] [Cl^{-}]^2}{[SO_4^{2-}] [Cl^{-}]^2}$$

32. **Фактор розділення,  $\alpha$  (A/B)** – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу двох компонентів **A** і **B**, виміряних в однакових умовах, або відношення *масових відношень розподілу* двох компонентів **A** і **B**, виміряних в однакових умовах  $\alpha (A/B) = D_c(A)/D_c(B) = D_m(A)/D_m(B)$ .
33. **Мертвий об'єм,  $V_m$**  – об'єм розчину в колонці між точкою введення і точкою детектування (об'єм колонки, не зайнятий сорбентом).
34. **Загальний утримуваний об'єм,  $V_R$**  – об'єм елюенту, що пройшов через колонку від моменту введення проби до появи максимуму піку відповідного компонента. Цей об'єм включає об'єм затримки (мертвий об'єм).

35. **Мертвий час,  $t_m$**  – час між моментом введення проби і моментом детектування.
36. **Абсолютний час утримання,  $t_R$**  – час від моменту введення проби до моменту елюювання компоненту (максимуму піку).
37. **Об'ємна швидкість потоку,  $F_C$**  – швидкість потоку рухомої фази в  $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$ .
38. **Масове відношення розподілу,  $D_m$**  – відношення кількості компоненту (ммоль) в нерухомій і рухомій фазах. Цьому терміну надається більша перевага, ніж терміну *коефіцієнт ємності*, який часто використовується в літературі.
39. **Фронтальна хроматографія** – методика хроматографічного розділення, відповідно до якої зразок (рідину або газ) безперервно вводять у хроматографічний шар до появи проскоку суміші, що розділяють. Ця методика може бути застосована для очистки, наприклад, для знесолювання води або осушування розчинників.
40. **Елюентна хроматографія** – методика хроматографічного розділення, відповідно до якої **елюент** (див. п. 31) пропускають через хроматографічний шар після введення зразка, що міститься в рухомій фазі, доки речовини, що розділяють, не будуть детектовані на виході із колонки.
41. **Витискувальна хроматографія** – методика **елюювання**, відповідно до якої елюент містить сполуку, яка ефективніше утримується хроматографічним шаром, ніж компоненти

досліджуваного зразка, і витісняє компоненти, які найменш міцно сорбуються.

Терміни 39–41 розрізняють хроматографічні методи за методикою виконання розділення.

42. **Аналітична хроматографія** – розділення, яке проводять для якісного та кількісного аналізу.
43. **Препаративна хроматографія** – розділення, яке проводять для отримання речовин у чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок.
44. **Промислова хроматографія** – хроматографія для безперервного аналізу технологічної суміші з наступним автоматичним регулюванням процесу.

Терміни 42–44 розрізняють хроматографічні методи за метою проведення розділення (хроматографування).

45. **Елюент** – рідина або газ, які вводять в хроматографічний шар і використовують для проведення розділення шляхом елюювання.
46. **Елюат** – рідина, що виходить з хроматографічного шару під час елюювання. Кожна порція елюату містить крім сполук, що розділяли, також елюент.
47. **Елюювати** – хроматографувати методом елюентної хроматографії. Процес елюювання можна продовжувати до виходу компонентів з хроматографічного шару.
48. **Селективне елюювання** – методика елюювання з використанням специфічного елюенту, наприклад комплексоутворюючого реагенту, який утворює стійкі комплекси, що не сорбуються, з однією із сполук, що

розділяються, або з їх групою, а на інші компоненти впливає лише незначною мірою.

49. **Ступінчасте елюювання** – методика елюювання, у відповідності з якою використовують по черзі два або більше елюентів різного складу, щоб елюювати всі компоненти за один хроматографічний цикл.
50. **Іонообмінна мембрана** – тонкий лист або плівка іонообмінного матеріалу, які можна використати для розділення двох розчинів і які забезпечують переважне перенесення катіонів (у разі катіонообмінної мембрани) або аніонів (у разі аніонообмінної мембрани). Мембрани можуть бути виготовлені повністю з іонообмінного матеріалу (в цьому випадку їх називають *гомогенними іонообмінними мембранами*) або іонообмінний матеріал може бути включений в інертний матеріал (*гетерогенні іонообмінні мембрани*).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
2. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии / Б. В. Айвазов. – М.: Высш. шк., 1968. – 279 с.
3. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. [Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа] / В. П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
5. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
6. Справочник химика. Т. IV. – Л.: Химия, 1967. – 920 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
8. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1995. – 17 с.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии / В 3 т. А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
10. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
11. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии / Под ред. К. В. Чмутова; пер. с англ. // О. Самуэльсон. – М.: ИЛ, 1955. – 286 с.
12. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.

13. Петерс Д. Химическое разделение и измерение: Теория и практика аналитической химии. Т. 1-2 / Дж. Хайес, Г. Хифтѐ. – М.: Химия, 1978. – 816 с.
14. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М.: Химия, 1977. – 558 с.
15. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
16. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 ч. [Ч. 2. Количественный анализ] / В. Д. Пономарев. – М.: Высш. шк., 1982. – 288 с.
17. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
18. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; пер. с англ. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
19. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
20. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; Навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свечкінова, М. Ю. Голік та ін.; За ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
21. Чмутов К. В. Хроматографія / К. В. Чмутов. – М.: Хімія, 1978. – 128 с.
22. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
23. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
24. Риман В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Риман, Г. Уолтон. – М.: Мир. – 1973. – 375 с.
25. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.






26. Хроматографический анализ окружающей среды / Пер. с англ.; под ред. В. Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 606 с.
27. Методы обнаружения и разделения элементов (Практическое руководство) / Под. ред. И. П. Алимарина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 208 с.
28. Золотов Ю. А. Концентрирование элементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
29. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
30. Harvey David. Analytical Chemistry / David Harvey. – International Edition, 2000. – 708 с.
31. Мінаєва В. О. Математична обробка даних хімічного експерименту : [навч. посібн.] / В. О. Мінаєва, В. М. Бочарнікова, Т. А. Григоренко. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.

## Характеристики деяких синтетичних іонообмінних смол

Катіоніти					
Марка	Активні групи	Насипна маса сухого іоніту, г/см <sup>3</sup>	СОЕ, ммоль·екв./г		Вихідна сировина
			за 0,1М розчином NaOH або HCl	за 0,1н. розчином CaCl <sub>2</sub>	
<b>а) сульфокислотні</b>					
КУ-2	-SO <sub>3</sub> H	0,72	4,9-5,1	4,3-4,9	Стирен, дивінілбензен
КУ-3	-SO <sub>3</sub> H	0,65	5,5	5,2	Вінілнафтален, дивінілбензен
КУ-4	-SO <sub>3</sub> H	0,65	5,6	5,4	Аценафтілен, дивінілбензен
КУ-5	-SO <sub>3</sub> H	0,55	3,0	2,5	Нафтален-сульфокислоти, формальдегід
НСФ	-SO <sub>3</sub> H	0,45	3,0	2,4	Нафтален, формальдегід
СДВ	-SO <sub>3</sub> H	0,60	4,2	4,0	Стирен, дивінілбензен
КУ-21	-SO <sub>3</sub> H	0,55	5,5	4,5	Нафтален-сульфокислоти, формальдегід
СБС	-SO <sub>3</sub> H	0,75	3,0	2,3	Стирен, бутадієн
КУ-1	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,74	4,5 - 5,1	1,5 - 1,8	<i>n</i> -Фенол-сульфокислота, формальдегід
КУ-7	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,75	5,5	3,2	Фенол, бензальдегід-2,4-дисульфокислота, формальдегід

КУ-8	-SO <sub>3</sub> H, -OH»	0,65	6,0	4,0	Фенол, сульфо-кислоти аліфатичних альдегідів, формальдегід
КУ-9	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,60	6,0	3,5	Фенол, сульфо-кислоти аліфатичних кетонів, формальдегід
МСФ-3	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,65	4,3	1,8	<i>n</i> -Хлорбензен-сульфо-кислота, формальдегід
СН	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,65	6,5	3,9	Фенольні новолаки
СНФ	-SO <sub>3</sub> H, -OH	0,65	6,1	3,1	Фенольні новолаки, формальдегід
КУ-6	-SO <sub>3</sub> H, -COOH	0,75	5,5	3,4	Аценафтен, формальдегід
КУ-6Ф	-SO <sub>3</sub> H, -COOH	0,8	5,6	3,8	Аценафтен, фенол, формальдегід
СМ-12	-SO <sub>3</sub> H, -COOH	0,35	4,5	—	Стирен, малеїновий ангідрид, дивінілбензен
<b>б) карбоксильні</b>					
КБ-1	-COOH	0,6	10,0	0	Метакрилова кислота, дивінілбензен
КБ-2	-COOH	0,7	10 – 11	—	Метилметакрилат, дивінілбензен
КБ-3	-COOH	0,6	6,7	0,1	Акрилонітрил, дивінілбензен
КБ-4	-COOH	—	9 – 10	0,1	Метилметакрилат, дивінілбензен
КС-1	-COOH	0,7	10,0	1,0	Малеїновий ангідрид, метилакрилат, дивінілбензен

КН	-COOH	0,6	6,0	0	Акрилонітрил, дивінілбензен
КМ	-COOH	0,3	7,4-7,6	0	Метакрилова кислота
КМД	-COOH	0,35	7,8-8,8	0	Метакрилова кислота
КМГ	-COOH	0,35	7,6-7,8	0	Метакрилова кислота
СГ-1	-COOH	0,45	8,9	0	
КР	-COOH	0,7	6,4-6,8	0	Метакрилова кислота, резорцин
КБ-5	-COOH, -OH	0,6	7,5	0	Резорцин, монохлораце- татна кислота, формальдегід
КРФУ	-COOH, -OH	0,45	2,5-4,0	0	Феноксиаце- татна кислота, резорцин, фенол
КФУ	-COOH, -OH	0,6	4,8-6,0	0	Хлорацетатна кислота, фенол, формальдегід
<b>в) фосфатні</b>					
КФ-1	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0,7	5,0	0,5	Стирен, дивінілбензен
КФ-2	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , -CH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0,7	7,0	1,0	Стирен, дивінілбензен
КФ-3	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0,65	3,5	0,5	Вінілнафтален, дивінілбензен
КФ-4	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0,65	5,5	1,0	Вінілнафтален, дивінілбензен

Аніони					
Марка	Активні групи	Насипна маса сухого іоніту, г/см <sup>3</sup>	СОС, ммоль·екв./г		Вихідна сировина
			за 0,1 М розчином НСІ	за 0,1 М розчином NaCl	
<b>а) сильноосновні</b>					
AB-15	$-N^+(CH_3)_3$	0,59	3,8	1,62	Стирен, дивінілбензен, триметиламін
AB-16*	$=NH; \equiv N;$ 	0,69	9,8 – 10,5	—	Піридин, поліетилен- поліаміни, епіхлоргідрин
AB-17*	$-N^+(CH_3)_3$	0,74	4,8	—	Стирен, дивінілбензен
AB-18		0,7	3,0	1,5	Стирен, дивінілбензен, піридин
AB-19	$-N^+(CH_3)_3$	0,6	3,0	2,5	Вінілнафтален, дивінілбензен, триметиламін
AB-20		0,5	6,0	1,5	Вінілпіридин, дивінілбензен
ПЕК	$\equiv N; =NH;$ $-N^+(R)_3$	0,65	6,0	1,88	Поліетилен- поліаміни, епіхлоргідрин

<i>б) слабоосновні</i>					
ЕДЕ-10П*	$=\text{NH}; \equiv\text{N}; -\text{N}^+(\text{R})_3$	0,72	9,0 – 9,5	—	Поліетилен-поліаміни, епіхлоргідрин
АН-1*	$=\text{NH}; \equiv\text{N}$	0,8	4,0 – 4,5	—	Меламін, формальдегід
АН-9*	$=\text{NH}; \equiv\text{N};$	0,45	4,5	—	Фенол, формальдегід, амонійні солі
АН-4К	$\equiv\text{N}; =\text{NH}$	0,35	6,5	—	Полівінілхлорид, амоніак
АН-7К	$\equiv\text{N}; =\text{NH}$	0,42	7,4	—	Полівінілхлорид
АН-10	$-\text{NH}_2$	0,6	10,0	—	Алліламін
АН-15	$-\text{NH}_2$	0,6	5,5	—	Стирен, дивінілбензен
АН-23	$\overset{+}{\text{N}} \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	0,6	6,5	—	Вінілпіридин, дивінілбензен
НО	$\equiv\text{N}; =\text{NH}$	0,63	3,9	—	Сечовина, меламін, гуанідин
Н	$\equiv\text{N}; =\text{NH}$	0,53	4,4	—	Сечовина, меламін, гуанідин

\*Примітка: СОС аніонітів, позначених зірочкою, визначено за 0,1 н. розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Підготовка до роботи і правила роботи  
з фотоелектроколориметром КФК-2**

1. Ввімкнути колориметр на 15 хвилин для прогрівання, при цьому кюветне відділення повинно бути відкритим.

2. При роботі зі світлофільтром, що має довжину хвилі 490 нм, встановити найменшу чутливість колориметра. Для цього ручку чутливості встановити в положення «1» на панелі з червоним кольором позначень чутливості. Ручку «Установка 100-грубо» встановити в крайнє ліве положення, а ручку перестановки кювет – в положення «1».

3. В кюветотримач помістити кювети з дослідним розчином і розчинником ( $H_2O$ ) так, щоб кювета з розчинником знаходилася навпроти віконця, через яке проходить світловий промінь і закрити кришку приладу. Потім ручками «Чутливість», «Установка 100-грубо» і «Точно» встановити «0» по шкалі відліку оптичної густини (нижня шкала – D). Ручка чутливості може стояти в положенні 3, 2, 1.

4. Кювету із розчинником замінити кюветою з досліджуваним розчином. Для цього ручку зміни кювет перевести з положення «1» в положення «2». Оптичну густину зняти по нижній шкалі приладу.

5. Після кожного вимірювання ручку зміни кювет потрібно переводити в положення «1» і проводити контроль установки нуля при закритому кюветному відділенні.

6. Після закінчення роботи ручку чутливості встановити в положення 1, позначене чорним кольором на панелі, а ручку «Установка 100-грубо» – в крайнє ліве положення, після цього колориметр відключити від електричної мережі.

**Оптимізація лінійної залежності  
методом найменших квадратів з використанням  
комп'ютерної програми «APROXIM»**

Запустити програму «APROXIM» можна за допомогою ярлика, розташованого на робочому столі або у робочій папці «APROXIM», що знаходиться на диску С.

**Вхідні дані:**

1. *Ввести число пар експериментальних значень  $x_i, y_i$ .*  
Це число відповідає числу експериментальних точок на градувальному графіку. Натискаємо клавішу «Enter».

2. *Ввести значення  $x$  і  $y$  у кожній парі.*  
Вводяться значення  $x$  і  $y$  у кожній парі через кому. При введенні десяткового дробу десятковий знак відокремлюють від цілого числа крапкою. Наприклад: 1.0, 7.63. Після введення значень  $x$  і  $y$  у кожній парі натискаємо клавішу «Enter» та вибираємо апроксимуючу функцію.

**Вихідні дані:**

Після введення номера вибраної функції на екран виводиться рівняння градувального графіка  $Y = a + bx$ . Одержане рівняння використовують для знаходження вмісту компонента ( $x$ ) у досліджуваній пробі за значенням аналітичного сигналу ( $y$ ). Для наочності будують градувальний графік. Для цього підставляють у знайдене емпіричне рівняння вихідні значення  $x_i$ , знаходять обчислені значення  $Y_i$  і одержують точки  $(x_i, Y_i)$ , за якими будують градувальний графік. Одержана залежність буде відповідати прямій, яка найкращим чином апроксимує наявні експериментальні дані.

Дана програма передбачає також перевірку значимості коефіцієнта  $a$ .

**Вихід із програми:**

Для виходу з програми використовуємо клавішу «Esc» або «Alt + Space».



**Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами****Неорганічні речовини**

**Нітратна кислота.** Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична і вибухонебезпечна. Пожежу, яка сталася від дії нітратної кислоти, гасять розпилюванням води. Зберігають окремо, захищають від механічних ушкоджень.

**Бром.** Температура кипіння 58,8°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний. Під час пожежі гасять водою. Зберігають окремо, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

**Калій та натрій гідроксиди.** Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

**Калій та амоній нітрати.** Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

**Дигідрогенпероксид (30–50%-вий розчин).** Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

**Натрій пероксид.** Дивись дигідрогенпероксид.

**Сульфатна кислота.** Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи. При пожежі гасять сухими порошками, зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

**Хлоридна кислота.** Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять

водою і спеціальними порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

**Флуоридна кислота.** Температура кипіння 12,4°C. Роз'їдає шкіру, подразнює очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

**Хлоратна кислота.** Подразнює очі, шкіру, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять розпилюванням води. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

### Органічні речовини

**Ацетон.** Температура самоспалахування 538°C, температура кипіння 56,2°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, має високий ступінь вибухонебезпечності. При горінні гасять порошковими сумішами, вуглекислим газом, розпиленням води. Зберігають окремо, захищають від механічних ушкоджень.

**Ацетатна кислота (оцтова, льодяна).** Температура самоспалахування 428°C, температура кипіння 118°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична, має високий ступінь вибухонебезпечності. Під час пожежі гасять розпилюванням води, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

**Бензен.** Температура самоспалахування 562°C, температура кипіння 80,1°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний (особливо для жінок), у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять вуглекислим газом, розпиленням води, піною, сухими порошками. При зберіганні ретельно ізолюють і оберігають від механічних ушкоджень.

**Бутиловий спирт** (первинний). Температура самоспалахування 363°C, температура кипіння 117,5°C. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінними засобами, вуглекислим газом. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень.

**Діетиловий етер.** Температура самоспалахування 186°C, температура кипіння 34,5°C. Подразнює дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять вуглекислим газом, сухими порошками. Не можна гасити водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

**Гексан** (нормальний). Температура самоспалахування 261°C, температура кипіння 69°C. Подразнює очі, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінами, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

**Метиловий спирт.** Температура самоспалахування 464°C, температура кипіння 64,5°C. Подразнює дихальні шляхи, дуже токсичний і вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять водою, вуглекислим газом, сухими порошками, зберігають у спеціальних ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та іскри.

**Толуол.** Температура самоспалахування 536°C, температура кипіння 110,6°C. Подразнює очі, дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять розпилюванням води, піною, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

**Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії  
аналітичної хімії**

Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.

Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку та правил техніки безпеки. Поспільність та неохайність призводять до тяжких наслідків.

Кожний працівник повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (калій перманганат, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластир, мазь від опіків).

Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, палити.

Не можна приступати до виконання лабораторної роботи, доки не засвоєна техніка її виконання.

Всі досліді виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити.

Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги тощо) викликають пошкодження шкіри та слизових оболонок.

Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно, направляючи на себе гази чи пару легкими рухами рук. Не нахилитися над посудом і не вдихати на повні груди!

Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинен мати етикетки з назвою речовин.

Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.

Відходи виливають у банки для зливання, а реактиви, що дорого коштують, – у спеціально призначений посуд.

У лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик із просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.

#### *Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами*

Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, йодом, оксидами нітрогену тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі.

Досліди з вогнебезпечними речовинами (наприклад, ефіром, ацетоном, бенzenом тощо) виконувати якомога далі від вогню та увімкнути електроплиток, нагрівати легкозаймисті речовини можна лише у спеціальному посуді на попередньо нагрітій водяній бані.

#### *Перша допомога при нещасних випадках*

При всіх нещасних випадках повинен бути негайно викликаний лікар. Все описане нижче треба розглядати тільки як надання першої допомоги.

1. *Опіки першого ступеня* – почервоніння шкіри. На обпечену ділянку покласти вату, змочену медичним спиртом (90-96%-ним етиловим спиртом), продовжувати зволожувати вату спиртом.

*Опіки другого ступеня* – пухирі – шкіру обробляють спиртом, як вказано вище, або 3-5%-вим розчином калій

перманганату, або 5%-вим свіжоприготовленим розчином таніна, поки шкіра не стане коричневою.

*Опіки третього ступеня* – руйнування тканин. Рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

2. *Великі порізи*. Не промивати водою! Кров сама очищує рану. Чужорідні тіла, що знаходяться глибоко в рані, наприклад, скло, не можна видаляти без лікаря. На рану накласти стерильну пов'язку. Не використовувати вату! При сильній кровотечі накласти жгут вище рани.

3. *Опіки шкіри кислотами, лугами, бромом, фосфором*. Промивають обпечену ділянку шкіри сильним потоком води з водопроводу. Після цього промивають 1%-вим розчином ацетатної кислоти при опіках лугом, або 1%-вим розчином натрій гідрогенкарбонату при опіках кислотою. При опіках бромом шкіру ретельно промивають бенzenом. При опіках фосфором багаторазово занурюють обпечене місце у ванночку з 1%-вим розчином купрум(II) сульфату або ж накладають марлю, змочену розчином купрум(II) сульфату, і багато разів міняють її.

4. *Опіки очей*. Очі промивають великою кількістю води з водопроводу, намагаючись тримати очі весь час відкритими. негайно викликати лікаря. У випадку опіку очей лугом необхідно промити 2%-вим розчином борної кислоти, а при опіку кислотою – 3%-вим розчином натрій гідрогенкарбонату.

5. *Опіки рота і губ лугом, кислотою та розчинами важких металів*. Прийняти протиотруту, наприклад, молоко, білок, вівсяний відвар. При опіках кислотами прополоскати порожнину рота водними суспензіями крейди або магній оксиду, а при опіках лугами

прополоскати 1%-вим розчином ацетатної (оцтової) кислоти або водним розчином лимонного соку.

6. *Отруєння газами, які подразнюють дихальні шляхи (хлором, бромом, гідроген хлоридом, оксидами нітрогену).* Повний спокій і свіже повітря! При сильному отруєнні потерпілого виносять на свіже повітря. Необхідні інгаляції водними парами або розчином натрій гідрогенкарбонату. Бажано вдихати кисень та його суміш з карбон(IV) оксидом (6%! $\text{--CO}_2$ ). При зупинці дихання зробити потерпілому штучне дихання.

7. *Отруєння сірководнем ( $\text{H}_2\text{S}$ ), карбон(II) оксидом ( $\text{CO}$ ), ціанідною кислотою ( $\text{HCN}$ ), арсином ( $\text{AsH}_3$ ), фосфіном ( $\text{PH}_3$ )).* Винести на свіже повітря, надати спокій! У важких випадках застосовувати штучне дихання (бажано з киснем). При отруєнні ціанідною кислотою необхідно випити розчин, що готують розчиненням у  $50 \text{ см}^3$  води двох грамів натрій тіосульфату та 0,5 г натрій нітрату(V).

8. *Отруєння амоніаком.* Дати випити велику кількість води з додаванням оцту або лимонного соку. Викликати рвоту. Випити рослинної олії, молока або яєчного білка. При отруєнні парами амоніаку винести потерпілого на свіже повітря і надати йому спокій.

Навчально-методичне видання

**Валентина Олександрівна Мінаєва**  
**ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА**  
**ХРОМАТОГРАФІЯ**

*Практичний посібник*

Підписано до друку 23.01.2013. Формат 60×84/16.

Ум. друк. арк. 4,1. Тираж 100 пр.

**Видавець**

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м.Черкаси, бул. Шевченка, 81,  
кімн.117.

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: [vydav@cdu.edu.ua](mailto:vydav@cdu.edu.ua), <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Белінська О. Б.

Україна, м. Черкаси, вул. Університетська, 33, оф. 6

Тел.: (0472) 38-28-31