

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

В. О. Мінаєва

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ

*Підручник для студентів
вищих навчальних закладів*

Черкаси – 2013

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1
М54

Рецензенти:

Доктор хімічних наук, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології Східноукраїнського національного університету ім. Даля *І. І. Захаров*;

кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології Черкаського державного технологічного університету, *О. М. Хоменко*;

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

Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз: Підручник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 284 с.

Підручник включає теорію хроматографічного розділення речовин, апаратуру, сорбенти, розчинники, прийоми проведення хроматографічного експерименту, методичні вказівки до виконання лабораторних робіт, задачі та приклади їх розв'язування. Для закріплення знань у кожному розділі наводяться запитання для самоконтролю. Метою даного видання є активізація самостійної роботи студентів.

Підручник 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 Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 4 від 29 квітня 2013 р.)

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

ЗМІСТ

Передмова	7
РОЗДІЛ 1. ВСТУП ДО ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ	9
1.1 Суть хроматографічного методу. Історія відкриття	10
1.1. Класифікації методів хроматографічного аналізу	18
1.2. Словник термінів з тем „Суть хроматографічного методу”, „Класифікації методів хроматографічного аналізу”	25
РОЗДІЛ 2. ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ	31
2.1. Сутність методу	33
2.2. Обладнання газохроматографічної системи і призначення окремих складових ГХ систем	35
2.2.1. Газ-носій	35
2.2.2. Введення проби	37
2.2.3. Хроматографічна колонка. Тверді наповнювачі хроматографічних колонок у газотвердофазній і газорідинній хроматографії. Вибір температури хроматографічної колонки	38
2.2.4. Стаціонарні рідкі фази в газо-рідинній хроматографії	43
2.2.5. Капілярні колонки в газо-рідинній хроматографії	44
2.2.6. Застосування газо-рідинної хроматографії	47
2.2.7. Детектори	48
2.3. Обробка газохроматографічного сигналу	56
2.4. Кількісний аналіз в газовій хроматографії	62
2.5. Контрольні запитання	67
2.6. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Газова хроматографія ”	70

2.7. Словник термінів з теми „Газова хроматографія”	73
РОЗДІЛ 3. ТЕОРІЇ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО РОЗДІЛЕННЯ	78
3.1. Концепція теоретичних тарілок	79
3.2. Кінетична теорія хроматографії	83
3.3. Селективність та роздільча здатність хроматографічної системи	92
3.4. Контрольні запитання	96
3.5. Задачі для самостійного розв’язування з теми „Теорії хроматографічного розділення”	98
3.6. Словник термінів з теми „Теорії хроматографічного розділення”	100
РОЗДІЛ 4. РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ	103
4.1. Сутність методу	103
4.2. Рідинна колонкова хроматографія	105
4.2.1. Рідинно-твердофазна (адсорбційна) колонкова хроматографія	105
4.2.2. Рідинно-рідинна (розподільна) колонкова хроматографія	113
4.3. Високоєфективна рідинна хроматографія	116
4.3.1. Обладнання	117
4.3.2. Детектори	118
4.3.3. Сорбенти, рухомі фази і області застосування рідинної хроматографії	120
4.3.4. Якісний і кількісний аналіз	122
4.4. Гель-хроматографія	123
4.4.1. Сутність методу	123
4.4.2. Нерухомі та рухомі фази	126
4.4.3. Детектори	128
4.4.4. Застосування гелі-хроматографії, переваги і недоліки	128
4.5. Осадова хроматографія	129

4.6. Площинні варіанти рідинної хроматографії	132
4.6.1. Тонкошарова хроматографія	132
4.6.2. Паперова хроматографія	139
4.7. Контрольні запитання	147
4.8. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Рідинна хроматографія”	149
4.9. Словник термінів з теми „Рідинна хроматографія”	152
РОЗДІЛ 5. ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА І ІОННА ХРОМАТОГРАФІЯ	157
5.1. Основні поняття і сутність іонного обміну	159
5.2. Типи іонітів	161
5.2.1. Мінеральні іоніти	161
5.2.2. Синтетичні неорганічні іоніти	163
5.2.3. Іоніти на основі карбонових матеріалів	165
5.2.4. Іоніти на основі синтетичних смол	166
5.2.5. Коротка характеристика деяких іонообмінних смол	175
5.3. Іонообмінна рівновага	177
5.4. Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості іонітів	181
5.5. Підготовка іонообмінних смол до роботи і регенерація іонітів	188
5.6. Основні напрямки аналітичного і технологічного використання іонного обміну	191
5.7. Іонна хроматографія	196
5.8. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Іонний обмін та іонообмінна хроматографія”	200
5.9. Словник термінів з теми „Іонний обмін та іонообмінна і іонна хроматографія”	207
РОЗДІЛ 6. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ	213
Робота 1. Визначення деяких фізико-механічних властивостей катіоніту КУ-2.	213

Робота 2. Визначення статичної обмінної ємності катіоніту КУ-2.	216
Робота 3. Визначення динамічної обмінної ємності (ДОЕ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЕ) катіоніту КУ-2.	221
Робота 4. Розділення і виявлення іонів методом колонкової іонообмінної хроматографії.	230
Робота 5. Розділення і виявлення Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} -іонів методом колонкової осадової хроматографії.	236
Робота 6. Концентрування іонів Cu^{2+} з розведених розчинів методом іонообмінної хроматографії.	238
Робота 7. Концентрування мікрокількостей іонів Ni^{2+} з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилгліоксимом.	244
Робота 8. Добування води високого ступеня чистоти за допомогою іонного обміну	251
Робота 9. Кількісний аналіз суміші CH_3COOH , CH_3COONa та NaCl за допомогою іонного обміну	258
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	266
ДОДАТКИ	269

Передмова

До середини минулого століття значних успіхів досягли електрохімічні, спектрально-оптичні методи ідентифікації і кількісного визначення індивідуальних речовин, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектрометрія, ЯМР та ін. Однак арсенал методів розділення складних сумішей речовин виявився недостатнім для розв'язання найскладніших наукових задач, які стоять перед сучасною аналітичною хімією. Усунення такої невідповідності між можливостями вивчення індивідуальної сполуки і можливостями виділення її із складної суміші привело до бурхливого розвитку хроматографічних методів.

Універсальність хроматографії, можливість розділення і визначення складних сумішей органічних, неорганічних речовин, а також швидкої очистки, ідентифікації і концентрування, простота технічних прийомів завоювали їй визнання в аналітичних науково-дослідних і заводських лабораторіях. До теперішнього часу опубліковано велику кількість робіт по застосуванню хроматографії, однак нестача навчальної літератури ускладнює викладання хроматографічних методів аналізу у вузах.

Цей підручник складено у відповідності з програмою лекцій і практичних занять спецкурсу „Хроматографічний аналіз” для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. На основі багаторічного досвіду викладання загальної навчальної дисципліни „Аналітична хімія” та спецкурсу „Хроматографічний аналіз” викладені теорія хроматографічного розділення речовин, основи

адсорбційної, розподільної і іонообмінної хроматографії. Описані апаратура, сорбенти, розчинники, прийоми проведення хроматографічного експерименту і наведені лабораторні роботи, які виконуються в практикумі з іонного обміну і хроматографічного аналізу. Для закріплення отриманих знань у кожному розділі наводяться теоретичні і практичні питання по розглянутих варіантах хроматографії, задачі та приклади їх розв'язування, що, на думку автора, має значно полегшити самостійну роботу студентів з курсу „Хроматографічний аналіз”. Підручник складено у відповідності з сучасними вимогами до термінології і викладення основ хроматографічного аналізу. До кожного розділу підручника наведено термінологічний словник, що сприяє засвоєнню студентами теоретичного і практичного матеріалу.

При написанні підручника використана література, наведена в списку використаних джерел. Ця література рекомендується студентам для більш глибокого вивчення даної дисципліни.

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

Усі зауваження і побажання студентів та викладачів будуть прийняті автором з глибокою вдячністю.

**РОЗДІЛ 1.
ВСТУП ДО ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ
АНАЛІЗУ**

Ключові слова:

<i>Український варіант</i>	<i>Російський варіант</i>	<i>Англійський варіант</i>
<i>Хроматографія</i>	<i>Хроматография</i>	<i>Chromatography</i>
<i>адсорбційна</i>	<i>адсорбционная</i>	<i>adsorption</i>
<i>аналітична</i>	<i>аналитическая</i>	<i>analytical</i>
<i>афінна</i>	<i>аффинная</i>	<i>affinity</i>
<i>високоєфективна рідинна (ВЕРХ)</i>	<i>высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ)</i>	<i>high performance liquid (HPLC)</i>
<i>витискувальна</i>	<i>вытеснительная</i>	<i>displacement</i>
<i>газова</i>	<i>газовая</i>	<i>gas</i>
<i>газо-рідинна</i>	<i>газо-жидкостная</i>	<i>gas-liquid</i>
<i>газо- твердофазна</i>	<i>газо- твердофазная</i>	<i>gas-solid</i>
<i>гель-проникаюча</i>	<i>гель-проникающая</i>	<i>gel-permeation</i>
<i>елюентна</i>	<i>элюентная</i>	<i>elution</i>
<i>іонна</i>	<i>ионная</i>	<i>ion</i>
<i>іонообмінна</i>	<i>ионообменная</i>	<i>ion-exchange</i>
<i>капілярна</i>	<i>капиллярная</i>	<i>capillary</i>
<i>колонкова</i>	<i>колоночная</i>	<i>column</i>
<i>осадова</i>	<i>осадочная</i>	<i>precipitation</i>
<i>паперова</i>	<i>бумажная</i>	<i>paper</i>
<i>площинна</i>	<i>плоскостная</i>	<i>planar</i>
<i>препаративна</i>	<i>препаративная</i>	<i>preparative</i>
<i>промислова</i>	<i>промышленная</i>	<i>chromatography for technology</i>
<i>рідинна</i>	<i>жидкостная</i>	<i>liquid</i>

<i>рідинно-адсорбційна</i>	<i>жидкостно-адсорбционная</i>	<i>solid- liquid</i>
<i>рідинно-твердофазна</i>	<i>жидкостно-твердофазная</i>	<i>liquid-solid</i>
<i>рідинно-гелева</i>	<i>жидкость-гелевая</i>	<i>liquid -gel</i>
<i>рідинно- рідинна</i>	<i>жидкость-жидкостная</i>	<i>liquid- liquid</i>
<i>розподільна</i>	<i>распределительная</i>	<i>partition</i>
<i>тонкошарова</i>	<i>тонкослойная</i>	<i>thin-layer</i>
<i>фронтальна</i>	<i>фронтальная</i>	<i>frontal</i>
<i>Внутрішня хроматограма</i>	<i>Внутренняя хроматограмма</i>	<i>Internal chromatogram</i>
<i>Елюат</i>	<i>Элюат</i>	<i>Eluate</i>
<i>Елюент</i>	<i>Элюент</i>	<i>Eluente</i>
<i>Зовнішня хроматограма</i>	<i>Внешняя хроматограмма</i>	<i>External chromatogram</i>
<i>Колонка</i>	<i>Колонка</i>	<i>Column</i>
<i>Нерухома фаза</i>	<i>Неподвижная фаза</i>	<i>Stationary phase</i>
<i>Рухома фаза</i>	<i>Подвижная фаза</i>	<i>Mobile phase</i>
<i>Сорбція</i>	<i>Сорбция</i>	<i>Sorption</i>
<i>Утримуваний об'єм</i>	<i>Удерживаемый объем</i>	<i>Hold-up volume</i>
<i>Час утримування</i>	<i>Время удерживания</i>	<i>Retention time</i>

1.1. Суть хроматографічного методу. Історія відкриття

Хроматографія – процес і метод розділення гомогенних сумішей, але часто її використовують одночасно і для ідентифікації (виявлення) компонентів. Тому говорять, що хроматографія – це і метод аналізу.

Хроматографія заснована на різній швидкості переміщення компонентів *рухомої фази* через *нерухому*

фазу. Відмінність в швидкостях переміщення визначається відмінністю сорбції досліджуваних компонентів. *Сорбція* – поглинання парів, газів, розчинних речовин твердими або рідкими поглиначами (сорбентами). Рухомою фазою є гази або рідини, нерухомою фазою є тверда пориста речовина з великою поверхнею або нерухома рідина, нанесена на тверду речовину – носій нерухомої фази.

Розділення речовин в хроматографії може бути засноване не лише на різній адсорбції молекул речовин, але й на інших явищах – іонному обміні, розподілі речовини між двома компонентами, що не змішуються (екстракція) та ін. Хемосорбція для хроматографічного розділення не застосовується, оскільки при необоротній сорбції сполуки, що розділяються, будуть залишатися в колонці і інформації про них на виході із колонки не буде.

Засновником хроматографічного методу аналізу є російський ботанік і біохімік *Михайло Семенович Цвет* (1872–1919). Він розділив хлорофіл – зелений пігмент рослин, який складається із суміші декількох пігментів. Розділення М. С. Цвет проводив у скляній колонці (трубці), наповненій сухим твердим сорбентом – крейдою (кальцій карбонатом). Із рослин пігменти екстрагувалися органічним розчинником (бенzenом), потім отриманий екстракт вводили в колонку. Хлорофіл поглинається сорбентом і у верхній частині колонки спостерігається зона поглиненої (сорбованої) речовини (рис. 1.1 *a*), але при цьому розділення поглинутих пігментів ще не відбувається. Колонку промивали органічним розчинником (бенzenом), при цьому компоненти екстракту переміщалися по колонці із різною швидкістю, утворюючи окремі кольорові зони

(рис. 1.1 б). Після повного розділення компонентів стовпчик вологого адсорбенту виштовхували з колонки, розрізали на окремі частини, екстрагували окремі компоненти і досліджували.

Отриманий стовпчик з кольоровими зонами М. С. Цвет назвав хроматограмою (від грецького слова „хроматос” – „колір”), а метод аналізу – хроматографією.

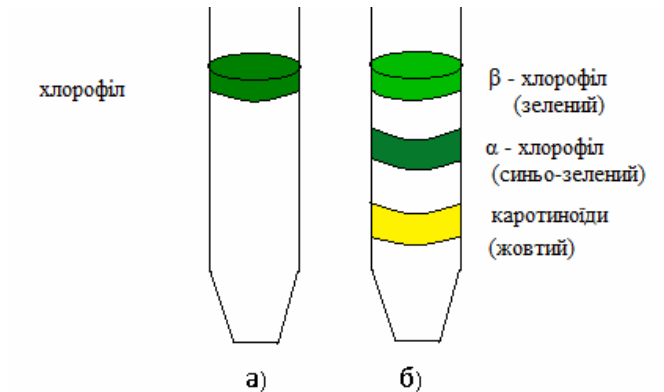


Рис. 1.1. Схема хроматографічного розділення хлорофілу.

В 1903 р. М. С. Цвет виступив у Варшавському товаристві природодослідників із своєю знаменитою доповіддю „Про нову категорію адсорбційних явищ і про застосування їх до біохімічного аналізу”, в якій він детально описав метод адсорбційного хроматографічного аналізу (основи методу, як писав М. С. Цвет, були закладені в його магістерській роботі). На протязі наступних 11 років він удосконалював свій метод – детально описав цей метод, дав його теоретичне обґрунтування, описав обладнання і техніку дослідження, показав його застосування на ряді

прикладів. За життя М. С. Цвета цей метод не отримав поширення і згодом був забутий.

Роком відродження хроматографічного методу вважається 1931 р., коли *Р. Кун*, *А. Вінтерштейн* і *Є. Ледерер* стали проводити широкі дослідження різних рослинних і тваринних пігментів. Після відродження хроматографії, поряд з широким використанням і удосконаленням того варіанту методу, який був запропонований М. С. Цветом і визнаний класичним (елюентна рідинно-адсорбційна хроматографія), почали виникати і розвиватися нові варіанти методу. Японський вчений *В. Кошара*, на відміну від М. С. Цвета, після розділення зон на сорбенті і проявлення не виштовхував стовпчик вологого сорбенту з колонки, а продовжував подачу елюенту доти, доки всі розділені компоненти не виходили почергово з колонки. Так була одержана хроматограма в елюаті (рис. 1.2). В окремих фракціях елюату (розчину, який виходить із хроматографічної колонки) проводили якісне і кількісне визначення.



Рис. 1.2. Одержання зовнішньої хроматограми в елюаті.

В 1940 р. шведський вчений *А. Тизеліус* розробив фронтальний і витискувальний методи хроматографічного аналізу. Одночасно хроматографія розвивалася і в інших напрямках. Так, були розроблені *паперова і тонкошарова хроматографія*. Початок методу тонкошарової хроматографії був закладений роботами радянських вчених *М. А. Ізмайлова і М. С. Шрайбер* в 1938 р. Широке розповсюдження отримала *іонообмінна хроматографія*. Однак найбільшим стрибком в розвитку хроматографії після основоположних робіт *М. С. Цвета* вважають створення методу *розподільної хроматографії* англійським хіміком *А. Мартіном* та його співробітниками *Р. Сінджем* та *А. Джемсом*. В 1941 р. була опублікована робота *А. Мартіна і Р. Сінджа*, в якій описаний метод розділення амінокислот на колонці з силікагелем, просоченим водою. В цьому методі процесом, на якому ґрунтується розділення, виявилась *не адсорбція, а розчинення речовин в нерухомій фазі* (в даному випадку водній), а точніше – *розподіл компонентів суміші, що аналізують, між двома рідинами: нерухомою фазою (водою) і рухомою (органічним розчинником)*. Різниця в розподілі компонентів суміші між двома рідинами і визначає роздільчу здатність методу. В 1941 р. Мартін та Сіндж у своїй роботі по *розподільній хроматографії* розробили *першу загальну теорію хроматографії*, в якій як фізичну модель використали уже відому для описання процесу дистиляції *концепцію теоретичних тарілок і припустили, що поєднання газової рухомої фази з рідкою нерухомою фазою мало б переваги для розділення речовин. Вони писали: „Рухома фаза не*

обов'язково повинна бути рідиною, вона може бути і парою. ... Ефективність контакту між фазами (число теоретичних тарілок на одиницю довжини колонки) в хроматографії значно вища, ніж в звичайних дистиляційних чи екстракційних колонках. Тому можливе дуже чітке розділення летких речовин в колонці, якщо пропускати газ через гель, просочений нелетким розчинником...”

За розробку розподільної хроматографії і різних її видів Мартін і Сіндж в 1952 р. були удостоєні Нобелівської премії.

В 1944 р. *А. Мартін* з співробітниками *Р. Конденом* і *А. Гордоном*, також на прикладі розділення амінокислот, запропонували *розподільний варіант хроматографії на папері* (папір був просочений водою).

Історичний інтерес являє робота *Тернера* з аналізу природного газу поєднанням *фронтальної* і *витискувальної* методики проведення хроматографії. Перша робота з хроматографічного аналізу газів в СРСР була опублікована в 1949 р. *Н. М. Туркельтаубом*, який виконав її під керівництвом *А. А. Жуховицького* та *К. А. Гольберта*.

Новий етап розвитку *газової хроматографії* почався в 1951–1952 рр., коли *А. А. Жуховицький* із співробітниками запропонували *хроматермографічний метод аналізу суміші газів*, заснований на різній сорбції газів у хроматографічній колонці *при зміні температури*, а *А. Мартін* і *А. Джемс* запропонували *газо-рідинну хроматографію*, хоча метод газорідинної хроматографії

був передбачений ще в 1941 р. *А. Мартіном* і *Р. Сінджем*, задовго до її створення.

Поряд з класичною теорією хроматографії Мартіна та Сінджа (теорією тарілок) датськими хіміками *Ван-Десмтером*, *Клінкенбергом* и *Зюйдервегом* у 1956 р. запропонована *кінетична теорія хроматографії*. Подальший розвиток ця теорія одержала в роботах американського хіміка Дж. Калвіна Гіддінгса. Ці теорії хроматографії розроблені для колонкової хроматографії.

Значний внесок в теорію і практику хроматографії зробили Н. А. Шилов, М. М. Дубинін, К. В. Чмутов, О. М. Тодос, Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Н. А. Фукс, В. В. Рачинський, М. М. Сенявін, К. М. Салдадзе, Г. Л. Старобинець, В. Г. Березкин, К. М. Ольшанова, В. И. Горшков, Б. В. Айвазов та ін.

В даний час хроматографічний метод продовжує розвиватися. В науковій літературі щороку публікуються сотні робіт, присвячених питанням хроматографії.

Хроматографія – найбільш ефективний та універсальний метод розділення, застосовується до розділення газів та рідин.

Метод хроматографії застосовується для розділення складних сумішей в біології, органічній та неорганічній хімії, в технології. Вперше за допомогою хроматографії були розділені лужноземельні елементи, виділені в чистому вигляді й ідентифіковані нові трансуранові елементи; метод дозволяє розділити навіть ізотопи одного і того ж елемента. Крім того, метод застосовується для концентрування речовин, ідентифікації речовин і кількісного визначення,

для препаративних цілей (для очищення хімічних препаратів, виділення індивідуальних речовин із сумішей). За сучасними оцінками приблизно 60% усіх аналізів у світі виконують із застосуванням хроматографічних методів. Переваги хроматографії, порівняно з класичними методами розділення, полягають у простоті і швидкості проведення процесу розділення, високій роздільчій здатності, можливості розділення близьких за властивостями і невеликих за кількістю речовин.

В залежності від способу одержання розрізняють внутрішні і зовнішні хроматограми. При одержанні *внутрішньої* хроматограми компоненти проби, що розділяються, проходять різну відстань за однаковий час. Після розділення вони знаходяться на нерухомій фазі і там же детектуються (в роботах М. С. Цвета). Внутрішні хроматограми одержують і в площинних варіантах, таких як паперова і тонкошарова хроматографія.

Зовнішні хроматограми одержують в *колонковій хроматографії* – в газовій чи рідинній хроматографії. В цьому випадку всі компоненти проходять однаковий шлях по колонці і, завдяки специфічним взаємодіям з нерухомою фазою, через різний час виходять з колонки і потім можуть бути детектовані. Розміри хроматографічних колонок і їх конструктивне оформлення змінюються в дуже широких межах.

Для визначення компонентів можна використати *детектор* з автоматичною реєстрацією, встановлений на виході з колонки. В результаті отримують графік, загальний вид якого представлений на рис. 1.3.

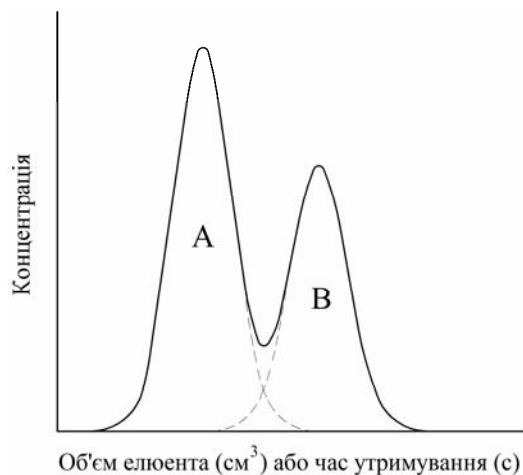


Рис. 1.3. Зовнішня хроматограма.

Кожний пік на зовнішній хроматограмі відповідає окремому компоненту суміші. Ідентифікацію компонентів суміші (якісний аналіз) проводять порівнянням характеристик утримування (*часу утримування* чи *утримуваного об'єму*) з характеристиками утримування стандартних речовин. Площа кожного піку характеризує відносний вміст даного компонента в суміші.

1.2. Класифікації методів хроматографічного аналізу

Хроматографічні методи різноманітні, єдиної класифікації для них немає. Найбільш відомі три класифікації методів хроматографічного аналізу:

1. За типом контактуючих фаз, або, точніше, за агрегатним станом рухомої фази.
2. За природою процесів, що відбуваються при розділенні, або, говорять, за механізмом розділення.

3. За технікою проведення процесу розділення.

Розглянемо першу класифікацію – за типом контактуючих фаз.

За типом контактуючих фаз розрізняють наступні методи хроматографії:

1. Газова хроматографія, в якій рухомою фазою є газ. Якщо нерухомою фазою є тверда фаза, то маємо *газо-твердофазну хроматографію (ГТХ)*, а якщо нерухомою фазою є рідка фаза, то маємо *газо-рідинну хроматографію (ГРХ)*.

2. Рідинна хроматографія, в якій нерухомою фазою є рідина. В рідинній хроматографії нерухомою фазою може бути тверда фаза (*рідинно-твердофазна хроматографія – РТХ*) або рідина (*рідинно-рідинна хроматографія – РРХ*).

Класифікація методів хроматографічного аналізу за типом контактуючих фаз наведена на рис. 1.4.

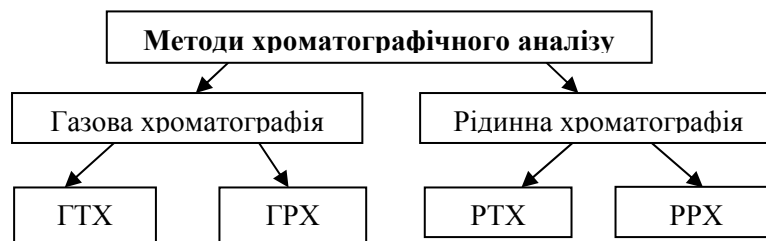


Рис. 1.4. Класифікація методів хроматографічного аналізу за типом контактуючих фаз.

Класифікація методів хроматографічного аналізу за природою процесів, що відбуваються при розділенні речовин, наведена в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Класифікація методів хроматографічного аналізу
за природою процесів, що відбуваються
при розділенні речовин

Процес, що відбувається при розділенні речовин	Тип хроматографії
1. Адсорбція	1. Адсорбційна хроматографія
2. Абсорбція (процес поглинання газів, парів всією масою поглинача)	2. Розподільна хроматографія
3. Іонний обмін	3. Іоннообмінна хроматографія
4. Утворення осадів	4. Осадова хроматографія
5. Окисно-відновний процес	5. Окисно-відновна хроматографія
6. Процес комплексоутворення	6. Адсорбційно-комплексоутворювальна хроматографія
7. Процес проникнення молекул через структуру гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою	7. Гель-проникаюча хроматографія

За технікою проведення процесу розділення розрізняють:

- колонкову хроматографію;
- площинну (паперову та тонкошарову) хроматографію;
- капілярну хроматографію.

Порівняння різних класифікацій методів хроматографічного аналізу наведено на рис. 1.5.

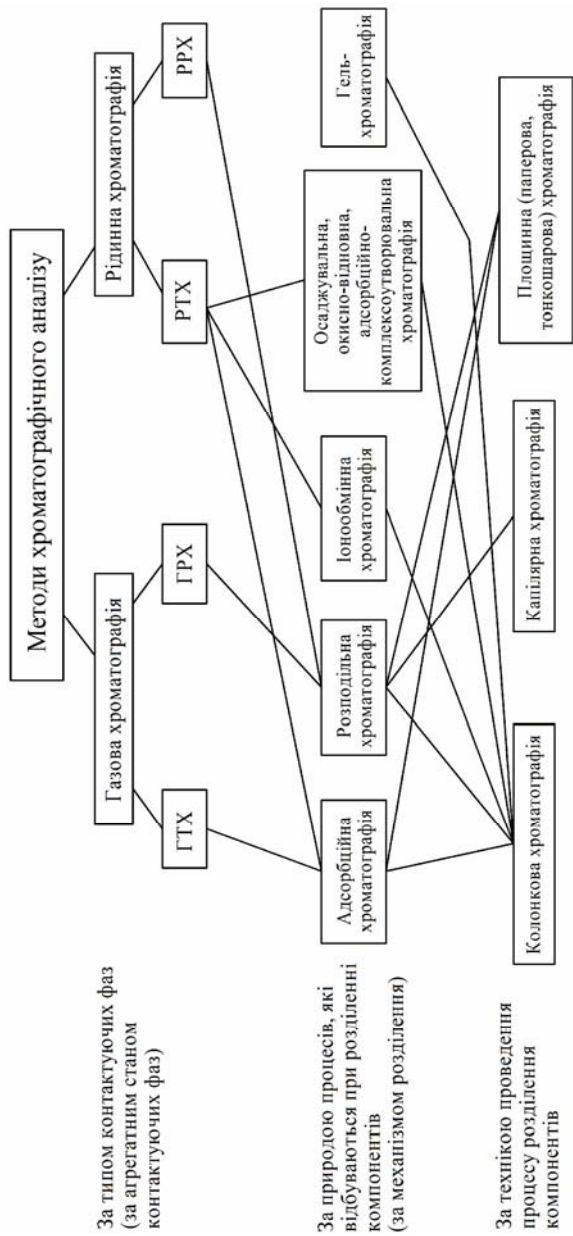


Рис. 1.5. Порівняння різних класифікацій методів хроматографічного аналізу

Класифікувати види хроматографічного аналізу можна також за методикою виконання хроматографічного розділення, виходячи з властивостей рухомої фази (елюента).

За методикою виконання хроматографічного розділення розрізняють фронтальну, елюентну і витискувальну хроматографію. При фронтальному аналізі рухомою фазою є сама проба, що аналізується. Під час фронтального аналізу досліджувану суміш (рідину або газ) безперервно подають у хроматографічний шар до появи проскоку суміші, що розділяють. Якщо аналізується суміш кількох компонентів, які розчинені у розчиннику Е, що не сорбується, то першим із колонки буде витікати чистий розчинник. Після насичення сорбенту компонентом **1**, що має менші сорбуючі властивості ніж компоненти **2, 3, 4**, із колонки витікає розчин речовини **1** у розчиннику Е. Коли сорбент насичується і наступною речовиною, настає проскок речовини **2** і із колонки витікає розчин речовин **1** і **2** у розчиннику Е. Коли сорбент насичується речовиною **3**, настає проскок речовини **3** і із колонки витікає розчин речовин **1, 2** і **3** у розчиннику Е і т. д. (рис. 1.6 а).

У даному методі повне розділення речовин на окремі компоненти не досягається, тому фронтальний аналіз не використовується для препаративного розділення і кількісного визначення речовин. Фронтальний аналіз застосовується для очистки речовин від домішок, якщо ці домішки сорбуються краще, ніж речовина, що очищується. Ця методика може бути застосована для знесолювання води.

В елюентній (проявній) хроматографії розчинник компонентів суміші, яку розділяють, повинен слабше утримуватись адсорбентом (нерухома тверда фаза), ніж компоненти, що розділяються. Проходячи через колонку, розчинник тягне за собою слабше сорбовані речовини. Таким чином, в елюентній хроматографії рухома фаза виконує тільки транспортну функцію по відношенню до розчиненої речовини.

Колонку, заповнену сорбентом, промивають спочатку чистим розчинником С, після чого у верхню частину колонки вводять порцію досліджуваного розчину речовин **1** і **2** в розчиннику С. Потім колонку безперервно промивають чистим розчинником С (проявником). Завдяки різній спорідненості до нерухомої фази компонентів **1** і **2** суміші, що аналізується, компоненти **1** і **2** рухаються вздовж колонки з різними швидкостями, що обумовлює їх розділення на зони. За достатньої довжини колонки відбувається повне розділення зон, причому в нижній частині колонки буде знаходитися компонент, що менше піддається сорбції (рис. 1.6 б).

Під час *ступінчастого елюювання* застосовують послідовно кілька елюентів. Кожний наступний елюент є більш ефективним до речовини, що елююється. Така методика дозволяє прискорити елюювання компонентів, що міцно утримуються сорбентом.

Суттєвою перевагою елюентної хроматографії є можливість здійснення повного розділення усіх компонентів суміші, так як між кожним із компонентів, що вимиваються, утворюється зона чистого розчинника. Можна розділити на окремі компоненти навіть найбільш

складні суміші. Завдяки високій ефективності розділення, елюентний метод є найбільш розповсюдженим методом хроматографічного аналізу. Недолік методу полягає в тому, що внаслідок значного розведення розчинником концентрація компонентів після розділення стає у багато разів меншою, ніж початкова.

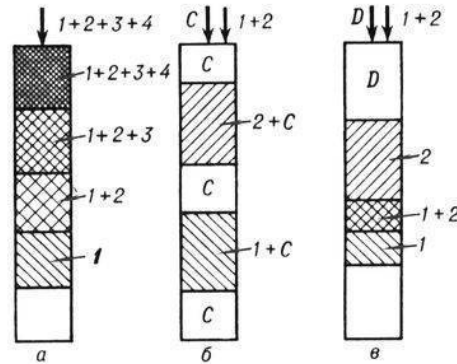


Рис. 1.6. Внутрішні хроматограми, одержані методом фронтальної (а), елюентної (б) і витискувальної (в) хроматографії.

Під час *витискувального* аналізу застосовують елюенти, які мають більшу спорідненість до нерухомої фази, ніж розчинена речовина. Колонку, що заповнена сорбентом, промивають спочатку чистим розчинником Е, а потім вводять суміш, що аналізується, наприклад суміш компонентів 1 і 2 у розчиннику Е. Сорбент у колонці промивають не чистим розчинником, а розчином речовини D, яка сорбується сильніше кожного з компонентів суміші. Коли промивається колонка, усі зони рухаються з однією і тією ж швидкістю, що рівна швидкості руху зони речовини D (витискувача). Компоненти суміші, яка розділяється,

виходять із колонки в порядку збільшення сорбційної здатності іонів. Якщо компонент **2** сорбується краще, ніж компонент **1**, то елюент спочатку витісняє компонент **1**, що сорбується менше. Із колонки поступово виходять спочатку компонент **1**, потім компонент **2**. Таким чином, елюент не лише переносить речовини, які аналізують, через хроматографічний шар, але і конкурує з компонентами проби при адсорбції. Недоліком методу є те, що зони компонентів не розділені зоною чистого розчинника, тому має місце накладання зони однієї речовини на зону іншої (рис. 1.6 в).

1.3. Словник термінів з тем „Суть хроматографічного методу” „Класифікації методів хроматографічного аналізу”

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. **Нерухома фаза** – фаза, яка в хроматографічному шарі є нерухомою (активний твердий адсорбент, або гель, або плівка рідини, нанесена на твердий інертний носій). Нерухома фаза може бути завантажена в колонку, нанесена у вигляді шару, розподілена у вигляді плівки. Для будь-якої нерухомої фази використовується також термін „хроматографічний шар”.

3. **Рухома фаза** – рідина або газ, що протікає крізь нерухома фазу. Рухома фаза включає частину зразка суміші, що міститься в цій фазі.

4. **Газова хроматографія (ГХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ.
5. **Газо-рідинна хроматографія (ГРХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ, а нерухомою фазою є плівка рідини, нанесена на твердий інертний носій.
6. **Газо-твердофазна хроматографія (ГТХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ, а нерухомою фазою є активна тверда речовина, наприклад, активоване вугілля. Розділення відбувається завдяки різній адсорбції компонентів проби на активній твердій речовині.
7. **Рідинна хроматографія (РХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина.
8. **Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)** – рідинна хроматографія високого тиску (швидкісна рідинна хроматографія).
9. **Рідинно-рідинна хроматографія (РРХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є плівка іншої рідини, нанесена на твердий носій.
10. **Рідинно-твердофазна хроматографія (РТХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є тверда речовина.

11. **Рідинно-гелева хроматографія (РГХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є гель. Рідинно-гелева хроматографія включає гель-проникаючу хроматографію і іонообмінну хроматографію.

Терміни 4–11 класифікують хроматографічні методи за агрегатним станом рухомої (і нерухомої) фази, тобто за типом контактуючих фаз.

12. **Адсорбційна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінностях у здатності компонентів, що розділяються, до адсорбції на поверхні активної твердої речовини.

13. **Розподільна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінностях в розчинності речовин в нерухомій рідкій фазі (газо-рідинна хроматографія) або на відмінностях в розчинності компонентів в рухомій і нерухомій рідких фазах (рідинно-рідинна хроматографія).

14. **Іонообмінна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінності у здатності компонентів, що розділяються, до іонного обміну.

15. **Гель-проникаюча хроматографія** – розділення, засноване головним чином на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою.

16. **Афінна хроматографія** – розділення, засноване на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних та біохімічних процесів.

17. **Осадова хроматографія** – розділення, засноване на відмінності у розчинності осадів, що утворюють

компоненти суміші, яка розділяється, з осаджувачем, який знаходиться в порах твердої інертної фази (**твердий носій**).

Терміни 12–17 класифікують хроматографічні методи за домінуючим механізмом процесу розділення. Поряд з методами 12–17 існує багато методів, заснованих на інших механізмах, наприклад: процес обміну лігандами (**адсорбційно-комплексоутворювальна хроматографія**), окисно-відновний процес (**окисно-відновна хроматографія**) тощо.

18. **Колонкова хроматографія** – розділення, яке проводять у спеціальних колонках.

19. **Площинна хроматографія** – розділення, яке проводять на спеціальному папері (**паперова хроматографія**) або в тонкому шарі сорбенту, що наноситься на якусь основу, наприклад, на скляну або алюмінієву пластинку (**тонкошарова хроматографія**).

20. **Капілярна хроматографія** – розділення, яке проводять у спеціальних капілярних колонках (в газорідинній або в газотвердофазній хроматографії). Рідка фаза або активна тверда речовина наносяться на внутрішні стінки капілярів і діють як нерухома фаза.

Терміни 18–20 розрізняють хроматографічні методи за технікою виконання розділення.

21. **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.

22. **Елюентна хроматографія** – методика хроматографічного розділення, відповідно до якої **елюент** пропускають через хроматографічний шар після введення зразка, що міститься в рухомій фазі, доки речовини, що розділяють, не будуть детектовані на виході із колонки.

23. **Витискувальна хроматографія** – методика **елюювання**, відповідно до якої елюент містить сполуку, яка ефективніше утримується хроматографічним шаром, ніж компоненти досліджуваного зразка, і витісняє компоненти, які сорбуються слабше.

Терміни 21–23 розрізняють види хроматографічного аналізу за методикою виконання розділення, виходячи з властивостей рухомої фази (елюенту).

24. **Аналітична хроматографія** – розділення, яке проводять для якісного та кількісного аналізу.

25. **Препаративна хроматографія** – розділення, яке проводять для отримання речовин у чистому вигляді, для концентрування і відділення мікродомішок.

26. **Промислова хроматографія** – хроматографія для безперервного аналізу технологічної суміші з наступним автоматичним регулюванням процесу.

Терміни 24–26 розрізняють хроматографічні методи за метою проведення розділення (хроматографування).

27. **Хроматографія з програмуванням температури** – методика, у відповідності з якою температура колонки систематично змінюється протягом частини процесу розділення або всього процесу.

28. **Елюент** – рідина або газ, які вводять в хроматографічний шар і використовують для проведення розділення шляхом елюювання.

29. **Газ-носій** – газ, який застосовується для того, щоб елюювати пробу при протіканні через колонку. Цей термін зазвичай використовують для позначення **елюенту** в газовій хроматографії.
30. **Елюат** – рідина або газ, що виходить з хроматографічного шару під час елюювання. Кожна порція елюату містить крім сполук, що розділяли, також елюент.
31. **Елюювання** – хроматографування методом елюентної хроматографії. Процес елюювання можна продовжувати до виходу компонентів з хроматографічного шару.
32. **Хроматограма** – графічна або інша залежність сигналу детектора або концентрації елюату або іншої величини, яка є мірою цієї концентрації, від об'єму елюату або часу. Цей термін застосовують також для позначення хроматографічного шару або паперу після закінчення процесу розділення.
33. **Крива елюювання** – хроматограма або частина хроматограми, яка була зареєстрована при використанні методики елюювання.
34. **Хроматографування** – розділення методом хроматографії.
35. **Хроматограф** – прилад для проведення хроматографічних розділень.
36. **Загальний час утримування t_R** – час від моменту введення проби до моменту максимуму піку.
37. **Загальний утримуваний об'єм V_R** – об'єм елюенту, що пройшов через колонку від моменту введення проби до появи максимуму піку відповідного компонента.

РОЗДІЛ 2. ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

Ключові слова:

<i>Український варіант</i>	<i>Російський варіант</i>	<i>Англійський варіант</i>
<i>Хроматографія</i>	<i>Хроматография</i>	<i>Chromatography</i>
<i>газова</i>	<i>газовая</i>	<i>gas</i>
<i>газо-рідинна</i>	<i>газо- жидкостная</i>	<i>gas-liquid</i>
<i>газо- твердофазна</i>	<i>газо- твердофазная</i>	<i>gas-solid</i>
<i>капілярна</i>	<i>капиллярная</i>	<i>capillary</i>
<i>колонкова</i>	<i>колоночная</i>	<i>column</i>
<i>Висота піку</i>	<i>Висота пика</i>	<i>Peak height</i>
<i>Газ-носії</i>	<i>Газ-носитель</i>	<i>Carrier gas</i>
<i>Детектор</i>	<i>Детектор</i>	<i>Detector</i>
<i>Детектор електронного захоплення</i>	<i>Детектор электронного захвата</i>	<i>Electron capture detector</i>
<i>Детектор по теплопровідності</i>	<i>Детектор по теплопроводности</i>	<i>Thermal conduc- tivity detector</i>
<i>Детектування</i>	<i>Детектирование</i>	<i>Detection</i>
<i>Зведений об'єм утримування</i>	<i>Приведенный удер- живаемый объем</i>	<i>Adjusted retention volume</i>
<i>Коефіцієнт ємності</i>	<i>Коэффициент емкости</i>	<i>Capacity factor</i>
<i>Концентраційний коефіцієнт розподілу</i>	<i>Концентрационный коэффициент распределения</i>	<i>Partition coefficient</i>
<i>Максимум піку</i>	<i>Максимум пика</i>	<i>Peak maximum</i>
<i>Матеріал для набивання колонки</i>	<i>Материал для набивання колонки</i>	<i>Packing material</i>
<i>Мертвий об'єм</i>	<i>Мертвый объем</i>	<i>Dead volume</i>

<i>Мертвий час</i>	<i>Мертвое время</i>	<i>Dead time</i>
<i>Об'єм шару хроматографічної колонки</i>	<i>Объем слоя стационарной фазы в хроматографической колонке</i>	<i>Volume of the stationary-phase</i>
<i>Об'ємна швидкість потоку</i>	<i>Объемная скорость потока</i>	<i>Flow rate</i>
<i>Основа піку</i>	<i>Основание пика</i>	<i>Peak base</i>
<i>Петля для введення проби</i>	<i>Петля для ввода пробы</i>	<i>Sampling loop</i>
<i>Площа піку</i>	<i>Площадь пика</i>	<i>Peak area</i>
<i>Полуменево-іонізаційний детектор</i>	<i>Пламенно-ионизационный детектор</i>	<i>Flame ionization detector</i>
<i>Розмиття піку</i>	<i>Размывание пика</i>	<i>Band broadening</i>
<i>Твердий носій</i>	<i>Твердый носитель</i>	<i>Solid -carrier</i>
<i>Усереднена лінійна швидкість потоку</i>	<i>Усредненная линейная скорость потока</i>	<i>Average carrier gas linear velocity</i>
<i>Утримуваний об'єм</i>	<i>Удерживаемый объем</i>	<i>Hold-up volume, retention volume</i>
<i>Фактор розділення</i>	<i>Фактор разделения</i>	<i>Separation factor</i>
<i>Хроматограф</i>	<i>Хроматограф</i>	<i>Chromatograf</i>
<i>Час утримування</i>	<i>Время удерживания</i>	<i>Retention time</i>
<i>Чутливість детектора</i>	<i>Чувствительность детектора</i>	<i>Detector sensitivity</i>
<i>Ширина піку основи</i>	<i>Ширина пика у основания</i>	<i>Peak width</i>
<i>Ширина піку на половині висоти</i>	<i>Ширина пика на половине высоты</i>	<i>Peak width at half height</i>

2.1. Сутність методу

Газова хроматографія використовується для розділення і визначення компонентів летких сумішей. Розділення сумішей проводять в спеціальних приладах – хроматографах.

В газовій хроматографії рухомою фазою є газ. Рухома фаза складається з інертного газу-носія (гелій, азот, водень) і зразка, що аналізують, в пароподібній формі. В газотвердофазній хроматографії (ГТХ) колонку заповнюють твердою речовиною, що здатна адсорбувати на своїй поверхні компоненти, що розділяються; таким чином, нерухомою фазою в ГТХ є тверда речовина. В газорідинній хроматографії (ГРХ) колонку заповнюють твердим носієм, на який наносять тонкий шар нелеткої органічної рідини. Ця рідина і є нерухомою фазою.

Розділення компонентів здійснюється при проходженні через колонку пароподібного зразка разом з газом-носієм. Компоненти розподіляються між рухомим газом-носієм і нерухомою фазою і переміщуються по колонці з різними швидкостями, які залежать від природи компонентів, що розділяються, природи нерухомої фази і температури колонки.

Розділення речовин в ГТХ проходить за рахунок численних актів *адсорбції на твердій поверхні фази і десорбції з неї*. Адсорбція молекул із газової фази на поверхні твердої фази відбувається за рахунок *міжмолекулярних взаємодій (дисперсійних, орієнтаційних, індукційних сил), що мають електростатичну природу*. Можливе утворення *водневого зв'язку*, причому вклад

цього виду взаємодії значно зменшується з ростом температури.

Природа фізико-хімічних процесів, що відбуваються у хроматографічній колонці у газорідинній хроматографії, відрізняється від газотвердофазної хроматографії. Замість процесів адсорбції газів або парів на поверхні твердого сорбенту і десорбції з неї, в колонці відбувається *процес розчинення газів або парів, що розділяються, у всій масі тонкого шару рідини нерухомої фази і виділення їх.*

Чим довша колонка, тим ефективніше розділення, тим більше число компонентів суміші можна розділити. Розділені компоненти суміші в порядку їх розташування у колонці за допомогою потоку газу-носія подаються в детектор. Газ-носії грає ту ж роль, що й промивний розчин. Сигнал детектора записується автоматично і отримують зовнішню хроматограму (рис. 2.1).

Метод газової хроматографії *не дозволяє автоматично ідентифікувати* піки на кривій елюювання. Крива, що наведена на рис. 2.1., показує тільки, що зразок, який аналізується, містить п'ять компонентів. Ідентифікація компонентів проводиться за *часом утримування* t_R – часом від моменту введення проби до моменту елюювання речовини до її максимальної концентрації.

Якщо час утримування компонента невідомий, то цей компонент збирають по мірі виходу його з колонки і ідентифікують, наприклад за інфрачервоним спектром. Іноді для ідентифікації речовину виводять з колонки безпосередньо в інфрачервоний спектрометр або мас-спектрометр.

Кількісний склад аналізованої суміші визначають за площами піків компонентів.

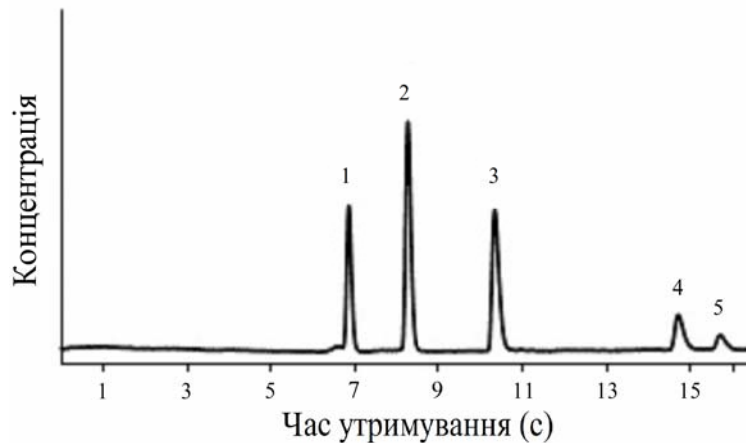


Рис. 2.1. Вихідна хроматограма при розділенні суміші ароматичних і неароматичних вуглеводнів:

1– циклогексан, 2– *o*-ксилол, 3 – метилнафтаген,
4– метилантрацен, 5 – фенантрен.

2.2. Обладнання газохроматографічної системи і призначення окремих складових ГХ систем

Більшість газохроматографічних установок містять елементи, що схематично представлені на рис. 2.2.

2.2.1. Газ-носіє

Основна функція газу-носія – перенесення речовин через колонку. Для цього підходить будь-який газ, але можливість їх використання на практиці обмежується рядом умов:

1. Газ-носіє повинен бути інертним, тобто не повинен взаємодіяти з компонентами проби і з матеріалами хроматографічної системи.

2. Вибираючи газ-носії, слід враховувати доступність, вартість, чистоту газу і правила техніки безпеки. При роботі з аргонним детектором слід висушувати газ перед використанням. При роботі з вибухонебезпечним воднем слід ретельно дотримуватись правил техніки безпеки.

3. Остаточний вибір газу-носія обумовлений типом детектора (табл. 2.1).

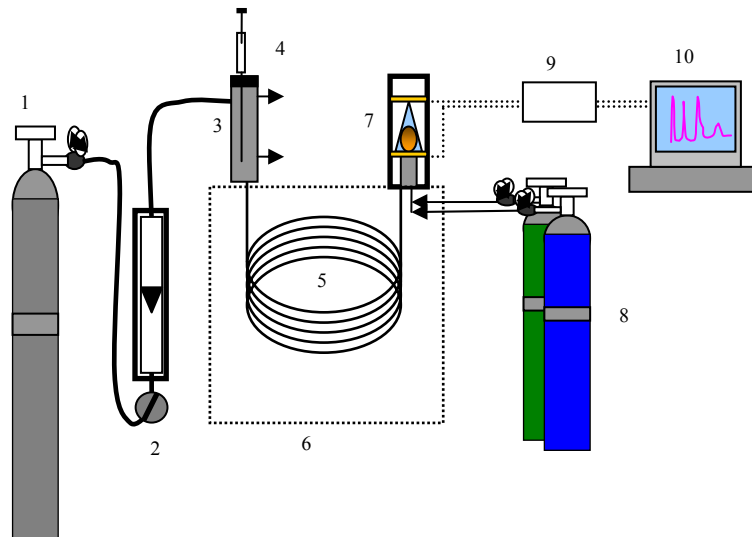


Рис. 2.2. Схема газового хроматографа:

1 – балон з газом-носієм і газовий редуктор для регулювання;
2 – система контролю загальної витрати газу (з вентилем і ротаметром); 3 – інжекторний блок;
4 – мікрошприц з пробєю; 5 – колонка, що розділяє;
6 – колоночний термостат з функцією програмування температури; 7 – детектор (показаний полуменево-іонізаційний детектор); 8 – гази для створення полум'я; 9 – аналого-цифровий перетворювач (АЦП); 10 – комп'ютерна система реєстрації і обробки даних.

Таблиця 2.1

Газохроматографічні детектори

Детектор	Газ-носії
Катарометр	He, H ₂ , N ₂
Детектор по іонізації в полум'ї	He, N ₂
Лужний полуменово-іонізаційний (термоіонний) детектор	He, N ₂
Детектор електронного захоплення	N ₂ , Ar + 10% CH ₄
Аргоновий іонізаційний детектор	Ar
Гелієвий детектор	He

2.2.2. Введення проби

Проба, призначена для аналізу, вводиться в хроматографічну систему через випарювач. Це може бути камера, яка розташована ізольовано від колонки, або ж випарювачем слугує початок самої колонки. При механічному введенні проби використовують шприц з тонкою голкою або дозуючу петлю. Рідини вводять за допомогою шприца (рис. 2.3) через самоущільнюючу прокладку, а гази – за допомогою газового шприца або петлі. Дозуюча петля – це пристрій, через який проходить або проба або газ-носії. Петлю продувають, щоб витіснити повітря, попередню пробу чи газ-носії, а потім перекривають для ізолювання проби. Коли вентиль відкривають, газ-носії подає пробу у колонку.



Рис. 2.3. Мікрошприц.

2.2.3. Хроматографічна колонка. Тверді наповнювачі хроматографічних колонок у газотвердофазній і газорідній хроматографії. Вибір температури хроматографічної колонки

Для розділення газоподібних речовин, як правило, використовують колонку діаметром біля 0,6 см і довжиною від 60 см і більше. Чим менше діаметр колонки, тим вище її ефективність. Трубку для колонки виготовляють із нержавіючої сталі, скла або плавленого кварцу і заповнюють сорбентом (нерухомою фазою). В наш час плавлений кварц набуває все більшого застосування для виготовлення колонок.

Колонки можуть бути *набивними (насадочними)* або *капілярними* (рис. 2.4).



Рис. 2.4. Колонки в газо-адсорбційній хроматографії.

У газо-твердофазній (газо-адсорбційній) хроматографії як нерухому фазу для набивних колонок застосовують неорганічні сорбенти, такі як алюмосилікати лужних металів (молекулярні сита), оксид алюмінію, активоване вугілля, макропористі силікагелі (силохром, порасил, сферосил), а також пористі аморфні полімери, такі як сополімери стирена і дивінілбензена (порапак, хромосорб В).

Відомо шість різновидів порапаків: N, P, Q, R, S і T. Тип Q є найбільш універсальним полімерним сорбентом, він неполярний на відміну від порпака P. Інші типи цього сорбента характеризуються середньою полярністю. На колонках з порпаком не відбувається адсорбція полярних сполук, тому такі колонки застосовують для швидкого відокремлення сильнополярних сполук. Порпаки особливо цінуються за свою властивість швидко відокремлювати пари води від полярних і неполярних органічних сполук. На порпаках розділяють гідриди металів (Ge, As, Sn, Sb).

Найбільш широко метод газо-адсорбційної хроматографії застосовують під час аналізу сумішей газів, низькокиплячих вуглеводнів, що не містять активних функціональних груп. Для розділення O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ з успіхом застосовують глинисті матеріали. На молекулярних ситах (високопористих природних алюмосилікатах і синтетичних кристалічних матеріалах), пори яких мають приблизно однакові розміри (0,4–1,5 нм), можна розділити ізотопи водню. Питомі поверхні сорбентів для газо-адсорбційної хроматографії значно більші, ніж в газо-рідинній хроматографії (табл. 2.2).

Адсорбенти для газо-адсорбційної хроматографії перед використанням зазвичай активують при 500 °C на протязі 4–8 годин.

Для попереднього нагріву колонку поміщають у термостат. Короткі набивні колонки встановлюються всередині термостату випрямленими або в U-подібній формі. Для того, щоб помістити в термостат довгу колонку,

її скручують у спіраль або згинають у вигляді кількох U-подібних ділянок.

Таблиця 2.2

Тверді наповнювачі хроматографічних колонок

Наповнювач	Торгова марка	Максимальна робоча температура, °С	Питома площа поверхні, м ² /г	Застосування
Силікагель	PORASIL	400	1,5–500	Усі хроматографічні задачі
Активоване вугілля		400	1300	Неорганічні гази
Сополімери полістирена	CHROMO-SORB B PORAPAK P, Q, T	275 250	50–800 100–600	Низькомолекулярні, полярні речовини
Діатоміт	CHROMO-SORB A GASCHROM	400	0,5–4	Носій для ГЖХ
Тефлон	CHROMO-SORB T	250	7–8	Сильно полярні речовини

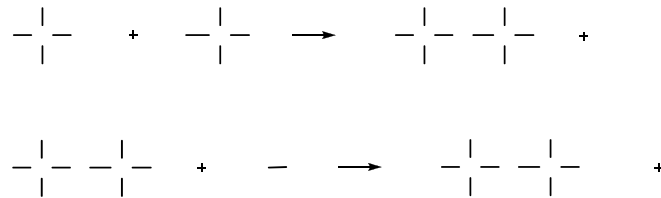
Оптимальна робоча температура колонки визначається природою зразка. Зазвичай колонку використовують за самої високої температури, при якій можна досягти необхідного ступеня розділення. При аналізі складних зразків доцільно застосовувати *програмування температури*, збільшуючи її безперервно за *лінійним законом* або підвищуючи її *ступінчасто*. Програмування температури дозволило розширити можливості багатьох хроматографічних методик. При цьому низькокиплячі сполуки розділяються за відносно низької температури, а висококиплячі сполуки – за відносно високої температури.

Капілярною колонкою в газо-адсорбційній хроматографії може бути порожнистий капіляр з *активованою внутрішньою стінкою*, але частіше на *внутрішню стінку капіляра наносять тонкий шар адсорбента близько 10 мкм (тонкошаровий капіляр)* (рис. 2. 4).

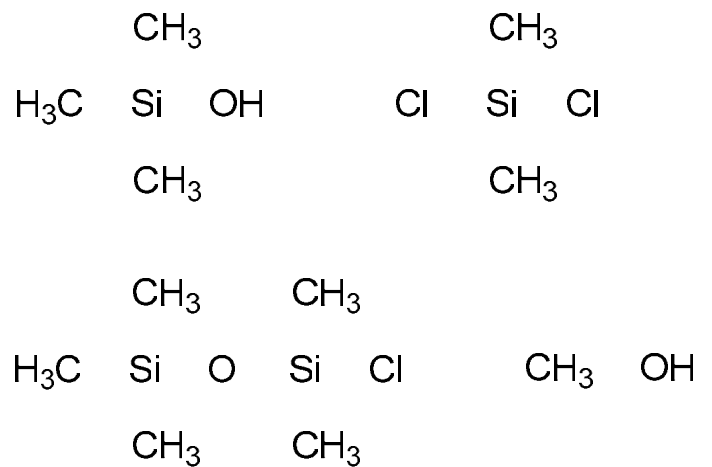
Застосування газо-адсорбційної хроматографії обмежене невеликим вибором сорбентів і необхідністю постійно замінювати або дегазувати адсорбційну колонку. Тому для розділення газоподібних і летких компонентів надають перевагу використанню газо-рідинної хроматографії.

У газо-рідинній хроматографії використовуються прилади такого ж типу, як в газо-адсорбційній хроматографії. Установки відрізняються тільки твердими носіями. В газо-рідинній хроматографії на твердому носії необхідно закріпити нерухому рідку фазу. Матеріал носія повинен бути інертним по відношенню до рухомої фази, але він повинен абсорбувати і утримувати нерухому рідку

фазу. Ідеальний матеріал носія нерухомої фази складається з маленьких гомогенних сферичних часточок розміром 150–200 мкм, які хімічно інертні, термічно і механічно стійкі і мають питому поверхню 0,5–20 м²/г. Більшість твердих носіїв для ГРХ готують з *діатомової землі*, що складається із скелетів викопних діатомових (кремнієвих) водоростей, побудованих з аморфного гідратованого силікагеля з домішками оксидів металів. (Цей матеріал відомий також під назвою *кизельгур*.) Діатомітові носії можна застосовувати безпосередньо або після попередньої обробки диметилдихлорсиланом (для блокування поверхневих гідроксильних груп) з наступним промиванням метанолом:



Така обробка інактивує поверхню (зменшує адсорбційну активність твердого носія). Для видалення оксидів металів діатомові землі можна обробити кислотою. Як носій застосовують також гранульований фторопласт, порошок або кульки з скла, кристалічний натрій хлорид, металеві спіралі, носії на основі силікагелю.



2.2.4. Стаціонарні рідкі фази в газо-рідинній хроматографії

Вибір нерухокої рідкої фази (НРФ) є самим складним завданням при підборі умов розділення в ГРХ. НРФ повинна бути нелеткою, щоб не відбувалася десорбція її з колонки, і термічно та хімічно стійкою. Температура кипіння НРФ повинна бути приблизно на 100 °С вище температури колонки. НРФ повинна забезпечувати різні коефіцієнти розподілу для компонентів, що розділяються, тобто володіти певною *селективністю*. Однак коефіцієнти розподілу не повинні бути занадто великими і занадто малими, інакше утримування компонентів буде занадто сильним або настільки слабим, що відбувається швидке елюювання.

За хімічним складом нерухомі фази поділяють на наступні класи:

вуглеводні (сквалан, парафінове масло, апіезонові мастила, алкілнафталени, поліфеніловий ефір);

силоксани (метилсилоксан, метилфенілсилоксан, нітрилсилоксан, поліефірсилікони);

етери і естери, полігліколи;

фталати і фосфати.

За полярністю рідкі фази розділяють на три типи: неполярні (насичені вуглеводні, силоксани та ін.), які підходять для розділення насичених або галогенованих вуглеводнів; помірно полярні фази (естери, нітрили та ін.) і полярні фази (поліетиленгліколи, гідроксиламіни та ін.). Типові полярні рідкі фази містять функціональні групи $-\text{CN}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$ або поліефірні групи. Вони володіють селективністю по відношенню до спиртів,

органічних кислот і амінів. У табл. 2.3. вказані температурні діапазони і полярності рідких фаз, що використовуються в ГРХ. Структурні формули деяких з них представлені на рис. 2.5.

Застосування як рідкої фази кремнійорганічних полімерів пов'язано в значній мірі з їх стійкістю до високих температур.

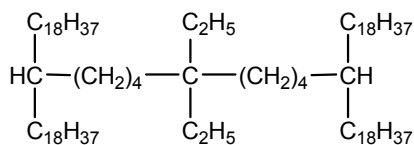
Таблиця 2.3

Нерухомі рідкі фази в газо-рідинній хроматографії

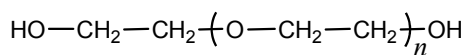
Сполуки, що розділяються	Рідка фаза	Температура, °С	Полярність
Вуглеводні	Сквалан Аполан-87	20–150 50–300	Неполярна Неполярна
Полігліколи	Поліетилен-гліколь (Карбовакс)	50–225	Полярна
Естери	Етиленгліколь сукцинат Діізодецил-адипат	100–200 20–125	Сильно-полярна Середньо-полярна
Сполуки, що містять Нітроген	1,2,3-Трис-(2-ціаноексі)пропан	110–200	Полярна
Силікони	Метилсилоксани (OV-1, SE-30) Фенілсилоксани (OV-22) Нітрилсилоксани (OE-4178)	20–300	Неполярна Середньо-полярна Сильно-полярна



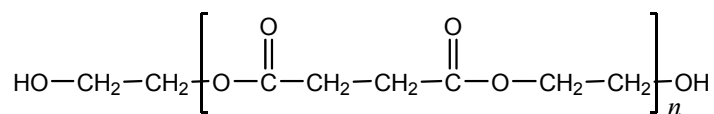
Сквалан



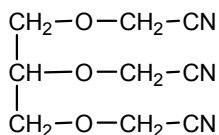
Аполан-87



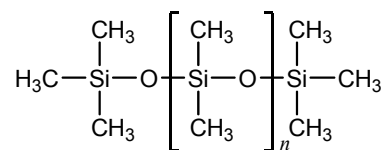
Поліетиленгліколь



Поліетиленглікольсукцинат



1,2,3-трис-(2-ціаноетокси)пропан



Полідиметилсилоксан

Рис. 2.5. Структурні формули деяких рідких фаз.

Існує багато різних можливих механізмів взаємодії компонентів суміші, що розділяються, з нерухомою рідкою фазою: *утворення водневих зв'язків, взаємодія за донорно-акцепторним типом, утворення комплексів з переносом заряду, наприклад, між ароматичним вуглеводнем і іоном металу* тощо. Однозначно обґрунтованих теоретично способів вибору рідкої фази не існує у зв'язку зі складністю процесів, що протікають, і недостатньо розробленою теорією розчинів. Під час вибору рідкої фази виявилося корисним правило: «подібне розчиняється у подібному». У зв'язку з цим правилом для розділення сумішей двох речовин вибирають рідку фазу, близьку за хімічною природою до одного з компонентів. Кращий підхід до вибору нерухомої рідкої фази – ретельний аналіз опублікованих експериментальних даних по розділенню тих же самих або подібних сполук.

Нерухоому рідку фазу наносять на носій для *набивних* колонок наступним чином. Рідку фазу розчиняють у відповідному об'ємі леткого розчинника, наприклад етеру, потім змішують розчин і тверду речовину при легкому перемішуванні, щоб не дробити часточки сорбента, і випарюють розчинник нагріванням суміші. Після цього заповнюють колонку, стараючись уникнути утворення порожнин.

2.2.5. Капілярні колонки в газо-рідинній хроматографії

Ефективність розділення сумішей суттєво підвищується у *капілярній хроматографії*. Капілярні колонки в *газо-рідинній хроматографії* бувають двох типів:

1. Капілярні колонки, що не містять носія. У цьому випадку *нерухома рідка фаза розподілена на стінках капіляра*. Це можна виконати пропускаючи через колонку-капіляр концентрований розчин рідкої фази або випарюючи розчинник із колонки, що повністю заповнена сильно розведеним розчином. Товщина плівки складає 0,01–1 мкм.

2. Капілярні колонки з пористим шаром носія, просоченого рідкою фазою (товщина шару 1–5 мкм).

Капілярні колонки можуть бути довжиною 10–100 м і внутрішнім діаметром 0,25–0,35 мм і менше.

Приготування капілярних колонок в лабораторії пов'язано з великими труднощами, тому їх доцільно купувати в готовому вигляді. Проба для аналізу в капілярних колонках зменшується в 1000 разів і більше, порівняно з набивними колонками; значно скорочується витрата газу-носія і тривалість аналізу.

2.2.6. Застосування газо-рідинної хроматографії

Метод газо-рідинної хроматографії знайшов широке застосування:

- 1) для аналізу нафти і продуктів переробки нафти;
- 2) для аналізу розчинників для лаків (сумішей вуглеводнів, спиртів, кетонів і інших кисневмісних сполук) і летких компонентів фарб;
- 3) в біохімічному і клінічному аналізі, в тому числі для аналізу жирних кислот і стероїдів;
- 4) для вивчення складу природних продуктів;
- 5) для виділення і ідентифікації слідових кількостей різних компонентів у харчових продуктах, в тому числі компонентів, які надають продуктам смак, колір і запах;

6) для визначення ароматизаторів в косметичних продуктах і вивчення природи інших компонентів в цих продуктах;

7) для аналізу гербіцидів, пестицидів, добрив;

8) для аналізу різних промислових продуктів, наприклад, пластмас, продуктів переробки кам'яного вугілля, алкогольних напоїв, мила і синтетичних миючих засобів;

9) для визначення термодинамічних характеристик реакцій в системі газ – рідина, наприклад, коефіцієнтів активності;

10) для розділення неорганічних речовин. При аналізі нелетких неорганічних речовин їх переводять у леткі сполуки; як нерухому фазу застосовують розплавлені суміші солей, наприклад, евтектичну суміш, яка складається з NaNO_3 , KNO_3 і LiNO_3 .

2.2.7. Детектори

Для визначення складу газів, що виходять із колонки, застосовують детектори. Є різні типи детекторів. Диференціальні детектори вимірюють концентрацію компонента на виході з колонки в даний момент часу. При виході чистого газу-носія такий детектор дає нульовий сигнал. Інтегральні детектори реєструють загальну кількість компонента, що елюється за деякий проміжок часу. В більшості хроматографічних приладів використовують диференціальні детектори. Детектор є перетворювачем „хімічного сигналу” компонента проби в електричний – струм або напругу. Далі відбувається посилення або перетворення сигналу в аналогову напругу з

наступним перетворенням його у цифрову форму. Реєструючий пристрій диференціального детектора виписує серію піків (рис. 2.1), що мають, в ідеальному випадку, форму кривої Гаусса, причому кожний пік відповідає появі в детекторі певного компонента.

Найбільш важливі характеристики детекторів, які визначають їх вибір: чутливість, точність, число порядків лінійного діапазону градувального графіка. Основні характеристики детекторів, що застосовуються в газовій хроматографії, наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4
Характеристики газохроматографічних детекторів

Детектор	Аналізовані газ	Нижня межа детектування	Число порядків лінійного діапазону
Катарометр	Будь-які газ	10 нг	4
Детектор по іонізації в полум'ї (ПІД)	Органічні газ	100 пг	6–7
Термоіонний детектор (ТІД)	Гази, що містять Нітроген і Фосфор	1–10 пг	3–4
Детектор електронного захоплення (ЕЗД)	Гази, що містять Галоген, Сульфур і Нітроген	1,0–0,001 пг	2–3
Фотоіонізаційний детектор (ФІД)	Органічні газ	20 пг	7
Мас-спектрометричний детектор (МСД)	Сполуки різної природи	1 пг	5

Детектуюча система газового хроматографа може мати одночасно кілька детекторів: один універсальний і ряд селективних детекторів. В різних типах детекторів застосовуються різні принципи. Найбільш універсальними детекторами в газовій хроматографії є детектор по теплопровідності (*катарометр*) і *іонізаційні детектори*.

Принцип роботи іонізаційних детекторів заснований на зміні іонного струму, викликаного введенням в детектор аналізованої речовини. Іонний струм виникає під дією джерела іонізації і електричного поля між електродами детектора. В якості джерела іонізації використовують:

- полум'я (полуменево-іонізаційний детектор);
- електронну і іонну емісію (термоіонний детектор);
- радіоактивні ізотопи (детектор електронного захоплення);
- фотоіонізацію (фотоіонізаційний детектор).

Катарометр (детектор по теплопровідності). У цьому детекторі теплопровідність газу-носія – гелію або водню – знижується у присутності розчиненої речовини. Теплопровідність гелію і водню приблизно у 6–10 разів вище, ніж органічних сполук. Інші гази-носії не можуть бути використані у цьому детекторі, оскільки їх теплопровідність надто мало відрізняється від теплопровідності речовин, що детектуються.

В схему детектора (рис. 2.6) входять два дротяних опори з платини або вольфраму, що утворюють плечі містка Уїтстона. Одне плече контактує з чистим газом-носієм (опір порівняння), друге плече – з газом-носієм, що містить розділені компоненти.

Обидві металічні дротинки знаходяться у нагрітому стані, для чого через них пропускається постійний електричний струм. Два інших плеча містка Уїтстона являють собою змінні опори R_3 і R_4 (рис. 2.6). Якщо обидві дротинки омиваються чистим газом-носієм (опір їх однаковий), то місток знаходиться у рівновазі. Будь-яка сполука, що попадає в детектор, викликає зменшення теплопровідності газу. При цьому кількість теплоти, яка відводиться від нагрітої дротинки, зменшується і збільшується температура дротинки з наступним збільшенням її опору. При цьому відбувається розбалансування містка і виникає електричний сигнал.

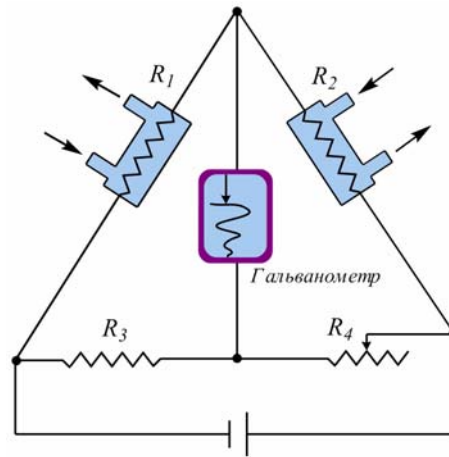


Рис. 2.6. Схема детектора по теплопровідності (катарометра).

Чутливість детектора складає приблизно 10^{-12} г/с, тобто витраті речовини в г за 1 с (масовій швидкості), а не кількості визначуваної речовини. На чутливість катарометра сильно впливає теплопровідність газу-носія, тому необхідно використовувати гази-носії з максимально

можливою теплопровідністю (водень або гелій). Краще використовувати гелій з огляду на техніку безпеки.

Слідові кількості компонента газової проби можна визначити, використовуючи другий компонент суміші як газ-носіє. Наприклад, визначення слідових кількостей криптону в азоті або в повітрі є дуже важкою задачею, тому що криптон «ховається» в розмитому задньому фронті піку азоту. Якщо ж таку пробу аналізувати, використовуючи в якості газу-носія азот, то азот у пробі стає «невидимим» для катарометра і можна виявити навіть невеликі кількості криптону.

Полуменево-іонізаційний детектор. Полуменево-іонізаційний детектор був запропонований у 1958 р. Мак-Уіл'ямом і Д'юаром.

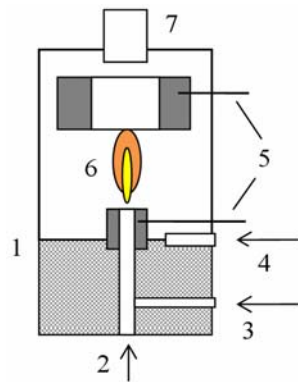


Рис. 2.7. Схема полуменево-іонізаційного детектора: корпус (1), вхід рухомої фази після колонки (2), подача водню (3), подача кисню (4), електроди (5), полум'я (6), вихід газів (7).

Принцип дії полуменево-іонізаційного детектора полягає в тому, що більшість органічних речовин у процесі горіння в повітряно-водневому полум'ї утворюють

заряджені частинки. (Зазвичай газ, що потрапляє в детектор, має наступний склад: 1 частина газу-носія, 1 частина водню і 10 частин повітря.) Механізм іонізації сполук у полум'ї неоднозначний.

Іони, що утворюються під час згоряння органічної речовини, рухаються до циліндричного платинового електроду (катода), що розташований навколо пальника (рис. 2.7). Концентрацію іонів визначають вимірюванням електричної провідності полум'я між катодом і анодом. Концентрація іонів прямо пропорційна числу атомів Карбону, що надходять в полум'я. Чисто водневе полум'я має дуже низьку електричну провідність.

Полуменево-іонізаційний детектор набагато чутливіший, ніж детектор по теплопровідності, дозволяє виявляти до 10^{-10} г Карбону/с (швидкість потоку атомів Карбону). Цей детектор чутливий тільки до сполук, які іонізуються у полум'ї, тобто до карбонвмісних сполук з С–С і С–Н зв'язками. Детектор не чутливий до неорганічних газів, таких як O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , H_2S , NH_3 , CS_2 .

Лужний полуменево-іонізаційний (термоіонний) детектор. Термоіонний детектор за конструкцією подібний до полуменево-іонізаційного детектора, тільки елюат із колонки не змішується з воднем, а згоряє у повітрі. На зрізі сопла пальника розміщені кристали солей лужних металів – $CsBr$ або Rb_2SO_4 , які збагачують полум'я іонами Cs^+ або Rb^+ . Термоіонний детектор застосовується як специфічний детектор для сполук, що містять Фосфор і Нітроген. Його чутливість до цих елементів у 10000 разів вище, ніж до Карбону.

Детектор електронного захоплення. У детекторі електронного захоплення для створення постійного струму під дією радіоактивного джерела іонізується газ-носіє (як правило, азот), що пройшов через хроматографічну колонку. Для іонізації використовують TiH_2 , який містить деяку кількість тритію 3H , або нікелева фольга, яка містить ^{63}Ni . Обидва ізотопи – β -випромінювачі, хоча можуть бути використані і α -випромінювачі. Ступінь іонізації сильно залежить від концентрації вільних електронів. Присутність в елюаті сполуки, яка здатна захоплювати електрони, приводить до зменшення іонного струму пропорційно до концентрації цієї сполуки.

Детектор електронного захоплення чутливий до сполук, що містять галогени, Фосфор, Сульфур, Нітроген, а також до поліядерних ароматичних сполук, нітросполук і деяких кетонів, дозволяє виявляти до 10^{-12} – 10^{-15} г речовини. Цей детектор зручний для аналізу низьких концентрацій пестицидів, оскільки вони містять Фосфор або Хлор. Детектор електронного захоплення малочутливий до етерів і вуглеводнів.

Аргонний іонізаційний детектор. У цьому випадку газом-носієм є аргон, який до введення в колонку збуджують шляхом опромінення β -променями. Аргон має дуже високу енергію збудження (11,7 еВ), яка вище потенціалу іонізації більшості газів. Зіткнення збуджених атомів аргону з молекулами визначуваної речовини супроводжується передачею енергії і іонізацією молекул, якщо їх потенціал іонізації не більше 11,7 еВ; атоми аргону при цьому не іонізуються. Іонізація молекул визначуваних речовин приводить до виникнення струму, який подають на

підсилювач. Чутливість детектора складає приблизно 10^{-14} г/с. Детектор мало чутливий або не чутливий взагалі до води, постійних газів (O_2 , N_2 , H_2), CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 і фторвуглеводнів, але має майже однакову чутливість до усіх інших сполук. Детектор перестає функціонувати при концентраціях визначуваних речовин в аргоні, рівних або перевищуючих 0,1%.

Гелієвий іонізаційний детектор. У цьому випадку роль газу-носія виконує гелій, атоми якого до введення в колонку збуджують опроміненням β -променями тритієвого джерела. Енергія збудження атома очищеного гелію складає 19,8 еВ. Збуджений гелій може іонізувати будь-яку речовину, тому його застосовують як газ-носії для ідентифікації тих газів, які не дають сигналу при проходженні через аргонний детектор. Чутливість детектора досягає приблизно 10^{-14} г/с.

Принцип дії *фотоіонізаційного детектора* полягає в іонізації молекул, що елюються з хроматографічної колонки під дією вакуумного УФ-випромінення.

Найбільш інформативним і чутливим детектором, що використовується в газовій хроматографії, є мас-спектрометричний детектор (МСД). Принцип дії детектора заснований на тому, що при іонізації молекули в вакуумі утворюється група характеристичних іонів (однократно іонізованих молекул або їх фрагментів). Детектор реєструє число утворених іонів, пропорційне кількості речовини, що надходить. Одночасно з записом хроматограми (залежності повного іонного струму від часу) в будь-якій її точці, як правило, на вершині хроматографічного піку, може бути

зарєстрований масc-спектр (залежність інтенсивності іонного струму від відношення маси іону до його заряду).

2.3. Обробка газохроматографічного сигналу

Проходження в детекторі газу-носія без проби, що аналізується, викликає на хроматограмі фоновий сигнал детектора, зміна якого у часі називається нульовою або фоновою лінією (рис. 2.8). Якщо точка A' на рис. 2.8 відповідає введенню проби, що аналізують, точка A – появи на виході якогось компонента, що не сорбується, а точка B – появи аналізованої речовини, то лінію $A'AB$ і її уявне продовження BF називають нульовою лінією.

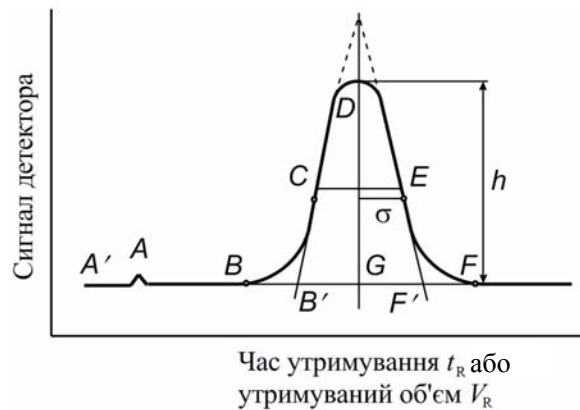


Рис. 2.8. Хроматографічний пік.

Нульова лінія завжди має коливання (рис. 2.9), які можна розподілити на шум (флуктуаційні коливання) і дрейф (зміщення нульової лінії вгору від осі часу).

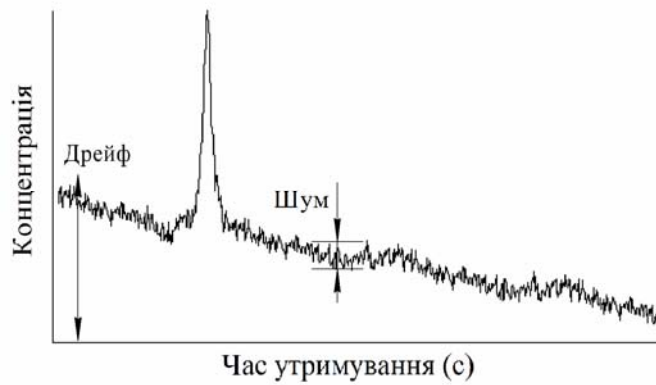


Рис. 2.9. Вихідна хроматограма.

При проходженні через детектор *разом з газом-носієм компонента, що аналізується*, відбувається відхилення рівня сигналу детектора від нульової лінії. Це відхилення відображується на хроматограмі у вигляді симетричного піку (крива BDF, рис. 2.8). Хроматографічні піки також називають хроматографічними смугами або зонами.

Хроматографічний пік має наступні характеристики:

час утримування піку t_R – час від моменту введення проби до моменту елюювання максимуму піку;

основа піку – уявне продовження нульової (фонові) лінії під піком (фонові лінія між краями піку на диференціальній хроматограмі) (лінія BF на рис. 2.8).

площа піку – площа, що знаходиться між максимумом піку і його основою;

висота піку – відстань між максимумом піку і основою піку (відстань DG на рис. 2.8);

ширина піку на половині висоти $b_{1/2}$ (напівширина піку) – відрізок прямої, яка паралельна основі піку і

проходить на половині його висоти між точками перетину прямої з обома гілками піку (відстань CE на рис. 2.8), вимірюється в секундах.

Ширина піку біля основи w – відстань між точками перетину нульової лінії з дотичними до хроматографічної кривої в точках перегину (відстань $B'F'$ на рис. 2.8) вимірюється в секундах.

Час утримування – якісна характеристика компонента, що аналізується, використовується для віднесення піку до якого-небудь компонента (речовини). *Загальний час утримування t_R* – загальний час перебування речовини у хроматографічній колонці. *Загальний час утримування* складається з двох складових – часу перебування речовини в рухомій і нерухомій фазах.

Щоб врахувати вплив тиску і температури, замість часу утримування часто застосовують об'єм утримування. *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 і *мертвий об'єм V_m* – об'єм рухомої фази, що пройшов через колонку між точкою введення і точкою детектування (виходу газу-носія) (рис. 2.10).

Мертвий об'єм включає об'єм колонки, який не зайнятий сорбентом, об'єм комунікацій від пристрою введення проби до колонки і від колонки до детектору. Загальний об'єм утримування V_R и мертвий об'єм V_m отримують множенням відповідного часу утримування на *об'ємну швидкість потоку рухомої фази F_c (см^3 за хв)*:

$$V_R = F_c \cdot t_R;$$

$$V_m = F_c \cdot t_m.$$

Різниця $V_R - V_m$ називається *виправленим або зведеним утримуваним об'ємом* і позначається V_R' (рис. 2.10).

$$V_R' = V_R - V_m.$$

Відповідно, *виправлений (зведений) час утримування* t_R' – це загальний час утримування мінус мертвий час (рис. 2.10):

$$t_R' = t_R - t_m.$$

Мертвий час дорівнює часу проходження через колонку компонента, що не сорбується (газу-носія).

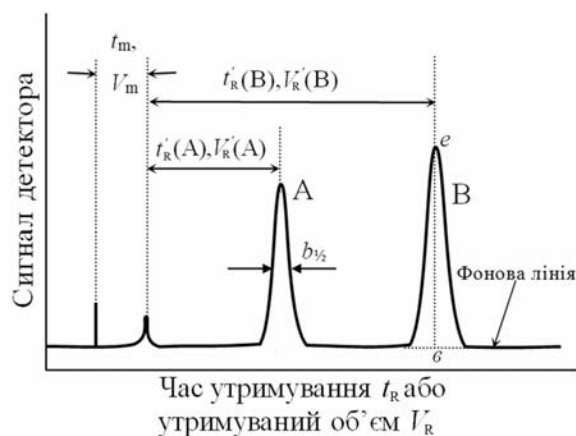


Рис. 2.10. Хроматограма бінарної суміші компонентів А і В.

Будь-який процес розподілу речовини між двома фазами характеризується *коефіцієнтом розподілу* D_c . У даному випадку D_c – відношення аналітичних (загальних) концентрацій компоненту в нерухомій і рухомій фазах.

$$D_c = \frac{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{нерухомої фази}}{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{рухомої фази}}.$$

Виправлений утримуваний об'єм V_R' пов'язаний з коефіцієнтом розподілу D_c простим співвідношенням:

$$V_R' = D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}$$

Цей вираз – основне рівняння хроматографії, яке показує, що виправлений об'єм V_R' пропорційний коефіцієнту розподілу і об'єму нерухомої фази.

Добуток

$$\frac{D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}}{V_m}$$

називають коефіцієнтом (фактором) ємності k' . Із експериментальних даних його розраховують за формулою:

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V_R'}{V_m} \quad \text{або} \quad k' = \frac{t_R'}{t_m}$$

Фактор ємності k' показує, наскільки сильно затримується нерухомою фазою речовина, що хроматографується. При малому значенні k' компонент слабо утримується колонкою, при великому k' збільшується час хроматографування. Оптимальне значення $k' = 1,5-4$. Величину k' можна змінювати, змінюючи коефіцієнт розподілу D_c , об'єм нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази}}$ і мертвий об'єм V_m .

Площа і висота піку – кількісні характеристики, що використовуються для розрахунку кількості компонента у пробі.

Ширина піку на половині висоти піку (напівширина піку) – характеристика, що використовується для оцінки симетрії піку. Напівширина піку для розподілу Гаусса дорівнює $2,35\sigma$.

В хроматографічному аналізі слід намагатися отримати хроматограми з гауссовими піками. Асиметричність хроматографічної смуги свідчить про нелінійну ізотерму адсорбції, що може призвести до менш точних результатів кількісного аналізу. Для визначення приналежності форми хроматографічного піку до кривої Гаусса можна використовувати відношення ширини піка біля основи w до ширини піка на половині висоти $b_{1/2}$. Для істинно гауссових піків повинна справджуватися рівність:

$$w = 1,700b_{1/2}.$$

У першому наближенні можна вважати пік гауссовим, якщо чисельне значення цього відношення знаходиться у межах 1,67–1,73.

Після отримання хроматограми програмою автоматично проводиться її обробка, яка включає в себе кілька етапів:

фільтрацію шумів – згладжування нульової лінії хроматограми;

розмітку піків – визначення базової лінії під піками, знаходження початку, вершини і закінчення піку і вимірювання його параметрів (час утримування, площа, висота, ширина на половині висоти);

якісний аналіз (ідентифікацію піків) – віднесення піків на хроматограмі до того чи іншого компонента. Якісний аналіз проводять шляхом порівняння характеристик утримування невідомих речовин, що входять до складу суміші, яка аналізується, з характеристиками утримування стандартних речовин.

кількісний аналіз.

2.4. Кількісний аналіз в газовій хроматографії

В основі кількісного хроматографічного аналізу лежить залежність площі (або висоти) хроматографічного піку від вмісту визначуваного компонента. Площі хроматографічних піків S вимірюються автоматично за допомогою електронних інтеграторів, що входять до складу сучасних хроматографів. Поряд з цим застосовують і інші способи:

а) графічно знаходять висоту піку h і ширину піку на половині висоти $b_{1/2}$. Для гауссового піку

$$S = 1,065 b_{1/2} h.$$

б) будують трикутник, проводячи дотичні до обох сторін піку і сполучають їх третьою лінією, яка паралельна нульовій лінії. Площа отриманого трикутника ($1/2wh'$) складає 96% від площі піку. Таким чином, площу піка розраховують за формулою:

$$S = 0,516w \cdot h',$$

де h' – висота трикутника;

в) вирізають піки і зважують їх на аналітичних терезах.

Цей спосіб рекомендують застосовувати для несиметричних піків.

Основними методами у кількісному хроматографічному аналізі є:

метод нормування;

метод нормування з використанням поправочних коефіцієнтів;

метод зовнішнього стандарту (метод абсолютного градування);

метод внутрішнього стандарту.

В методі нормування суму усіх площ (або суму висот) піків приймають за 100%. Тоді відношення площі (або висоти) окремого піку до суми площ (або висот) усіх піків, помножене на 100, буде характеризувати масову частку (%) компонента в суміші. Такий метод можна застосовувати лише тоді, коли детектор однаково чутливий до кожного з компонентів суміші, тобто компоненти суміші, узяті в однакових кількостях, дають однакові площі піків.

Приклад 2.1. Розрахувати масову частку ацетону і етанолу у пробі, якщо висота і напівширина піків цих компонентів на отриманій хроматограмі дорівнюють відповідно 60 мм і 2 мм, 90 мм і 3 мм. Форма піків близька до кривої нормального розподілу. Чутливість детектора хроматографа до ацетону і етанолу практично однакова.

Розв'язання:

1. При близькості форми піків до кривої нормального розподілу їх площу можна визначити за формулою:

$$S = 1,065 b_{1/2} h.$$

$$\text{Звідси } S_{\text{ац.}} = 127,80 \text{ мм}^2; S_{\text{ет.}} = 287,55 \text{ мм}^2.$$

2. Враховуючи, що чутливість детектора хроматографа до ацетону і етанолу практично однакова, а також і те, що суміш, яка аналізується, складається тільки з вказаних сполук, для розрахунку масової частки компонентів можна скористатися методом нормування без врахування поправочних коефіцієнтів:

$$w(\%)(\text{ацетону}) = S_{\text{ац.}} \cdot 100 / (S_{\text{ац.}} + S_{\text{ет.}}) = 30,77.$$

$$w(\%)(\text{етанолу}) = S_{\text{ет.}} \cdot 100 / (S_{\text{ац.}} + S_{\text{ет.}}) = 69,23.$$

При правильному розрахунку сумарний вміст визначуваних компонентів у газовій суміші складає 100%.

Відповідь: 30,77%; 69,23%.

Метод нормування з використанням поправочних коефіцієнтів застосовують тоді, коли чутливість детектора різна по відношенню до кожного компонента проби. У цьому методі за 100% приймається сума параметрів піків (площ або висот) з врахуванням чутливості детектора. Різниця в чутливості детектора враховується за допомогою поправочних коефіцієнтів для кожного компонента f_X, f_Y, f_Z . Формула для розрахунку у цьому випадку записується так:

$$w(\%)(X) = \frac{S_X f_X \cdot 100}{S_X f_X + S_Y f_Y + S_Z f_Z}.$$

Поправочні коефіцієнти визначають з додаткового експерименту і розраховують за формулою:

$$f_X = \frac{S_{ст} c_X f_{ст}}{S_X c_{ст}},$$

яка виводиться з пропорції:

$$\frac{S_X f_X}{S_{ст} f_{ст}} = \frac{c_X}{c_{ст}},$$

де c_X і $c_{ст}$ – концентрації визначуваної і стандартної речовини.

Приклад 2.2. Визначити масову частку (%) метану і етану в газовій суміші, якщо площі хроматографічних піків і поправочні коефіцієнти цих компонентів дорівнюють відповідно 80 мм^2 і $1,23 \text{ мм}^2$, 40 мм^2 і $1,15 \text{ мм}^2$.

Розв'язання:

Масову частку компонента (%) у методі нормування з використанням поправочних коефіцієнтів розраховуємо за формулою:

$$w(\%)(X) = \frac{S_X f_X \cdot 100}{S_X f_X + S_Y f_Y}.$$

Тоді,

$$w(\%)(\text{метану}) = 1,23 \cdot 80 / (1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40) = 68,14.$$

$$w(\%)(\text{етану}) = 1,15 \cdot 40 / (1,15 \cdot 40 + 1,23 \cdot 80) = 31,86.$$

Відповідь: 68,14%; 31,86%.

Метод зовнішнього стандарту (метод абсолютного калібрування) використовують при аналізі окремих речовин або аналізі компонентів простих сумішей, а також при визначенні вмісту мікродомішок. Метод не вимагає розділення всіх компонентів суміші. У цьому методі готують серію стандартних розчинів визначуваного компонента, вводять у хроматограф однакові об'єми їх і визначають площі піків (або висоти). Результати представляють у вигляді градуовального графіка або рівняння, отриманого при обробці градуовального графіка за методом найменших квадратів. Коефіцієнт чутливості детектора до компонента, що аналізується, визначають як тангенс кута нахилу градуовального графіка до осі абсцис. (У тих випадках, коли коефіцієнт чутливості детектора до компонента, що аналізується, наперед відомий, градування хроматографа не проводиться.) Далі визначають ті ж характеристики піків (площу або висоту) у суміші, що аналізується, і за градуовальним графіком (або рівнянням) знаходять концентрацію аналізованої речовини.

Метод внутрішнього стандарту застосовують за відсутності на хроматограмі піків деяких компонентів суміші, що аналізується. Метод заснований на тому, що в дану суміш вводять певну кількість стандартної речовини. Як стандартну речовину вибирають речовину, близьку за фізико-хімічними властивостями до компонентів суміші (час утримування і концентрація його повинні бути

близькими до t_R і концентрацій визначуваних компонентів, пік повинен бути симетричним), але ця речовина повинна бути відсутньою у визначуваній пробі. Після хроматографування вимірюють параметри піків компонента, що аналізується, і стандартної речовини і визначають відношення цих параметрів ($S_X / S_{ст}$ або $h_X / h_{ст}$). Для визначення поправочних коефіцієнтів готують штучні суміші (відомого складу) внутрішнього стандарту з кожним із компонентів проби, хроматографують їх, вимірюють площі піків і знаходять відношення $S_i / S_{ст}$ (або $h_i / h_{ст}$). Після цього будують градувальні залежності $S_i / S_{ст}$ (або $h_i / h_{ст}$) від $c_i / c_{ст}$ для кожного компонента, із яких визначають поправочні коефіцієнти для кожного компонента або розраховують їх із пропорції:

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{f_{ст}}{f_i} \cdot \frac{c_i}{c_{ст}}$$

де c_i і $c_{ст}$ – концентрації визначуваної і стандартної речовини, f_i і $f_{ст}$ – поправочні коефіцієнти визначуваної і стандартної речовини. Масову частку (%) компонента розраховують за формулою:

$$w(\%)(X) = \frac{S_X \cdot f_X \cdot r \cdot 100}{S_{ст} \cdot f_{ст}}, \text{ де } r = \frac{m_{ст}}{m_{проби}}; m - \text{маса, г.}$$

Приклад 2.3. Реакційну масу 12,7500 г після нітрування толуену проаналізували методом газо-рідинної хроматографії з застосуванням етилбензену масою 1,2500 г як внутрішнього стандарту. Визначити масову частку (%) непрореагованого толуену за наступними даними:

Компонент	Толуен	Етилбензен
Площа пику, мм ²	307	352
Поправочний коефіцієнт	1,01	1,02

Розв'язання:

В методі внутрішнього стандарту масову частку компонента $w(\%)(X)$ розраховують за формулою:

$$w(\%)(X) = \frac{S_X \cdot f_X \cdot r \cdot 100}{S_{ст} \cdot f_{ст}},$$

Звідси

$$w(\%)(\text{толуену}) = 307 \cdot 1,01 \cdot 1,2500 \cdot 100 / 352 \cdot 1,02 \cdot 12,7500.$$

$$w(\%)(\text{толуену}) = 8,47.$$

Відповідь: 8,47%.

2.5. Контрольні запитання

1. У чому сутність хроматографічного розділення за методом: а) газо-твердофазної хроматографії (газо-адсорбційної хроматографії); б) газо-рідинної хроматографії?
2. Яке призначення нерухомих фаз в методах газо-адсорбційної і газо-рідинної хроматографії?
3. Яка природа фізико-хімічних процесів, що відбуваються у хроматографічній колонці в газо-твердофазній і газо-рідинній хроматографії?
4. Назвіть основні вузли газового хроматографа.
5. Які гази можуть бути використані як носії в газовій хроматографії?
6. Як відбувається введення проби в газовий хроматограф, якщо аналізована проба газ або рідина?
7. Які області застосування, переваги і недоліки газо-адсорбційної хроматографії?

8. Які області застосування, переваги і недоліки газо-рідинної хроматографії?
9. Які пристрої використовують як дозатори?
10. Які вимоги пред'являються до твердої фази в газо-адсорбційній хроматографії? Які речовини використовуються як тверді наповнювачі?
11. Які вимоги пред'являються до рідкої фази в газо-рідинній хроматографії? Які речовини використовуються як рідкі фази і як тверді носії?
12. Як наносять нерухому рідку фазу на носій для набивних колонок?
13. У чому сутність капілярної газо-рідинної хроматографії?
14. Чому необхідно термостатувати хроматографічні колонки?
15. В яких випадках використовують програмування температури хроматографічної колонки?
16. В групі Б знайдіть характеристику детекторів для газової хроматографії, наведених в групі А?

А

- а) Детектор електронного захоплення.
- б) Катарометр.
- в) Детектор по іонізації в полум'ї.

Б

- 1) У цьому детекторі вимірюється зміна електричного сигналу при зменшенні теплопровідності газу-носія (гелію або водню) у присутності розчиненої речовини?

2) У цьому детекторі вимірюється збільшення іонного струму (струму іонізації), що виникає в результаті утворення в полум'ї заряджених органічних частинок.

3) У цьому детекторі для створення постійного струму під дією радіоактивного джерела іонізується газ-носії (як правило, азот), що пройшов через хроматографічну колонку. Присутність в елюаті сполуки, яка здатна захоплювати електрони, приводить до зменшення іонного струму пропорційно до концентрації цієї сполуки.

17. Який принцип роботи аргонного іонізаційного детектора?

18. Який принцип роботи полуменево-іонізаційного детектора? Чи відрізняється його чутливість від чутливості детектора по теплопровідності?

19. Які комунікації необхідно підвести до хроматографа з детектором іонізації в полум'ї?

20. Чи можливо за допомогою детектора іонізації в полум'ї аналізувати пробу газу на вміст карбон діоксиду, парів води?

21. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в газовій хроматографії: *газ-носії, активна тверда речовина; твердий носій; хроматографічна смуга (зона); нульова або фонові лінія; час утримування; виправлений (зведений) час утримування; основа піку; площа піку; висота піку; ширина піку на половині висоти; ширина піку біля основи; загальний утримуваний об'єм; виправлений або зведений об'єм утримування; мертвий об'єм; об'ємна швидкість потоку рухомої фази; концентраційний коефіцієнт розподілу.*

22. Напишіть вираз для виправленого часу утримування деякого компонента через загальний час утримування і мертвий час.
23. Коефіцієнт розподілу речовини А в даній хроматографічній колонці більше, ніж речовини В. Яка речовина сильніше утримується колонкою? Яка речовина вийде із колонки першою?
24. Як визначити шуми і дрейфи сигналу детектора?
25. На чому заснована ідентифікація невідомих сполук в газовій хроматографії?
26. Які характеристики хроматографічного піку використовують для кількісного аналізу?
27. Які причини розмивання хроматографічних піків?
28. Який принцип вибору довжини хроматографічної колонки?
29. Які методи існують для визначення площі піків?

2.6. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Газова хроматографія ”

1. Розрахувати масову частку (%) ацетону і етанолу в пробі, якщо висота і напівширина піків цих компонентів на отриманій хроматограмі дорівнюють відповідно 60 мм и 2 мм; 90 мм и 3 мм.

Відповідь: 30,77%; 69,23%.

2. Розрахувати масову частку (%) компонентів досліджуваної суміші, якщо висоти і напівщини хроматографічних піків етанолу, пропанолу і бутанолу

дорівнюють відповідно 80 мм і 2 мм; 60 мм і 3 мм, 100 мм і 3 мм.

Відповідь: 25,00%; 28,13%; 46,87%.

3. Визначити масову частку (%) компонентів газової суміші, якщо площі хроматографічних піків пропану, бутану і циклогексану і їх поправочні коефіцієнти дорівнюють відповідно 175 мм² і 0,68; 203 мм² і 0,68; 35 мм² і 0,85.

Відповідь: 41,49%; 48,13%; 10,37%.

4. Визначити масову частку (%) метану і етану в газовій суміші за наступними даними, отриманими під час хроматографічного аналізу.

Компонент	Метан	Етан
Площа піку, мм ²	207	4
Поправочний коефіцієнт	1,23	1,15

Відповідь: 98,23%, 1,77%.

5. При визначенні етилового спирту в 15,2600 г суміші методом газо-рідинної хроматографії як внутрішній стандарт використовували нормальний бутиловий спирт масою 1,0900 г. Визначити масову частку (%) етилового спирту за наступними даними.

Пік етилового спирту		Пік <i>n</i> -бутилового спирту	
Висота	Напівширина	Висота	Напівширина
35 мм	3 мм	52 мм	2 мм

Відповідь: 7,21%.

6. При визначенні бензену у суміші масою 25,1600 г методом газо-рідинної хроматографії як внутрішній стандарт використовували толуен масою 1,2800 г.

Визначити масову частку (%) бензену за наступними даними.

Компонент	Бензен	Толуен
Площа піку, мм ²	80	1094
Поправочний коефіцієнт	0,79	0,82

Відповідь: 3,58%.

7. При газохроматографічному визначенні етанолу методом абсолютної калібровки були отримані наступні дані:

Маса спирту, мг	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Висота піку, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 см³ досліджуваного розчину був отриманий пік висотою 70 мм. Визначити масову частку (%) етилового спирту у досліджуваному розчині, якщо густина розчину складає 0,25 г/см³.

Відповідь: 16,83%.

8. Реакційну масу 10,5000 г після сульфування проаналізували на вміст бензену методом газо-рідинної хроматографії із застосуванням внутрішнього стандарту толуену масою 1,5000 г. Визначити масову частку (%) бензену, що не прореагував, за наступними даними:

Компонент	Бензен	Толуен
Площа піку, мм ²	325	380
Поправочний коефіцієнт	0,80	1,01

Відповідь: 9,68%.

9. Визначити вміст карбон(II) оксиду у пробі, якщо площа піку цієї сполуки, яка виміряна як середнє з десяти визначень, при об'ємі проби 2 см^3 , складає 1224 мм^2 . Для визначення калібровочних коефіцієнтів використали повірочну газову суміш, що містить $10,3 \%$ карбон(II) оксиду. При аналізі $1,0$; $2,0$ і $3,0 \text{ см}^3$ цієї суміші отримані площі піків карбон(II) оксиду 716 , 1438 і 2148 мм^2 відповідно. Об'єми проб виміряні при кімнатній температурі.

Відповідь: $8,79\%$.

2.7. Словник термінів з теми „Газова хроматографія”

1. **Активна тверда речовина** – тверда речовина з сорбційними властивостями.
2. **Висота піку** – відстань між максимумом і основою піку.
3. **Газ-носії** – газ, який застосовується для того, щоб елюювати пробу при протіканні через колонку. Цей термін зазвичай використовують для позначення елюенту в газовій хроматографії.
4. **Газова хроматографія (ГХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ.
5. **Газо-рідинна хроматографія (ГРХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ, а нерухомою фазою є плівка рідини, нанесена на твердий інертний носій.

6. **Газо-твердофазна хроматографія (ГТХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ, а нерухомою фазою є активна тверда речовина.
7. **Детектор** – пристрій, призначений для вимірювання змін складу елюенту, що витікає з колонки.
8. **Детектування** – процес, за допомогою якого виявляють присутність хроматографічно розділених речовин.
9. **Диференційний детектор** – детектор, який вимірює миттєву концентрацію компонента в елюаті, що витікає з колонки. Сигнал диференційного детектора залежить від миттєвої різниці складу елюату і елюенту (газу-носія).
10. **Дозатор зразка** – пристрій для введення зразка в елюент (газ-носії) або безпосередньо в колонку.
11. **Загальний утримуваний об'єм V_R** – об'єм елюенту (газу-носія), що пройшов через колонку від моменту введення проби до появи максимуму піку відповідного компонента. Цей об'єм включає мертвий об'єм.
12. **Загальний час утримування t_R** – час від моменту введення проби до моменту елюювання максимуму піку.
13. **Зведений утримуваний об'єм V'_R** – це загальний утримуваний об'єм мінус мертвий об'єм; $V'_R = V_R - V_m$.
14. **Зведений час утримування t'_R** – це загальний час утримування мінус мертвий час: $t'_R = t_R - t_m$.
15. **Зона** (у хроматографії) – частина хроматографічної колонки або хроматографічного шару, де локалізується один або декілька компонентів зразка

16. **Інтегральний детектор** – детектор, сигнал якого залежить від загальної кількості компонента, що пройшов через нього з початку аналізу.
17. **Капілярна хроматографія** – розділення, яке проводять у спеціальних капілярних колонках (в газорідинній або в газотвердофазній хроматографії). Рідка фаза або активна тверда речовина наносяться на внутрішні стінки капілярів і діють як нерухома фаза.
18. **Коефіцієнт ємності, k'** характеризує здатність нерухомої фази утримувати речовину, що хроматографується.
19. **Колонкова хроматографія** – розділення, яке проводять у спеціальних колонках.
20. **Константа розподілу** – відношення концентрації компонента в одній певній формі в нерухомій фазі до концентрації його в тій же формі в рухомій фазі за умов рівноваги.
21. **Концентраційний коефіцієнт розподілу D_c** – відношення аналітичних (загальних) концентрацій компоненту в нерухомій і рухомій фазах:
22. **Максимум піку** – точка піку, відстань якої від основи піку, виміряна за напрямом, паралельним осі сигналу детектора, максимальна.
23. **Масове відношення розподілу D_m** – відношення кількості компоненту (ммоль) в нерухомій і рухомій фазах.
24. **Матеріал для набивання колонки** – активна тверда речовина або нерухома рідина з твердим носієм, що введені в колонку до початку хроматографічного циклу. Термін

„нерухома фаза” відноситься до умов під час хроматографічного циклу.

25. **Мертвий об'єм V_m** – об'єм газу в колонці між точкою введення і точкою детектування (виходу газу-носія).

26. **Мертвий час t_m** – час між моментом введення проби і моментом детектування (виходу газу-носія).

27. **Модифікована активна тверда речовина** – активна тверда речовина, сорбційні властивості якої були змінені шляхом обробки газом, рідиною або іншою твердою речовиною.

28. **Об'єм шару хроматографічної колонки** – об'єм тієї частини колонки, яка зайнята нерухомою фазою в умовах хроматографування.

29. **Об'ємна швидкість потоку F_c** – швидкість потоку рухомої фази в $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$: $F_c = V_R/t_R$.

30. **Основа піку** – фонові лінії між краями піку на диференціальній хроматограмі.

31. **Пік** (у хроматографії) – частина диференціальної хроматограми із записом сигналу детектора (або концентрації елюату) за час виходу компонента з колонки.

32. **Площа піку** – площа, що знаходиться між максимумом піку і його основою.

33. **Розділення піків R_S** – відстань між двома максимумами піків в одиницях їх середньої ширини.

34. **Розмивання фронту** – асиметрія піку, при якому передній фронт менш крутий, ніж інші, по відношенню до фонові лінії.

35. **Смуга елюювання** – синонім піку.

36. **Твердий носій** – тверда речовина, що утримує нерухому рідку фазу.
37. **Усереднена лінійна швидкість потоку v** – швидкість потоку рухомої фази, см/хв.
38. **Утворення хвоста** – асиметрія піку, при якому передній фронт вище інших по відношенню до фонові лінії.
39. **Фактор розділення α (A/B)** – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу (D_A/D_B) двох компонентів **A** і **B**, виміряних в однакових умовах.
40. **Фонова (базова) лінія** – частина хроматограми, зареєстрована тоді, коли з колонки виходить лише газ-носій.
41. **Хроматограф** – прилад для проведення хроматографічних розділень.
42. **Ширина піку на половині висоти $b_{1/2}$** – відрізок прямої, яка паралельна основі піку і проходить на половині його висоти між точками перетину прямої з обома гілками піку.

РОЗДІЛ 3. ТЕОРІЇ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО РОЗДІЛЕННЯ

Ключові слова:

Український варіант	Російський варіант	Англійський варіант
Висота, еквівалентна теоретичній тарілці H	Высота, эквивалентная теоретической тарелке	Height equivalent to a theoretical plate
Ефективність колонки	Эффективность колонки	Column performance, column efficiency
Коефіцієнт ємності (фактор утримування) k'	Коэффициент емкости (фактор удерживания)	Capacity factor (retention factor)
Концентраційний коефіцієнт розподілу	Концентрационный коэффициент распределения	Partition coefficient
Масоперенесення	Массоперенос	Mass transfer
Мінімальна висота теоретичної тарілки H_{\min}	Минимальная высота теоретической тарелки	Minimum theoretical plate height
Об'ємна швидкість потоку	Объемная скорость потока	Flow rate
Поздовжня дифузія	Продольная диффузия	Longitudinal diffusion
Роздільча здатність піків	Разрешение пиков	Peak resolution
Розмивання (уширення) смуги	Размывание (уширение) полосы	Band broadening
Селективність	Селективность	Selectivity
Теоретична тарілка	Теоретическая тарелка	Theoretical plate
Усереднена лінійна швидкість потоку v	Усредненная линейная скорость потока	Average carrier gas linear velocity
Фактор розділення двох сусідніх піків α	Фактор разделения двух соседних пиков	Separation factor
Число теоретичних тарілок N	Число теоретических тарелок	Number of theoretical plate

Для пояснення поведінки речовин у процесі хроматографічного розділення в даний час використовують дві теорії:

- концепцію теоретичних тарілок;
- кінетичну теорію.

Хоча способи опису всіх хроматографічних систем ідентичні, однак концепція теоретичних тарілок розроблялась на закономірностях розподілу компонентів в рідинно-рідинній (розподільній) хроматографії. Кінетична теорія побудована на закономірностях газо-рідинної хроматографії.

3.1. Концепція теоретичних тарілок

Концепція теоретичних тарілок є загальною для всіх багатостадійних процесів і вперше була запропонована для опису процесів, що відбуваються в дистиляційних колонах, що містили пристосування, які були названі тарілками. В 1941 р. Мартін та Сіндж у своїй роботі по *розподільній хроматографії* розробили першу загальну теорію хроматографії, в якій як фізичну модель використали уже відому концепцію теоретичних тарілок і припустили, що поєднання газової рухомої фази з рідкою нерухою фазою мало б переваги для розділення речовин у порівнянні з дистиляційними і екстракційними колонками. Таким чином, *теорія газо-рідинної хроматографії* була передбачена ще до створення цього методу Джемсом і Мартіном у 1952 р.

Концепція теоретичних тарілок заснована на деяких припущеннях:

1. Хроматографічну колонку уявляють як ряд уявних (теоретичних) дискретних (окремих), вузьких горизонтальних шарів (тарілок), що сполучаються один з одним.
2. Рівновага на кожній тарілці вважається досягнутою до того, як рухома фаза переміститься на наступну тарілку, тобто рівновага встановлюється миттєво.
3. На будь-якій тарілці в будь-який момент часу число молекул (іонів), які сорбуються компонентом проби, значно менше, ніж число сорбованих молекул (іонів) елюента, тобто проба, що вводиться, повинна бути малою, а ізотерма – лінійною.
4. Всі процеси, які відбуваються у колонці, розглядаються як взаємно незалежні.

Мартін і Сіндж ввели поняття *висоти тарілки* H (тобто висоти, еквівалентній теоретичній тарілці, ВЕТТ) і *числа теоретичних тарілок* N . Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, визначається як товщина сорбційного шару, що необхідна для того, щоб розчин, що надходить із попереднього шару (тарілки), прийшов до рівноваги із середньою концентрацією розчиненої речовини у рухомій фазі цього шару. Число теоретичних тарілок N розраховується як відношення загальної довжини колонки L до висоти, що еквівалентна теоретичній тарілці H .

$$N = \frac{L}{H} \quad (3.1)$$

Передбачається, що в процесі розділення в кожній тарілці дуже швидко встановлюється рівновага між рухомою і нерухомою фазами. Кожна нова порція газу-носія викликає зміщення цієї рівноваги, внаслідок чого частина речовини

переноситься на наступну тарілку, на якій, в свою чергу, встановлюється новий рівноважний розподіл і відбувається перенесення речовини на наступну тарілку. В результаті цих процесів речовина, що хроматографується, розподіляється на кількох тарілках, причому на середніх тарілках його концентрація виявляється максимальною у порівнянні із сусідніми тарілками. Ця теорія дає можливість описати розподіл речовини в колонці вздовж шару сорбенту і елюйовану смугу (рис. 2.8) законом нормального розподілу випадкових величин (розподілом Гаусса). Дисперсія часу утримування σ_t^2 дорівнює:

$$\sigma_t^2 = \frac{H \cdot t_R^2}{L}, \quad (3.2)$$

де H – висота, що еквівалентна теоретичній тарілці;

L – довжина колонки;

t_R – час утримування.

Дисперсія σ_t^2 визначається як квадрат стандартного відхилення σ в розподілі Гаусса. Величину стандартного відхилення σ можна визначити як відстань від точки перегину до висоти піку (рис. 2.8).

Величина σ , що отримана із хроматограми, є кількісною мірою *розмивання* (розширення) піку. Чим менше σ , тим вужчим є хроматографічний пік, і тим більше піків речовин, що розділяють, може бути розташовано на хроматограмі за один і той же час.

Кількісною *мірою ефективності хроматографічної колонки* є висота H , еквівалентна теоретичній тарілці, та число теоретичних тарілок N . Чим менше висота теоретичної тарілки і чим більше теоретичних тарілок у

колонці, тобто чим більшу кількість разів встановлюється рівновага, тим ефективніша колонка. На практиці для визначення числа теоретичних тарілок використовують дані хроматограми – ширину піку та час утримування.

Якщо в рівняння (3.2) підставити довжину колонки і знайдене із хроматограми значення стандартного відхилення σ , а також час утримування t_R , то можна розрахувати висоту тарілки за формулою:

$$H = \frac{y_t^2 \cdot L}{t_R^2} \quad (3.3)$$

Переходячи до числа тарілок, отримаємо:

$$N = \left(\frac{t_R}{y_t} \right)^2 \quad (3.4)$$

Число теоретичних тарілок також може бути визначено із хроматограми через ширину піку при його основі. Ширина піку при його основі w – відстань між точками перетину нульової лінії з дотичними до хроматографічної кривої в точках перегину (відстань $B'F'$ на рис. 2.8). Ширина піку w при основі трикутника дорівнює $4\sigma_t$ (в інтервалі $\pm 2\sigma_t$ від максимуму), звідси $\sigma_t = w/4$. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (3.3) для висоти тарілки, отримаємо:

$$H = \frac{w^2 \cdot L}{16t_R^2} \quad (3.5)$$

Переходячи до числа тарілок, отримаємо:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (3.6)$$

При розрахунку числа тарілок, більш правильні результати отримують тоді, коли використовують значення ширини хроматографічного піку на половині висоти (напівширини хроматографічного піку). Співвідношення між шириною хроматографічного піку на половині висоти $b_{1/2}$, шириною піку у основи w і стандартним відхиленням σ_t є добре відомі:

$$b_{1/2} = 2,35\sigma_t; \quad \sigma_t = 0,425b_{1/2}; \quad w = 4\sigma_t = 1,700b_{1/2}.$$

Число теоретичних тарілок з використанням ширини хроматографічного піку на половині висоти буде рівне:

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Якщо по вісі абсцис відкладати не час утримування, а об'єм утримування, то і в формули (3.5)–(3.7) замість t_R підставляють V_R .

Приклад 3.1.1. Для колонки довжиною 20 см при $t_R = 1,5$ хв (90 с) і $w = 12,1$ с число теоретичних тарілок можна визначити за рівнянням (3.6):

$$N = 16 \left(\frac{90,0}{12,1} \right)^2 \approx 885.$$

Визначивши N і знаючи довжину колонки, легко обчислити висоту, еквівалентну теоретичній тарілці, за рівнянням (3.1):

$$H = \frac{20}{885} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ (см)}.$$

У випадку високоефективної колонки розмивання смуг незначне, піки вузькі, величина H складає 0,3–1 мм.

Приклад 3.1.2. Розрахувати час утримування і об'єм утримування компонента, що елююється із колонки, яка має 200 теоретичних тарілок, при швидкості руху діаграмної стрічки 720 мм/год, якщо напівширина хроматографічного піку складає 3 мм. Об'ємна швидкість газу-носія рівна 30 см³/хв.

Розв'язання:

1. Число теоретичних тарілок N пов'язано з напівшириною хроматографічного піку $b_{1/2}$ формулою (3.7):

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Якщо напівширина хроматографічного піку виражена в мм, то замість часу утримування t_R в формулу (3.7) підставляємо відстань утримування речовини, мм:

$$200 = 5,54 \cdot (l_R/3)^2, \text{ звідси } l_R = 18 \text{ мм.}$$

2. Розрахуємо час утримування t_R , знаючи швидкість руху стрічки самописця U_n :

$$U_n = 720/60 = 12 \text{ мм/хв;}$$

$$t_R = \frac{l_R}{U_n}; \quad t_R = 18/12 = 1,5 \text{ (хв).}$$

3. Знаючи об'ємну швидкість руху газу-носія F_c , що виміряна на виході із колонки, можна розрахувати об'єм утримування компонента V_R за формулою:

$$V_R = F_c \cdot t_R;$$

$$V_R = 30 \cdot 1,5 = 45 \text{ (см}^3\text{).}$$

Відповідь: $t_R = 1,5$ хв; $V_R = 45$ см³.

Концепція теоретичних тарілок дає математичну модель руху смуги компонента через колонку, з якої слідує, що елюювана смуга має форму та ширину нормального розподілу Гаусса. Вона дає можливість експериментально оцінити ширину смуги (міру розмивання хроматографічної

смуги) та ефективність колонки. Проте уявлення про теоретичну тарілку мають споглядальний, формальний характер, оскільки хроматографічний процес є неперервним і нерівноважним.

Ця теорія не дозволяє виявити залежність N і H від швидкості рухомої фази, природи і зернистості сорбенту, не може дати практичних рекомендацій, які б дозволили уникнути розмивання хроматографічних піків. На ці питання відповідає *кінетична теорія*, запропонована датськими хіміками Ван-Десмтером, Клінкенбергом і Зюйдервегом, яка пояснює причину розмивання піків.

3.2. Кінетична теорія хроматографії

Кінетична теорія уникає допущення встановлення миттєвої рівноваги. Основна увага в даній теорії зосереджена на швидкості, з якою може встановитися рівновага в реальних умовах хроматографування. До того ж вона позбавляється і від інших недоліків концепції теоретичних тарілок: відсутність таких важливих параметрів як швидкість руху рухомої фази, розміри зерен адсорбента, відсутність дифузії при русі компонентів вздовж колонки (повздовжної дифузії). *Кінетична теорія хроматографії* запропонована датськими хіміками Ван-Десмтером, Клінкенбергом і Зюйдервегом у 1956 р. Подальший розвиток кінетична теорія отримала в роботах американського хіміка Дж. Калвіна Гіддінгса.

Згідно з кінетичною теорією, розмивання хроматографічних піків зумовлене, головним чином, трьома незалежними процесами, вклад кожного з яких в висоту,

еквівалентну теоретичній тарілці, може бути оцінений за допомогою рівняння Ван-Десмтера:

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv, \quad (3.8)$$

де A , B/v , Cv – члени, що враховують різні механізми розмивання зон. Член A (вихрова дифузія) враховує нерівномірність руху потоку рухомої фази; B/v – повздовжню дифузію молекул; член Cv (опір масоперенесенню) – враховує повільне встановлення рівноваги; v – усереднена лінійна швидкість рухомої фази, см/хв.

Розглянемо вклад кожного компонента в величину H – висоту, еквівалентну теоретичній тарілці.

Вихрова дифузія A – нерівномірність руху потоку рухомої фази. Швидкість потоку залежить від структури сорбенту та змінюється вздовж колонки. Порожнини між частинками наповнювача, крізь які протікає рухома фаза, мають форму капілярів, в яких біля стінок та в центрі швидкість руху течії різна: біля стінок швидкість потоку близька до нуля, а в центрі капіляру рівна подвоєній середній швидкості. Розміри частинок неоднакові, тому різна довжина капілярів та, відповідно, швидкість переміщення рухомої фази цими капілярами. І, нарешті, неоднорідність заповнення колонки сорбентом по перетину (в напрямі від стінок колонки до центру) викликає також різницю у швидкості руху (нерівномірність потоку) елюента. Розмивання зони за рахунок нерівномірного потоку рухомої фази описують рівнянням

$$A = 2\lambda d_p, \quad (3.9)$$

де λ – коефіцієнт гомогенності заповнення колонки (міра нерівномірності шару носія); d_p – середній діаметр частинок сорбенту. Зазвичай величина λ змінюється від 0,1 до 0,8. Неякісне заповнення та каналутворення призводять до збільшення λ , а відповідно, до збільшення висоти тарілки H і хроматографічної смуги (піка) за рахунок вихрової дифузії. Для зменшення розмивання смуги необхідно рівномірно заповнювати колонку дрібними і по можливості однорідними за дисперсністю частинками. Внесок вихрової дифузії в висоту тарілки H постійний, не залежить від швидкості потоку v (рис. 3.1), а залежить в основному від розмірів і однорідності частинок сорбенту.

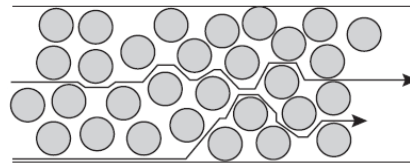


Рис. 3.1. Вихрова дифузія.

У капілярній хроматографії коефіцієнт A рівний нулю.

Молекулярна (повздовжна) дифузія B/v . Розмивання смуги за рахунок повздовжної дифузії обумовлене міграцією молекул речовини, яку хроматографують, головним чином в рухомій фазі у напрямку руху потоку із ділянок з більшою концентрацією до ділянок, де концентрація менша, і описується рівнянням Ейнштейна:

$$B=2\gamma D_m, \quad (3.10)$$

де γ – коефіцієнт, що враховує нерівномірність порожнин між частинками наповнювача колонки, його величина менша за одиницю;

D_m – коефіцієнт дифузії речовини в рухомій фазі (mobile phase).

Внесок другого складового у висоту, еквівалентну теоретичній тарілці, є вагомим при невеликій швидкості потоку v (рис. 3.2). Ефективність колонки зростає (зменшується H) при високій швидкості потоку; при використанні рухомих фаз, у яких коефіцієнти дифузії речовин, які хроматографують, малі. Для зменшення дифузії у рухомій фазі і, як наслідок, для зменшення другого складового в рівнянні Ван-Деемтера, при заповненні колонки також слід застосовувати дрібні і близькі за розміром частинки.

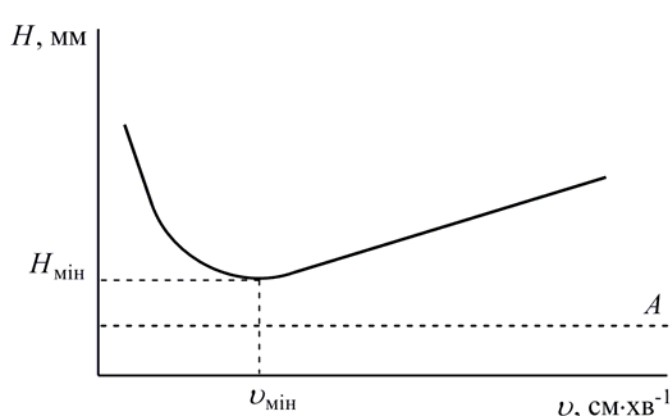


Рис. 3.2. Залежність висоти теоретичної тарілки від лінійної швидкості потоку (рівняння Ван-Деемтера).

Опір масоперенесенню C_v. Член C_v у рівнянні Ван-Деемтера враховує розмивання піку за рахунок повільного встановлення рівноваги під час неперервного переходу речовини із рухомої фази в нерухому і навпаки. Таким

чином, величина Cv характеризує швидкість розподілу речовини між двома фазами і описується рівнянням:

$$Cv = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} v. \quad (3.11)$$

Чим товща плівка нерухокої рідкої фази d_s і менший коефіцієнт дифузії речовини D_s в нерухокій рідкій фазі (stationary phase), тим сильніше розмивається пік за рахунок сповільнення масоперенесення в нерухокій фазі. Оскільки рідка рухома фаза має більшу густину і в'язкість, порівняно із газоподібною, коефіцієнт дифузії в рідині D_s значно менший (на 3–4 порядки), ніж у газі.

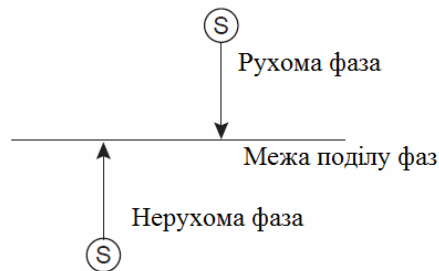


Рис. 3.3. Масоперенесення.

Оскільки коефіцієнт (фактор) ємності колонки k' пропорційний об'єму нерухокої рідкої фази $V_{\text{нерух. фази}}$, то зі збільшенням об'єму нерухокої фази розмивання повинно зменшуватися. Якщо при цьому збільшується товщина шару нерухокої фази d_s і вплив d_s^2 переважає, то розмивання збільшується.

Отже, з рівняння Ван-Десмтера

$$3 = 2ld_p + \frac{2\epsilon D_m}{x} + \frac{8}{p^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} x \quad (3.12)$$

впливає, що ефективність хроматографічної колонки має складну залежність від лінійної швидкості руху потоку рухомої фази і виражається гіперболою (рис. 3.2). При невеликій швидкості потоку висота, еквівалентна теоретичній тарілці, зменшується, а потім починає збільшуватися. Мінімум кривої, за якої H мінімальна, відповідає оптимальному значенню швидкості потоку v . Щоб знайти точку мінімуму, продиференціюємо рівняння (3.8) і прирівняємо похідну до нуля:

$$\frac{dH}{dv} = -\frac{B}{v^2} + C = 0. \quad (3.13)$$

Звідси:

$$v_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}. \quad (3.14)$$

Підставляючи дану величину в рівняння (3.8), знаходимо оптимальну висоту H_{opt} , еквівалентну теоретичній тарілці:

$$H_{opt} = A + \sqrt{BC}. \quad (3.15)$$

Для підвищення ефективності колонки (отримання мінімального значення H) необхідно підбирати дрібнодисперсну і однорідну нерухому фазу, оптимальну лінійну швидкість потоку (за якої H мінімальна) та нерухомі фази з малою в'язкістю (їх товщина в газорідній хроматографії (ГРХ) повинна бути невеликою).

Рівняння (3.8) можна подати у вигляді:

$$H = A' + \frac{B'}{F_c} + C'F_c, \quad (3.16)$$

де F_c – об'ємна швидкість потоку рухомої фази (см³/одинаця часу) і де при переході від лінійної швидкості потоку v до об'ємної F_c новий набір констант (A' , B' , C'), поданий у вигляді тих же самих констант, але зі штрихами.

Розглянемо приклад розрахунку оптимальної швидкості потоку та ефективності хроматографічної колонки (висоти теоретичної тарілки H та числа теоретичних тарілок N).

Приклад 3.2.1. Газорідинна хроматографічна колонка довжиною 2 м має ефективність 2450 тарілок при об'ємній швидкості потоку $F_c = 15$ см³/хв і ефективність 2200 тарілок при $F_c = 40$ см³/хв. Яка оптимальна швидкість потоку і якою буде ефективність колонки при цій швидкості потоку?

Розв'язання:

Оскільки в умові задачі дана об'ємна швидкість потоку F_c , а не лінійна v , то рівняння Ван-Деємтера в цьому випадку можна записати у вигляді

$$H = A' + B'/F_c + C'F_c.$$

Це рівняння диференціюють, похідну прирівнюють до нуля і розв'язують його відносно F_c :

$$\frac{dH}{dF_c} = -\frac{B'}{F_c^2} + C' = 0; \quad F_{c \text{ опт}} = \sqrt{\frac{B'}{C'}}.$$

Для знаходження B' і C' визначають висоти теоретичних тарілок H_1 і H_2 потоків F_{c1} і F_{c2} :

$$H_1 = 200/2450 = 0,0816 \text{ см}; \quad H_2 = 200/2200 = 0,0909 \text{ см}$$

і складають два рівняння з двома невідомими:

$$0,0816 = B'/15 + 15C'; \quad 0,0909 = B'/40 + 40C'.$$

Звідси:

$$B' = 0,83; C' = 1,7 \cdot 10^{-3}, F_{c_{opt}} = \sqrt{0,83/1,7 \cdot 10^{-3}} = 22,09 \text{ см}^3/\text{хв.}$$

$$\text{Тоді } H_{opt} = 0,83/22,09 + 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 22,09 = 0,075 \text{ см;}$$

$$N = L/H = 200/0,075 = 2666 \text{ тарілок.}$$

Із кінетичної теорії випливає, що для досягнення високої ефективності необхідно використовувати колонки, що являють собою прості капілярні трубки, внутрішні стінки яких покриті тонким шаром нерухомої фази. Рівняння для розрахунку ВЕТТ в капілярних колонках виведено Голеєм і в спрощеній формі має вигляд:

$$H = \frac{B'}{v} + C'_m v + C'_s v = 0, \quad (3.17)$$

де члени C'_m і C'_s враховують опір масоперенесенню відповідно в газовій та в рідкій фазі.

Можливість математичного опису процесу у хроматографічній колонці становить великий інтерес. Але у більшості випадків оптимальні умови хроматографічного розділення визначають експериментальним шляхом.

3.3. Селективність та роздільна здатність хроматографічної системи

В той час як теорія тарілок і кінетична теорія описують розподіл *однієї* розчиненої речовини, селективність і роздільна здатність є мірою розділення *двох* і більшого числа речовин, які визначають в ході хроматографічного процесу.

Селективність – властивість стаціонарної (нерухомої) фази селективно розділяти речовини. Кількісно селективність визначається *коефіцієнтом селективності*,

який також називають *фактором розділення*, який в хроматографії позначається α . Коефіцієнт селективності для розділення двох речовин А і В, визначається відношенням концентраційних коефіцієнтів розподілу (D_B/D_A) двох компонентів В і А, виміряних в однакових умовах, або відношенням виправленого часу утримування, або об'ємів утримування, або коефіцієнтів ємності компонентів А і В.

$$\alpha(B/A) = \frac{D_B}{D_A} = \frac{t_{R'}(B)}{t_{R'}(A)} = \frac{V_{R'}(B)}{V_{R'}(A)} = \frac{k'(B)}{k'(A)}. \quad (3.18)$$

Для зручності більший за значенням коефіцієнт ставлять у чисельник.

Із рівняння (3.18) видно, що коефіцієнт селективності є мірою відносного утримування нерухомою фазою двох компонентів, які розділяють. Це термодинамічна характеристика, яка залежить при постійній температурі тільки від природи речовин, що розділяють, і від властивостей нерухомої і рухомої фаз. При $\alpha = 1$ розділення сполук в даних умовах неможливе. Для їх розділення необхідно так підібрати нерухому і рухому фази, щоб $D_B \neq D_A$. Величину k' можна змінити, змінюючи коефіцієнт розподілу D_c , об'єм нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази}}$ і мертвий об'єм V_m .

Якість розділення двох сусідніх піків характеризується роздільною здатністю піків R_s . Роздільна здатність піків – це відстань між двома максимумами піків в одиницях їх середньої ширини.

Якщо два компоненти розділені досить добре, щоб можна було задовільним чином оцінити ширину кожного з них, причому форма піків приблизно відповідає кривій

Гаусса, як, наприклад, на рис. 3.4, то критерій розділення піків (роздільча здатність піків) може бути виражений наступним рівнянням:

$$R_s = \frac{2(t_R(B) - t_R(A))}{w(B) + w(A)}, \quad (3.19)$$

де $w(A)$ і $w(B)$ – ширина піків при їх основах;
 $(w(B) + w(A))/2$ – середня ширина двох піків.

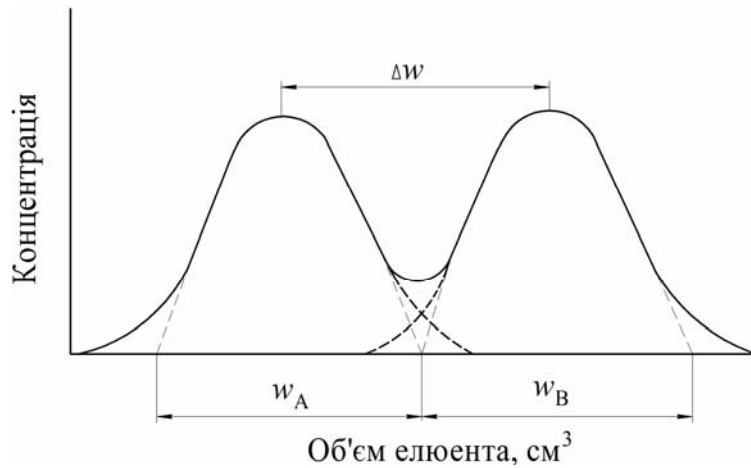


Рис. 3.4. Роздільча здатність двох піків.

Як впливає із визначення R_s , роздільча здатність залежить від ширини піків і від відстані між максимумами піків. Роздільчу здатність можна виразити через коефіцієнт селективності α , коефіцієнт ємності k' і число теоретичних тарілок N :

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right). \quad (3.20)$$

Із даного рівняння можна розрахувати число теоретичних тарілок, яке необхідне для розділення із даним розширенням:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2. \quad (3.21)$$

Оптимізація розділення зводиться до вибору найкращого поєднання параметрів, що входять в рівняння (3.21).

Якщо $R_s = 1$, то відстань між піками 4σ . Для компонентів з однаковими концентраціями площа перекривання піків становить приблизно 2%. Цього цілком достатньо для кількісного аналізу. Якщо $R_s = 1,5$, то відстань між піками 6σ . При цьому піки розділені практично до нульової лінії, а площа перекривання зменшується до 0,1%.

Розглянемо приклад розрахунку роздільної здатності хроматографічної системи.

Приклад 3.3.1. Розрахуйте утримувані об'єми речовин А і В, якщо об'єм нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази}} = 1,5 \text{ см}^3$, об'єм рухомої фази компонента, що не сорбується (мертвий об'єм) $V_m = 2,5 \text{ см}^3$, концентраційний коефіцієнт розподілу компонента А $D_c(A) = 5,0$, компонента В $D_c(B) = 15,0$.

Розв'язання:

Із рівнянь

$$V_{R'} = D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}; \quad V_{R'} = V_R - V_m,$$

знаходимо утримувані об'єми кожного компонента

$$V_R = D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}} + V_m.$$

$$V_R(A) = 5,0 \cdot 1,5 + 2,5 = 10,0 \text{ см}^3;$$

$$V_R(B) = 15,0 \cdot 1,5 + 2,5 = 25,0 \text{ см}^3.$$

Внаслідок великої різниці в утримуваних об'ємах компонент А елюється першим і, очевидно, повністю

відокремлюється від компонента В. Для уточнення умов розділення необхідно знати ширину хроматографічних піків.

Приклад 3.3.2. Чи буде повним розділення, що наведене в прикладі 3.3.1 на колонці з 100 теоретичними тарілками. Розрахуйте роздільчу здатність для даної хроматографічної системи.

Розв'язання:

Із рівняння $N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$ знаходимо ширину піків у основ

$w(A)$ і $w(B)$.

$$100 = 16(10,0/w(A))^2; \quad w(A) = 4 \text{ см}^3.$$

$$100 = 16(25,0/w(B))^2; \quad w(B) = 10 \text{ см}^3.$$

Оскільки $w(A) = 4\sigma_{V_R}(A)$, то $\sigma_{V_R}(A) = 1,0 \text{ см}^3$.

$$w(B) = 4\sigma_{V_R}(B), \quad \sigma_{V_R}(B) = 2,5 \text{ см}^3.$$

Знаходимо область піків компонентів А і В:

$$V_R(A) \pm 4\sigma_{V_R}(A) = (10,0 \pm 4,0) \text{ см}^3 = (6,0 - 14,0) \text{ см}^3.$$

$$V_R(B) \pm 4\sigma_{V_R}(B) = (25,0 \pm 10,0) \text{ см}^3 = (15,0 - 35,0) \text{ см}^3.$$

Піки не перекриваються, отже розділення буде повним.

Для розрахунку роздільчої здатності використовуємо рівняння:

$$R_s = \frac{2(V_R(B) - V_R(A))}{w(B) + w(A)}. \quad R_s = \frac{2(25,0 - 10,0)}{10,0 + 4,0} = 2,14.$$

3.4. Контрольні запитання

1. На яких припущеннях заснована концепція теоретичних тарілок?
2. Що таке „число теоретичних тарілок“?

3. Як можна розрахувати число теоретичних тарілок хроматографічної колонки через ширину піка при основі? Через ширину піка на половині висоти?
4. Що характеризує висота, еквівалентна теоретичній тарілці? Як її можна визначити?
5. Що характеризує дисперсія хроматографічного піку?
6. Які недоліки має концепція теоретичних тарілок?
7. Якими процесами викликано розмивання хроматографічних піків з позиції кінетичної теорії? Дайте пояснення всім складовим, що входять у рівняння Ван-Деємтера.
8. Чи впливає швидкість руху газу-носія на ефективність хроматографічного розділення?
9. Як знайти оптимальну швидкість руху рухомої фази?
10. Поясніть різницю між концепцією теоретичних тарілок і кінетичною теорією в хроматографії.
11. Опишіть взаємозв'язок між висотою тарілки і швидкістю рухомої фази в хроматографічній колонці.
12. Дайте пояснення, чому однорідність заповнення хроматографічної колонки і використання частинок, розміри яких коливаються у вузькому інтервалі, є важливими факторами для досягнення високої ефективності колонки?
13. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в газовій хроматографії: *фактор розділення*; *коефіцієнт ємності компонента*; *роздільча здатність хроматографічної системи*.

14. Як можна оцінити ефективність хроматографічного розділення компонентів суміші?
15. Що таке коефіцієнт селективності роботи колонки? Для яких цілей його розраховують?
16. За допомогою яких параметрів можна визначити роздільчу здатність хроматографічної системи із хроматограми?
17. За допомогою яких параметрів можна покращити роздільчу здатність хроматографічного розділення? Як ці параметри пов'язані між собою?
18. За допомогою якого рівняння можна розрахувати число теоретичних тарілок, що необхідне для розділення двох компонентів із заданою роздільчою здатністю?

3.5. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Теорії хроматографічного розділення”

1. Знайдіть довжину хроматографічної колонки, якщо $H = 0,1$ мм; $N = 10000$.
2. Розрахуйте утримуваний об'єм речовини, що елююється із колонки з ефективністю 200 теоретичних тарілок при швидкості руху діаграмної стрічки самописця, що рівна 600 мм/год, швидкості пропускання газу-носія 38 см³/хв. Напівширина хроматографічного піку 2 мм.
Відповідь: 45,68 см³.
3. Визначте довжину хроматографічної колонки, якщо утримуваний об'єм одного із компонентів рівний 60 см³, а напівширина піку цього компонента 2 мм. Витрати газу-носія 30 см³/хв. Висота, еквівалентна теоретичній тарілці,

рівна 2,5 мм. Швидкість руху діаграмної стрічки 720 мм/год.

Відповідь: ~ 1995 мм.

4. На колонці довжиною 3 м відстань утримування одного із компонентів рівна 20 мм, а напівширина хроматографічного піку цього компонента 4 мм. Розрахуйте: а) число теоретичних тарілок; б) висоту, еквівалентну теоретичній тарілці.

Відповідь: 139 т.т., 21,6 мм.

5. Визначте довжину хроматографічної колонки, якщо час утримування одного із компонентів рівний 2 хв, а напівширина піку 3 мм. Швидкість руху діаграмної стрічки 720 мм/год. Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, рівна 3 мм.

Відповідь: 1,07 м.

6. Визначуваний компонент елююється із колонки з ефективністю 1000 теоретичних тарілок. Відстань утримування даного компонента на хроматограмі складає 20 мм. Умови хроматографування дещо змінили і відстань утримування збільшилась до 60 мм. Розрахувати напівширину хроматографічного піку в обох випадках.

Відповідь: 1,49 мм; 4,47 мм.

7. Розрахуйте відстань утримування речовини, що елююється із колонки з ефективністю 1000 теоретичних тарілок і має напівширину хроматографічного піку, що рівна 3 мм.

Відповідь: 40,30 мм.

3.6. Словник термінів з теми „Теорії хроматографічного розділення”

1. **Висота, еквівалентна теоретичній тарілці H** – товщина сорбційного шару, що необхідна для того, щоб розчин, що надходить із попереднього шару (тарілки), прийшов до рівноваги із середньою концентрацією розчиненої речовини у рухомій фазі цього шару. Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, визначається як довжина колонки, поділена на число теоретичних тарілок.
2. **Ефективність колонки** – здатність колонки давати гострі, добре сформовані піки.
3. **Коефіцієнт ємності (фактор утримування) k'** – здатність нерухокої фази утримувати речовину, що хроматографують.
4. **Константа розподілу** – відношення концентрації компонента в одній певній формі в нерухомій фазі до концентрації його в тій же формі в рухомій фазі за умов рівноваги.
5. **Концентраційний коефіцієнт розподілу D_c** – відношення аналітичних (загальних) концентрацій компонента в нерухомій і рухомій фазах:
$$D_c = \frac{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{нерухокої фази}}{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{рухокої фази}}$$
6. **Масове відношення розподілу D_m** – відношення кількості компонента (ммоль) в нерухомій і рухомій фазах.
7. **Об'ємна швидкість потоку F_c** – швидкість потоку рухокої фази в $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$: $F_c = V_R/t_R$.

8. **Роздільча здатність (хроматографічної системи) R_s** – відстань між двома максимумами піків в одиницях їх середньої ширини.
9. **Розмивання смуги** – розширення хроматографічної смуги (піку).
10. **Селективність сорбенту** – здатність нерухомої фази селективно розділяти речовини.
11. **Смуга елюювання** – синонім піку.
12. **Теоретична тарілка** – уявний дискретний (окремий), вузький горизонтальний шар в хроматографічній колонці, що містить рухоми і нерухому фазу.
13. **Усереднена лінійна швидкість потоку v** – швидкість потоку рухомої фази, см/хв.
14. **Фактор розділення α (А/В)** – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу (D_A/D_B) двох компонентів **А** і **В**, виміряних в однакових умовах.
15. **Число теоретичних тарілок N** – число, що вказує на ефективність колонки і розраховується за формулою:

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

РОЗДІЛ 4. РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ

Ключові слова:

<i>Український варіант</i>	<i>Російський варіант</i>	<i>Англійський варіант</i>
<i>Абсорбція</i>	<i>Абсорбция (поглощение)</i>	<i>Absorption</i>
<i>Високоєфективна рідинна хроматографія ВЕРХ</i>	<i>Высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ</i>	<i>High-performance liquid chromatography HPLC</i>
<i>Відстань міграції розчинника</i>	<i>Расстояние миграции растворителя</i>	<i>Solvent migration-distance</i>
<i>Гель-проникаюча хроматографія</i>	<i>Гель-проникающая хроматография</i>	<i>Gel-permeation chromatography</i>
<i>Градiєнтне елювання</i>	<i>Градиентное элюирование</i>	<i>Gradient elution</i>
<i>Двовимірна хроматографія</i>	<i>Двумерная хроматография</i>	<i>Two-dimensional chromatography</i>
<i>Ексклюзійна хроматографія</i>	<i>Эксклюзионная хроматография</i>	<i>Exclusion chromatography</i>
<i>Значення R_f</i>	<i>Значение R_f</i>	<i>R_f value</i>
<i>Ізократичне елювання</i>	<i>Изократическое элюирование</i>	<i>Isocratic elution</i>
<i>Мітка</i>	<i>Метка</i>	<i>Marker</i>
<i>Нормально-фазова хроматографія</i>	<i>Нормально-фазовая хроматография</i>	<i>Normal phase chromatography</i>
<i>Паперова хроматографія</i>	<i>Бумажная хроматография</i>	<i>Paper chromatography</i>
<i>Пластинка-підкладинка</i>	<i>Подложка</i>	<i>Support plate</i>
<i>Площинна хроматографія</i>	<i>Плоскостная хроматография</i>	<i>Planar chromatography</i>
<i>Пляма (у хроматографії)</i>	<i>Пятно (в хроматографии)</i>	<i>Spot</i>
<i>Рідинна хроматографія</i>	<i>Жидкостная хроматография</i>	<i>Liquid chromatography</i>

<i>Рідинно-гелева хроматографія</i>	<i>Жидкостно-гелевая хроматография</i>	<i>Liquid-gel chromatography</i>
<i>Рідинно-рідинна хроматографія</i>	<i>Жидкость-жидкостная хроматография</i>	<i>Liquid-liquid chromatography</i>
<i>Рідинно-твердофазна хроматографія</i>	<i>Жидкостно-твердофазная хроматография</i>	<i>Liquid-solid chromatography</i>
<i>Розмивання фронту</i>	<i>Размывание фронта</i>	<i>Fronting</i>
<i>Розподільна хроматографія</i>	<i>Распределительная хроматография</i>	<i>Partition chromatography</i>
<i>Спектрофотометричний детектор</i>	<i>Спектрофотометрический детектор</i>	<i>Spectrophotometric detector</i>
<i>Стартова точка (або лінія) в площинній хроматографії</i>	<i>Стартовая точка (или линия) в плоскостной хроматография</i>	<i>Starting point or line</i>
<i>Тонко-шарова хроматографія</i>	<i>Тонкослойная хроматография</i>	<i>Thin-layer chromatography</i>
<i>Утворення хвоста</i>	<i>Образование хвоста</i>	<i>Tailing</i>
<i>Фронт розчинника</i>	<i>Фронт растворителя</i>	<i>Solvent front</i>
<i>Хроматографія з оберненими фазами</i>	<i>Хроматография с обращенными фазами</i>	<i>Reversed-phase chromatography</i>

4.1. Сутність методу

Рідинна хроматографія (PX) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина. В рідинній хроматографії нерухомою фазою є або тверда фаза (*рідинно-твердофазна хроматографія PTX*), або рідина (*рідинно-рідинна хроматографія PPX*), або гель (*рідинно-гелева хроматографія*).

Рідинна хроматографія, як хроматографічний метод розділення сумішей, що використовує рідинну рухому фазу, історично виникла першою (була запропонована ще першовідкривачем хроматографії М. С. Цветом) і дотепер є найбільш універсальним та розповсюдженим видом хроматографії.

За природою процесів, які відбуваються при розділенні компонентів, рідинна твердофазна хроматографія є *адсорбційною*, рідинно-рідинна хроматографія є *розподільною*, а рідинно-гелева хроматографія включає *гель-проникаючу (ексклюзивну)* і *іонообмінну хроматографію*. Розглянуте раніше розділення хлорофілу – приклад адсорбційної рідинно-твердофазної хроматографії. Як правило, у хроматографії рідко здійснюється який-небудь один механізм розділення – адсорбція, розподілення, іонний обмін або ексклюзія; часто розділення відбувається одночасно за декількома механізмами.

В рідинній хроматографії для розділення використовують колонку та техніку площинної хроматографії (паперової і тонко-шарової хроматографії). В класичному колонковому варіанті рухома фаза проходить через колонку з нерухомою фазою тільки під дією сили тяжіння і процес розділення речовин займає багато часу. Класичний колонковий варіант до цих пір застосовують у лабораторній практиці для препаративних цілей і демонстраційних експериментів, оскільки він не потребує дорогого обладнання.

У вискоєфективній рідинній хроматографії (ВЕРХ) завдяки використанню сорбентів з малим розміром зерен 10–30 мкм, нагнітальних насосів і чутливих детекторів процес проходить швидко та ефективно. Вискоєфективна рідинна хроматографія отримала дуже широке застосування для розділення та виявлення молекул (адсорбційна та розподільна хроматографія), для розділення та виявлення іонів в іонній хроматографії, для розділення макромолекул (ексклюзійна хроматографія).

Сорбція компонентів з рухомої фази в газовій та в рідинній хроматографії відбувається по-різному. На відміну від газу, який виконує лише транспортну функцію і не сорбується нерухою фазою, рідинна рухома фаза є активним елюентом, молекули якої можуть сорбуватися на поверхні. Під час проходження через колонку молекули компонентів, що аналізують, повинні витіснити елюент з поверхні сорбенту, що призводить до зменшення енергії взаємодії молекул аналізованих речовин з поверхнею сорбенту. Тому параметри утримування (V_R и t_R) в РХ менші, ніж у ГХ. Діапазон лінійності ізотерми адсорбції в РХ більший.

Методами рідинної хроматографії можна аналізувати відносно великі проби незалежно від леткості та термічної стабільності. До недоліків рідинної хроматографії можна віднести обмежене коло детектуючих систем.

4.2. Рідинна колонкова хроматографія

4.2.1. Рідинно-твердофазна (адсорбційна) колонкова хроматографія

Рідинна адсорбційна хроматографія базується на теорії адсорбції з розчину. Адсорбційна рівновага між

розчином і адсорбентом описується рівнянням ізотерми Ленгмюра (4.1):

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1+bc}, \quad (4.1)$$

де n – кількість адсорбованої речовини під час рівноваги; n_{∞} – максимальна кількість речовини, яка може бути адсорбованою на даному адсорбенті; b – постійна; c – концентрація.

В області розбавлених розчинів ізотерма лінійна (рис. 4.1).

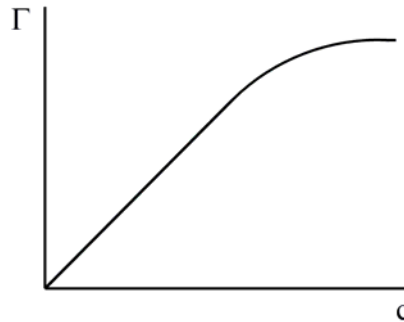


Рис. 4. 1. Ізотерма адсорбції.

Селективність адсорбції залежить від природи сил взаємодії між речовиною, що адсорбується, і адсорбентом. *Ефективність* хроматографічної колонки залежить, головним чином, від процесів дифузії та масопередачі в обох фазах і визначається, як і в газовій хроматографії, висотою H , еквівалентною теоретичній тарілці. Чим більше глибина пор у адсорбенту, тим більша H а, отже, менша ефективність колонки. Велика глибина пор у адсорбентів

класичної рідинної адсорбційної хроматографії була однією з основних причин її низької ефективності.

В адсорбційному варіанті рідинної хроматографії залежно від полярності нерухої та рухої фаз виділяють *нормально-фазову (НФХ) та обернено-фазову (ОФХ) хроматографії*.

Нерухомі фази. В НФХ використовують полярний адсорбент (силікагель, Al_2O_3 , оксиди металів) і неполярні рухомі фази (органічні розчинники бензен, толуен, тетрахлорометан або суміші розчинників).

Активними центрами на поверхні адсорбенту **силікагелю** є гідроксидні групи (рис. 4.2).

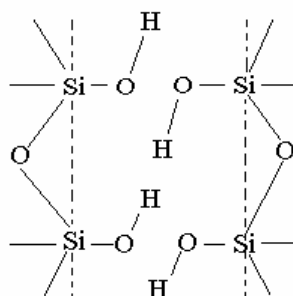


Рис. 4.2. Активні групи $-\text{OH}$ на поверхні силікагелю.

Активні центри силікагелю взаємодіють з полярними розчиненими речовинами головним чином за рахунок водневих зв'язків.

На поверхні Al_2O_3 ароматичні сполуки адсорбуються внаслідок перенесення електронів до позитивно заряджених Al^{3+} -центрів. Кислотні розчинені речовини адсорбуються за рахунок утворення зв'язків донорно-

акцепторного типу між протонами і основними центрами (O^{2-} -іонами) на поверхні Al_2O_3 .

Нормально-фазову хроматографію частіше за все застосовують для розділення органічних речовин. Недолік полярних адсорбентів – висока чутливість до вмісту води у розчинниках.

В ОФХ використовують неполярний адсорбент (графітована сажа, кизельгур, гідрофобізований силікагель) та полярні рухомі фази (вода, метанол, ацетонітрил).

Екранувати силанольні Si–OH групи силікагелю вдається аліфатичними вуглеводнями, що містять три або чотири атоми Карбону, але дістати більше утримування вдається при введенні більш довгих алкільних ланцюжків, переважно C_{18} . Довгі вуглеводневі групи розташовуються паралельно один одному і перпендикулярно поверхні частинок, утворюючи щіткову поверхню (рис. 4.3). Такі сорбенти з успіхом застосовують при визначенні багатьох сполук.

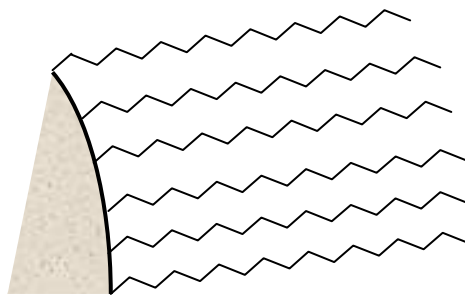


Рис. 4.3. Ділянка поверхні щіткового сорбенту силікагелю C_{18} .

Окрім зазначених сорбентів використовують поверхнево-пористі носії. Це можуть бути жорсткі непористі носії (наприклад, скляні кульки), покриті тонким пористим шаром активного полярного або неполярного сорбенту. Такі сорбенти чинять малий опір потоку, за рахунок чого збільшується швидкість аналізу.

Рухомі фази. В рідинній хроматографії природа рухомих фаз має суттєво більше значення, ніж в газовій.

Рухома фаза в рідинній хроматографії виконує подвійну роль: 1) забезпечує перенос десорбованих молекул уздовж колонки (подібно до рухомої фази в газовій хроматографії); 2) регулює константи рівноваги, і, відповідно, й селективність колонки в результаті взаємодії з нерухою фазою (сорбуючись на поверхні) і з молекулами речовин, що розділяються, під час розчинення проби. Ця особливість рідинної адсорбційної хроматографії дуже важлива, адже дозволяє регулювати хроматографічний процес для створення оптимальних умов розділення. Тому вибір рухомої фази в рідинній хроматографії часто буває важливішим, ніж вибір нерухомої.

Елюювальна здатність рухомої фази (елюююча сила розчинника) може бути охарактеризована різними параметрами. Найчастіше використовують відносну енергію взаємодії молекул рухомої фази з поверхнею адсорбенту, яка показує, у скільки разів енергія сорбції даного елюента більша, ніж енергія сорбції елюента, обраного як стандарт (шкала Гільдебранда). Розташування індивідуальних розчинників в порядку зростання їх елююючої сили називають *елюотропним рядом*. Наприклад, складений для полярного адсорбенту оксиду

алюмінію елюотропний ряд має такий вигляд: бензен < хлороформ < ацетон < діоксан < ацетонітрил < етанол < метанол. Для полярного адсорбенту SiO_2 сила розчинників збільшується в ряду: пентан < CCl_4 < бензен < хлороформ < CH_2Cl_2 < ацетон < діоксан < ацетонітрил. Для неполярних адсорбентів (активоване вугілля, кізельгур та ін.) порядок розчинників в елюотропному ряді змінюється. За розташуванням розчинників (елюентів) в елюотропному ряді їх ділять на сильні і слабкі. Слабкі розчинники слабо адсорбуються нерухомою фазою, тому коефіцієнти розподілу D_c сорбованих речовин високі. Сильні розчинники адсорбуються сильніше, тому D_c сорбованих речовин низькі.

Для елюювання зазвичай застосовують не індивідуальні розчинники, а їх суміш, наприклад 30% метанолу та 70% води. Під час застосування *ізократичного методу елюювання* працюють з елюентом постійного складу. Краще розділення досягається з використанням *градієнтного елюювання*. При цьому склад елюента змінюється за певною програмою. Наприклад, у водно-метанольному елюенті частка метанолу збільшується до 70%.

В результаті комбінації обмеженого числа сорбентів та необмеженого числа різних за складом рухомих фаз можливо вирішити надзвичайно велику кількість задач, що зустрічаються на практиці.

Колонки. Матеріал, з якого виготовляють колонки, визначається властивостями суміші, яку аналізують, та рухомої фази. Частіше за все застосовують скляні колонки. Вони являють собою різного розміру скляні трубки з

пористою опорою для сорбенту (рис. 4.4 а). В класичній рідинній хроматографії часто використовують колонку, що запропонована Самуельсоном (рис. 4.4 б).

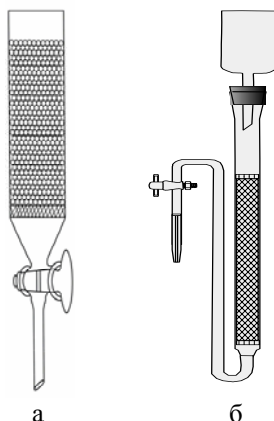


Рис. 4.4. Колонки для рідинної хроматографії:
а – скляна; б – колонка Самуельсона.

У нижню частину колонки для утримання шару сорбенту вставляють тампон із скляної вати (він повинен розміщуватися рівним шаром) або впаюють пористий скляний диск. Інколи рекомендують верхній шар сорбенту, для попередження його збовтування, прикривати тампоном із скляної вати. Випускною трубкою колонки слугує вигнутий капіляр діаметром 1–2 мм. Його вихідний отвір знаходиться вище рівня шару сорбенту, що перешкоджає потраплянню в нього повітря.

Дуже велике значення має правильний вибір розмірів колонки. Довгі колонки збільшують час розділення, на коротких може не відбутися розділення суміші. Важливе і співвідношення між довжиною і діаметром колонки. Оптимальними відношеннями висоти колонки до діаметру

вважаються 10 : 1 – 20 : 1. Зазвичай діаметр колонок складає ~1 см. Колонка повинна бути встановлена вертикально і жорстко фіксована в штативі. Елюент через колонку пропускають зі швидкістю приблизно 1 см³/хв. До цих пір значну кількість розчинів, отриманих в результаті розподілу методами рідинної хроматографії, детектують окремими порціями. Фракції елюату збирають вручну або за допомогою автоматичного колектора фракцій і визначають в них вміст речовин спектрофотометричним, титриметричним або іншим методом. Часто для елюювання кожного компонента зразка потрібно не менше 25 см³ елюату, тобто виділення одного компонента зразка триває приблизно півгодини.

Застосування адсорбційної рідинної хроматографії.

Рідинна адсорбційна хроматографія широко застосовується в технології та аналізі органічних речовин. Цим методом вивчають склад нафти, гасу, вуглеводнів, ефективно розділяють *цис-* і *транс-*ізомери, алкалоїди тощо.

Адсорбційну рідинно-твердофазну хроматографію використовують для розділення важкорозчинних у воді неполярних сполук, розчинних термічно нестійких органічних речовин, вітамінів, нуклеїнових кислот, пестицидів тощо.

На сьогодні метод колонкової хроматографії швидко розвивається. Було запропоновано чимало удосконалень, що стосуються насадки (наповнювача) для колонок, пристосувань для створення постійного тиску та постійної швидкості потоку рідинної фази, а також автоматизації методів детектування компонентів сумішей, що розділяють. Сучасний метод рідинної хроматографії, що називається

високоєфективною хроматографією, розглядається в розділі 4.3.

Адсорбційну рідинно-твердофазну хроматографію можна проводити не лише в колонці, але і в тонкому шарі (тонкошарова хроматографія). Тонкошарова хроматографія буде розглянута в розділі 4.4.

4.2.2. Рідинно-рідинна (розподільна) колонкова хроматографія

Рідинно-рідинна хроматографія (РРХ) заснована Мартіном у 1942 року. Нерухомою фазою є тонка плівка із рідини, що не змішується, яка нанесена на тверду фазу (носій), як в газо-рідинній хроматографії. За механізмом розділення РРХ є розподільною (абсорбційною) хроматографією. Розділення обумовлене різними коефіцієнтами розподілу (D) компонентів, що розділяються, між двома рідинами, що не змішуються, подібно до того, як це відбувається в протитечній (багатократній, ступінчатій) екстракції. Коефіцієнт розподілу D дорівнює відношенню суми концентрації всіх форм однієї із речовин, що розділяються, *в нерухомій фазі* до суми концентрацій всіх форм цієї речовини *в рухомій фазі*. Чим менше D , тим більша розчинність компонентів в рухомій фазі, тим з більшою швидкістю цей компонент рухається вздовж колонки.

Рідинно-рідинна хроматографія може проводитись в колонці (колонковий варіант) і на папері (паперова хроматографія або хроматографія на папері).

Для отримання колоночних розподільних хроматограм в колонку вносять інертну тверду речовину –

”носій”, потім просочують носій розчинником і таким чином закріплюють (імобілізують) нерухому рідку фазу на носії. Імобілізовані рідини утримуються на носії за рахунок фізичної адсорбції. Якщо носій – гідрофільна речовина (силікагель), то на ньому закріплюють полярну рідину (воду або триетиленгліколь), тоді рухомою фазою буде менш полярний або неполярний органічний розчинник (гексан, хлороформ, бутиловий спирт та ін.). Хроматографія, в якій використовується полярна нерухома фаза і менш полярна рухома фаза, називається нормально-фазовою розподільною хроматографією. Якщо ж носій – гідрофобна речовина, то нерухома фаза – неполярна органічна речовина (наприклад, вуглеводні), рухомою фазою буде полярна органічна речовина (метиловий спирт, або вода чи інші розчинники). Такий варіант хроматографії називається обернено-фазовою розподільною хроматографією.

Потім в колонку вводять розчин, що містить речовини, які розділяють, у відповідному розчиннику. Компоненти, що розділяються, не повинні взаємодіяти з носієм. Розділення проводиться шляхом неперервних процесів розподілу речовин, що аналізують, між двома розчинниками (рухомою і нерухомою фазою). Та речовина, яка краще розчиняється в рухомому розчиннику, ніж в нерухомому, переміщується вниз колонки швидше порівняно з іншими речовинами. В решті решт отримується хроматограма, що містить просторово розділені зони компонентів суміші, які аналізують.

Зазвичай розчинність компонентів проби в рухомій і нерухомій рідких фазах, які володіють різною полярністю,

сильно відрізняється. Якщо розчинність проби вища в нерухомій фазі, то значно зростає час утримування компонентів, якщо розчинність вища в рухомій фазі, то час утримування може бути близьким до часу утримування компонента, що не сорбується (мертвому часу). Щоб отримати хороше розділення, в рухому фазу, насичену нерухомою, включають третій компонент, який зменшує різницю в полярності рухомої і нерухомої фаз. Наприклад, до суміші із полярного (вода) і неполярного (гексан) розчинників додають етанол. Такі потрібні системи дозволяють отримати набір фаз, які не змішуються, з різною селективністю, і через це вони отримали широке застосування в рідинно-рідинній хроматографії.

Щоб попередити процеси взаємного розчинення рідин рухомої та нерухомої фаз під час хроматографування, рухому фазу попередньо насичують нерухомою. Навіть при такій обережності в рідинно-рідинній хроматографії не можна використовувати градієнтне елюювання.

Більш важливим з практичної точки зору є модифікування носія за допомогою хімічної реакції; при цьому отримують *хімічно (ковалентно) закріплені рідкі фази*. Нерухомі фази такого типу можуть бути приготовані і для нормально-фазової і для обернено-фазової хроматографії, при цьому використовують взаємодію рідкої фази з групами –ОН на поверхні носія. В нормально-фазовій розподільній хроматографії використовують силікагелі з хімічно приєднаними нітрільними, амінними і іншими полярними функціональними групами. В обернено-фазовому варіанті розподільної хроматографії використовують силікагелі з приєднаними алкілсилільними групами від C₂ до C₂₂ (рис. 4.3). *Механізм утримування на*

таких сорбентах складний і до теперішнього часу не зовсім зрозумілий, чи є утримування речовин на такій поверхні результатом фізичної адсорбції чи поверхня поводить себе як рідке вуглеводневе середовище.

Носії з закріпленими на їх поверхні рідкими фазами випускаються промисловістю. Носії з твердими інертними ядрами, які вкриті оболонкою рідкої фази, мають більшу перевагу при хроматографуванні, оскільки хроматографічний розподіл відбувається тільки в поверхневому шарі частинки (товщиною до 1 мкм), що перешкоджає захопленню рухомої фази порами зерен носія. Методом розподільної хроматографії зазвичай визначають незаряджені полярні сполуки з відносною молекулярною масою (M_r) до 3000.

4.3. Високоєфективна рідинна хроматографія

Збільшити швидкість розділення і підвищити ефективність методу колонкової рідинної хроматографії можна проводячи хроматографічне розділення в довгих вузьких колонках (діаметр 2–6 мм, довжина 0,5–1,0 м) під високим тиском (від 2 до 40 МПа), застосовуючи неперервне детектування. Цей метод, який отримав назву *рідинна хроматографія високого тиску (швидкісна рідинна хроматографія або високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ))*, почав розвиватись на початку 70-х років. У даному методі можуть бути реалізовані майже всі механізми розділення, що використовуються у хроматографії: *адсорбція, розподіл, іонний обмін, ексклюзія*. Сучасні рідинні хроматографи забезпечують достатньо високу швидкість аналізу, високу ефективність колонки,

можливість розділяти будь-які речовини, крім газів. Нижня межа виявлення речовини складає $10^{-9} - 10^{-10}$ г.

4.3.1. Обладнання

Обладнання для проведення високошвидкісної рідинної хроматографії (рис. 4.5) подібне за конструктивним оформленням до газових хроматографів (рис. 2.2), за виключенням того, що замість балону з газом встановлений резервуар з елюентом, насос та система, яка регулює швидкість потоку.

Дві ємності з первинними елюентами (Eluent 1 і Eluent 2) необхідні для приготування в змішувачі (Mixer) програмованого складу рухомої фази в режимі *градієнтного елюювання*. В режимі *ізократичного елюювання* в змішувачі задається суміш постійного складу.

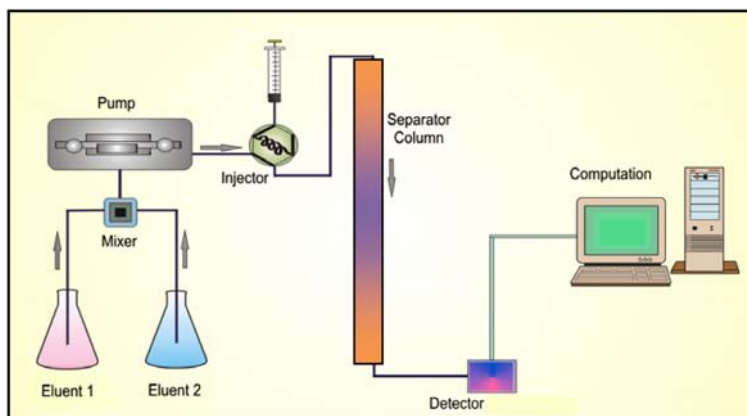


Рис. 4.5. Схема рідинного хроматографа.

Насос високого тиску (Pump) створює регульований потік елюенту крізь колонку. Шприцем в потік елюенту вводиться проба, яку аналізують. Поток елюенту проба переноситься в колонку (Separator column), де розділяється на компоненти. Колонку виготовляють із скла, нержавіючої сталі, алюмінію, тефлону або інших матеріалів. Вибір розміру колонки залежить від конкретних завдань хроматографічного розділення. Її діаметр може складати 1–6 мм, довжина – від декількох сантиметрів до декількох метрів. Введення проби в рідинно-рідинну систему аналогічне способу, який використовується в газовій хроматографії, описаному в розділі 2.2.2, але при високих тисках спосіб введення проби шприцем стає непридатним через нещільності в поршні шприца. В такому випадку необхідно використовувати петльовий дозатор.

4.3.2. Детектори

Після виходу з колонки потік надходить у детектор, де реєструється оптична густина або показник заломлення кожного компонента суміші. Хроматографічні піки записуються електронним автоматичним пристроєм.

Детектори, що застосовуються в рідинній хроматографії, призначені для безперервного визначення концентрації розчиненої речовини в рухомій фазі на виході її з колонки. Вони бувають трьох типів:

1. Детектори, що вимірюють на виході з колонки зміну яких-небудь фізичних властивостей *розчинника*, зумовлених присутністю в ньому сторонньої речовини. До цього типу відносяться рефрактометричний детектор,

детектор за електричною провідністю, діелектричною проникністю тощо.

2. Детектори, чутливі до таких фізичних властивостей *розчиненої речовини*, яких немає у рухомій фазі. Це спектрофотометричний, полярографічний детектор тощо.

3. В детекторах транспортного типу розчин після хроматографічної колонки потрапляє на транспортну стрічку, яка рухається неперервно і подається в піч, де відбувається випаровування елюенту. Залишок на стрічці переносять в реактор, де він перетворюється в летку сполуку, яка далі аналізується методом газової хроматографії, наприклад, використовуючи іонізацію в полум'ї.

Дифференціальний рефрактометр неперервно вимірює різницю показників заломлення між розчинником і розчином після проходження колонки. Для вимірювання найчастіше використовують світло, відзеркалене призмою, але можна вимірювати і відбите світло. Світло вимірюється після проходження через елюент і відзеркалення від сталльної пластинки, яка виконує одночасно і роль термостату. Чутливість детектору досягає 10^{-6} г, діапазон лінійності складає 4 порядки. Детектор універсальний, але чутливий до зміни температури, тому для отримання достовірних даних необхідно добре термостатування.

Принцип дії *кондуктометричного детектору*, який застосовується в іонній хроматографії, описаний в розділі 5.7.

Спектрометричні детектори можуть працювати при будь-якій довжині хвилі (190–650 нм), зазвичай використовується поглинання (абсорбція) світла в

ультрафіолетовій області спектру, рідше – в інфрачервоній через сильне поглинання світла типовими елюентами, такими як вода і метанол. Швидкозаписуючий спектрофотометр дозволяє записати всю спектральну область за 20 с. Принцип дії спектрофотометричних детекторів заснований на законі Бугера – Ламберта – Бера.

Флуоресцентні детектори більш чутливі, ніж спектрофотометричні приблизно в 100 разів. Для збудження в флуоресцентних детекторах найбільш часто використовують ртутну лампу. Для аналізу ліків або природних сполук часто використовують власну флуоресценцію речовин. Оксигеновмісні розчинники гасять флуоресценцію.

Детально із застосуванням детекторів у високоефективній рідинній хроматографії можна ознайомитися в книзі: Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с.

4.3.3. Сорбенти, рухомі фази і області застосування рідинної хроматографії

Сорбенти і рухомі фази для *адсорбційної* і *розподільної* рідинної хроматографії розглянуті в розділах 4.2.1. і 4.2.2. відповідно, для *ексклюзійної* хроматографії – в розділі 4.2.3. Рідинна *іонна* хроматографія розглянута в розділі 5.7. Для всіх варіантів високоефективної рідинної хроматографії області застосування, сорбенти та рухомі фази узагальнені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Застосування різних видів ВЕРХ

Метод хроматографії	Сполука	Сорбент	Рухома фаза
Адсорбційна	Вуглеводні (що забруднюють атмосферу)	Оксид алюмінію	Циклогексан
	Поліциклічні вуглеводні (карбазол, пирен, фенантрен, нафтаген та ін.)	Оксид алюмінію	<i>n</i> -Пентандіетиловий естер (градієнтне елюювання)
	Пластифікатори (фталати, що додаються в полімери для їх пластичності)	Силікагель	Ізооктан
Розподільна	Пластифікатори	Порасил-С ₁₈ (з хімічно привитим октадецил-силаном)	Метанол-вода (1:1)
	Вуглеводні (що входять до складу бензину)	Силікагель+ 30% карбовакс-600	Ізооктан
	Пестициди (ДДТ і ін.)	Силікагель-С ₁₈	Вода
	Ароматичні вуглеводні і кислоти	Силікагель-С ₁₆	Ізопропанол-вода (1:4)
	Стероїди (стероїдні гормони комах)	Порагель-РН	Метанол-вода (7:3)

Іонна	Амінокислоти	Сульфо-катионо-обмінник	Натрій цитрат рН 3÷5 (градієнтне елюювання)
	Наркотичні і болезаспокійливі засоби	Аніоно-обмінник	Буфер рН 9,0
	Фторовані вуглеводні	Дауекс 1	Етанол-вода
	Компоненти вазелінового масла	Аніоно-обмінник	Натрій цитрат (градієнтне елюювання)
Ексклюзійна	Феноли і їх похідні	Сефадекс (гель декстрана)	Вода
	Білки	Сефадекс G-100	0,5 М NaCl, рН 8
	Пептиди (в біологічних рідинах)	Сефадекс	0,3 М NH ₄ CH ₃ COO-сечовина, рН~6,0
	Полісахариди (декстрини M _r 1000–7000)	Сефадекс G-100	Вода

4.3.4. Якісний і кількісний аналіз

У вискоєфективній рідинній хроматографії якісний аналіз, так як і в газовій хроматографії, проводиться за даними утримування (за часом або об'ємом утримування).

Кількісний аналіз у вискоєфективній рідинній хроматографії, так як і в газовій хроматографії (розділ 2.4.), включає нормалізацію площ піків, нормалізацію площ піків із введенням поправочних коефіцієнтів, побудову градувальних графіків, використання методу внутрішнього стандарту.

4.4. Гель-хроматографія

4.4.1. Сутність методу

Рідинно-гелева хроматографія (РГХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є гель. Рідинно-гелева хроматографія включає гель-проникаючу (*ексклюзійну*) хроматографію і іонообмінну хроматографію. Іонообмінна хроматографія розглянута окремо у розділі 5. У даному розділі буде розглянута тільки гель-проникаюча хроматографія.

Гель-проникаюча хроматографія – розділення, засноване головним чином на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою. Гель-проникаючу хроматографію називають ще *молекулярно-ситовою хроматографією* або просто *гель-хроматографією*.

Гель-хроматографія – особливий різновид рідинної хроматографії, в якій розділення компонентів засновано на розподілі молекул в залежності від їх розміру (а також частково в залежності від їх форми і полярності) між розчинником, що знаходиться в порах сорбенту, і розчинником, який протікає між його частинками. *На*

відміну від всіх методів рідинної хроматографії, розглянутих раніше, гель-хроматографія не заснована ні на якій фізичній або хімічній взаємодії з нерухомою фазою.

У процесі розділення молекули з діаметром більшим, ніж середній діаметр пор сорбенту, не можуть проникнути в пори сорбенту і вимиваються з колонки рухомою фазою першими (рис. 4.6).

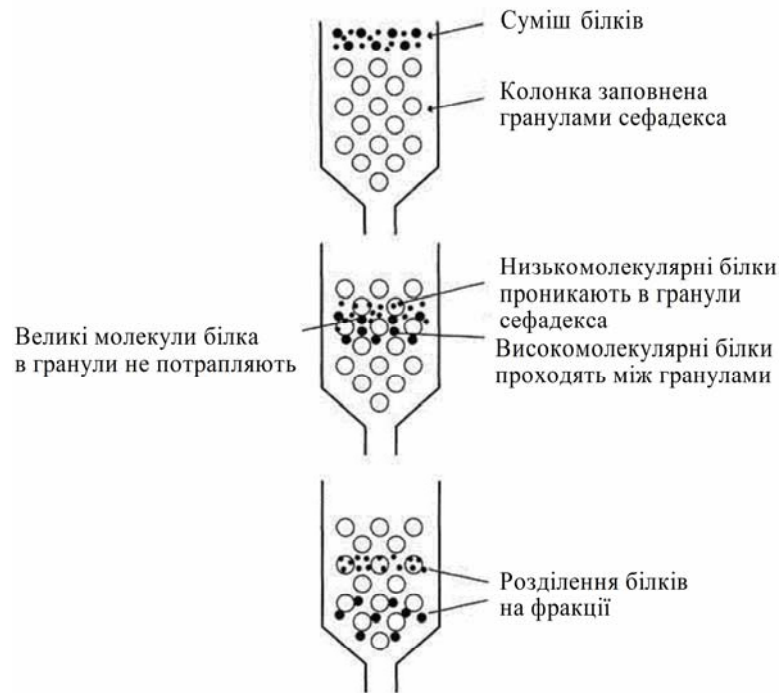


Рис. 4.6. Принцип гель-хроматографії.

Молекули з діаметром меншим, ніж пори сорбенту, проникають в нього і залишаються в нерухомій фазі деякий

час, тому елюються останніми. Молекули середнього діаметру проникають в пори сорбенту в залежності від розміру і, частково, форми молекул. Вони елюються з різним часом утримування між піками двох крайніх випадків. Тому гель-хроматографію називають *молекулярно-ситовою*.

Зазвичай в гель-хроматографії для опису утримування використовують об'єм утримування V_R , який дорівнює добутку часу утримування на *об'ємну швидкість потоку рухомої фази* F_c :

$$V_R = F_c \cdot t_R.$$

Коефіцієнт розподілу D_c

$$D_c = \frac{\text{кількість компоненти / см}^3 \text{ нерухомої фази}}{\text{кількість компоненти / см}^3 \text{ рухомої фази}}$$

в гель хроматографії може приймати значення від 0 до 1.

Рух молекул невеликих розмірів вздовж колонки гальмується їх дифузією в пори сорбента. Якщо на механізм розподілу їх між нерухомою і рухомою фазами не накладаються побічні ефекти, наприклад адсорбція або іонний обмін, то ізотерма адсорбції лінійна (тобто концентрація в нерухомій фазі завжди пропорційна концентрації у рухомій фазі) і хроматограми мають форму кривої Гаусса. Коефіцієнт розподілу D_c для невеликих молекул дорівнює 1 і основне рівняння колонкової хроматографії

$$V_R = V_m + D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}$$

приймає вигляд:

$$V_R = V_m + V_{\text{нерух. фази}}$$

З цього рівняння видно, що об'єм, необхідний для елюювання розчиненої речовини з малими розмірами молекул, складається з вільного об'єму колонки V_m і об'єму розчинника, що міститься в порах нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази}}$.

Для молекул великого розміру, які не попадають у пори нерухомої фази, $D_c = 0$, і утримуваний об'єм

$$V_R = V_m.$$

Для молекул середнього діаметру $0 < D_c < 1$. Такий діапазон значень коефіцієнта розподілу D_c від 0 до 1 характерний тільки для гель-хроматографії.

Якщо виникають додаткові взаємодії, наприклад, адсорбція розчиненої речовини на поверхні гелю, то коефіцієнт розподілу може бути більше одиниці. В цьому випадку на хроматограмах можуть спостерігатися піки поза межами ексклюзивного діапазону (що відповідають більшому об'єму утримання V_R , який характерний для рідинної хроматографії).

Коефіцієнт розподілу D_c є важливою характеристикою для порівняння різних сорбентів. Більш того, на основі цього параметру всі фундаментальні теоретичні положення колонкової хроматографії, які описані у розділах 2, 3, 4, можуть бути перенесені і на гель-хроматографію.

Гель-хроматографія може бути виконана не тільки в колонковому варіанті, але і у тонкому шарі.

4.4.2. Нерухомі і рухомі фази

Гелі, які використовують на практиці, зазвичай ділять на м'які, напівтверді і тверді.

М'якими гелями є високомолекулярні органічні сполуки з незначним числом поперечних зв'язків. При набряканні в воді вони значно збільшують власний об'єм. До таких гелів відносяться сефадекси або декстранові гелі – продукти взаємодії високомолекулярного полісахариду декстрину з епіхлоргідрином, агарові гелі, крохмаль тощо. Вони використовуються для розділення сумішей низькомолекулярних речовин, часто в тонкошаровому варіанті. Хроматографування на м'яких гелях, які набрякають у воді, називається *гель-фільтрацією*.

Напівтверді гелі отримують шляхом *полімеризації*. Спочатку як *полімерні сорбенти* використовували тільки сополімери стирену і дивінілбензену з великим числом поперечних зв'язків – *стирогелі*. Розмір пор таких смол контролюється кількістю дивінілбензену, який є зшиваючим агентом. Оскільки дані матеріали є *гідрофобними*, їх можна використовувати тільки в комбінації з неполярними рухомими фазами. Такі гелі, що набрякають в органічному розчиннику, нестійкі до тиску. У даний час доступні також *гідрофільні гелі*, вироблені із сульфованого дивінілбензену або поліакриламідних смол. До твердих гелів відносять силікагелі і пористе скло. Ці матеріали стійкі при високих температурах і тиску. Недолік таких матеріалів – висока адсорбційна активність, тому їх поверхню зазвичай інактивують силанізацією.

Вибір рухомої фази залежить від типу нерухомої фази, що використовується. Якщо сорбенти гідрофільні, то використовуються *водні елюенти*, які містять, як правило, буферний розчин для підтримки рН. Якщо сорбенти гідрофобні, то використовуються неполярні органічні

розчинники, такі як тетрагідрофуран, дихлорметан або толуен. У цьому випадку визначають сполуки, які малорозчинні у воді.

Рухома фаза в гель-хроматографії повинна розчиняти усі компоненти суміші, змочувати поверхню гелю і не адсорбуватися на ній.

4.4.3. Детектори

Детектування в гель-хроматографії можна проводити за допомогою детекторів з відгуком, пропорційним концентрації (наприклад, *диференційним рефрактометричним детектором* або *фотометричним детектором* в УФ- і ІЧ-області спектру).

Для високомолекулярних речовин як спеціальний детектор зазвичай використовують *проточний віскозиметр*. При цьому вимірюється фонові в'язкість елюента. При проходженні через детектор високомолекулярної сполуки, що визначається, в'язкість збільшується і результуючий сигнал реєструється у вигляді піка.

4.4.4. Застосування гель-хроматографії, переваги і недоліки

Гель-хроматографію широко використовують при дослідженні полімерів, визначенні їх молекулярних мас, а також в біології і медицині для аналізу білків, крові і інших об'єктів. Даний метод можна використовувати і в неорганічному аналізі. Наприклад, за допомогою природних цеолітів можна розділити іони в залежності від їх розміру. Гідратовані іони або багатоатомні частинки не

можуть проникати в пори цеоліту, їх легко відокремити від іонів малого розміру, що проникають в матрицю цеоліту.

Малі часи утримування, що визначаються значеннями коефіцієнта розподілу від 0 до 1, дозволяють отримувати вузькі хроматографічні піки, що, в свою чергу, дозволяє проводити їх правильну кількісну обробку. Змінюючи склад розчинника, а, отже, і здатність гелю до набрякання, можна проводити більш «тонкі» розділення. Оскільки проба, як правило, не вступає у фізичні і хімічні взаємодії з нерухомою фазою, її компоненти елюються без втрат. Отже, даний метод придатний і для препаративного розділення.

Однак, даним методом не можуть бути розділені речовини з близькими розмірами молекул, наприклад ізомери. Вважається, що розділення може бути успішним при розходженні молекулярних мас як мінімум на 10%.

Таким чином, ексклюзія (утримування речовин порами набряклого гелю) використовується для розділення речовин як в класичному варіанті, так і в високоефективній рідинній хроматографії (ВЕРХ).

4.5. Осадова хроматографія

У 1948 р. радянські дослідники Т. Б. Гапон і Е. Н. Гапон запропонували новий метод розділення іонів, заснований на різній розчинності важкорозчинних сполук, отриманих в хроматографічній колонці з осаджувачем. Цей метод отримав назву *осадова хроматографія*. В осадовій хроматографії розділення речовин відбувається за рахунок різної розчинності осадів, що утворюються компонентами суміші з реагентом, що нанесений на інертний носій.

Наприклад, при пропусканні розчину, що містить Cl^- , Br^- , I^- іони, через колонку з сорбентом, просоченим заздалегідь розчином аргентум нітрату, утворюються три зони відповідно: AgCl , AgBr , AgI ($D_R(\text{AgCl}) > D_R(\text{AgBr}) > D_R(\text{AgI})$). Знизу колонки знаходиться більш розчинний осад AgCl , зверху – осад AgI з найменшою розчинністю.

На відміну від звичайного дробового осадження, в осадовій хроматографії відбувається *багаторазове повторення процесів утворення і розчинення осаду*, що відбуваються на поверхні носія уздовж всієї колонки. Різниця в розчинності осадів, що утворюються, і можливість закріплення їх на носії створює умови розділення суміші неорганічних іонів.

Розділення іонів в хроматографічній колонці можна провести двома способами. Перший спосіб – *утворення осадів іонів, що розділяються, безпосередньо з носієм*, який і виконує роль осаджувача. Як такі носії-осаджувачі використовують 8-оксіхінолін, диметилглюксим, цинк сульфід тощо. Другий спосіб – *взаємодія іонів, що розділяються, з осаджувачем, закріпленим на поверхні інертного носія*, розглянутий вище

Колонку заповнюють інертним носієм, який змішаний з реагентом-осаджувачем. Потім пропускають суміш речовин, які розділяють. Для кращого розділення промивають колонку чистим розчинником. Якщо зони хроматограми не забарвлені, через колонку з первинною хроматограмою пропускають розчин проявника.

Інертними носіями можуть бути силікагель, крохмаль, алюміній оксид, скляний порошок та ін.

В осадовій хроматографії найчастіше використовують невеликі колонки завдовжки 10–15 см з внутрішнім діаметром 0,2–0,3 см. Розрізняють два способи приготування колонки: „сухий” і „мокрый”. При „сухому” способі носій і осаджувач подрібнюють до заданого розміру зерен, просівають і ретельно перемішують в фарфоровій ступці без додаткового подрібнення. Потім проводять набивку колонки за допомогою воронки. Вміст колонки ущільнюють легким постукуванням об тверду поверхню. При „мокрому” способі осаджувач розчиняють в воді або в іншому розчиннику і змішують його з носієм. Суспензію поміщають у колонку, а надлишок розчинника відсмоктують. „Сухий” спосіб більш зручний.

Закріплення осадів на носії засноване на різних механізмах: адгезії, сорбції, механічному утримуванні кристалів. Всі ці процеси в хроматографічній колонці залежать від природи носія, його дисперсності, природи осаджувача і властивостей самого осаду.

Осадова хроматографія застосовується головним чином для аналізу сумішей неорганічних сполук. Використовуючи залежність висоти зони осадової хроматограми від концентрації речовини, яка знаходиться в ній, можна проводити кількісний аналіз.

Осадову хроматографію можна проводити як в колонці, так і на папері, що просочений осаджувачем (паперова хроматографія), і на пластинках у тонкому шарі (ТШХ).

4.6. Площинні варіанти рідинної хроматографії

Площинна хроматографія – хроматографічне розділення, яке проводять на спеціальному папері (**паперова хроматографія**) або в тонкому шарі сорбенту, що наноситься на якусь основу, наприклад, на скляну або алюмінієву пластинку (**тонкошарова хроматографія**).

4.6.1. Тонкошарова хроматографія (хроматографія в тонкому шарі сорбенту)

Суть методу. Тонкошарова хроматографія (ТШХ) є рідинно-твердофазною *адсорбційною* хроматографією, в якій сорбент знаходиться у вигляді тонкого шару на пластинці, тобто тонкошарова хроматографія є модифікованою формою рідинно-твердофазної хроматографії.

Метод ТШХ розроблений ряданськими вченими М. А. Измайловим і М. С. Шрайбер у 1938 р. в Українському інституті експериментальної фармації м. Харків.

Для вирішення ряду задач тонкошарове розділення проводять, спираючись не тільки на *адсорбцію*, а й на *розподіл (нормально-фазовий або обернено-фазовий), іонний обмін, ексклюзію*.

Хроматографічне розділення в площинних варіантах хроматографії обумовлено, як і в колонці, перенесенням компонентів рухомої фази вздовж шару нерухомої фази з різними швидкостями у відповідності з коефіцієнтами розподілу компонентів, які розділяють.

У методі тонкошарової хроматографії нерухома тверда фаза наноситься тонким шаром (100–300 мкм) на скляну, полімерну пластинку-підкладку або металеву пластинку із фольги. У ТШХ розрізняють методи *висхідної*, *низхідної* і *горизонтальної хроматографії*, що залежать від напрямку розчинника, який надходить на пластинку. У методі висхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку вгору під дією *капілярних сил*. У методі низхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку зверху вниз під дією *гравітаційних сил*. Горизонтальний проточний метод ТШХ оснований на безперервному надходженні свіжого розчинника на пластинку. Після проходження всього шару сорбенту розчинник стікає з пластинки або випаровується. Цей метод застосовують для кращого розділення речовин з близькими значеннями R_f .

Обладнання. Одною з основних переваг ТШХ є простота і низька вартість обладнання. Єдиним пристосуванням є камера для розділення, яка зображена на рис. 4.7

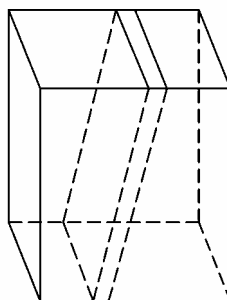


Рис. 4.7. Камера для розділення в тонкошаровій хроматографії.

Камера для розділення містить всі елементи хроматографічної системи: елюент, пристрій для введення

проби, пристрій для розділення проби (пластинку з шаром сорбенту). У висхідному методі елюент поміщають на дно камери для розділення. Досліджувану речовину наносять на пластинку мікропіпеткою, відступивши від краю не менше 25 мм (стартова лінія). Діаметр плями не повинен перевищувати 2–3 мм. Після нанесення проби на пластинці паралельно стартовій лінії і на відстані близько 10 см від неї гостро відточеним олівцем проводять канавку для того, щоб елюент не дійшов до краю пластинки. Нижній кінець пластинки занурюють в елюент не більше ніж на 5 мм.

Нерухомі та рухомі фази. В тонкошаровій хроматографії використовують ті ж адсорбенти і елюенти, що і в колонковій рідинній хроматографії

До цих пір не існує надійних правил для вибору адсорбенту. Найчастіше застосовують силікагель, алюміній оксид, поліамідні смоли. Силікагель є найбільш універсальним адсорбентом, який можна використовувати для розділення більшості речовин. Алюміній оксид, який володіє сильними адсорбційними властивостями, використовують зазвичай для розділення неполярних речовин. На поліамідних смолах можна успішно розділяти речовини, у яких гідроксигрупа зв'язана з ароматичним кільцем, наприклад, феноли.

Як рухомі фази використовують різні розчинники або їх суміші, органічні та неорганічні кислоти.

Отримання та аналіз площинних хроматограм.
Якісний і кількісний аналіз. Хроматографування продовжують до тих пір, поки розчинник від лінії старту пройде ≈ 10 см. Після цього хроматограму виймають з

камери і підсушують на повітрі. Якщо утворюються невидимі зони, хроматограми проявляють відповідними реагентами. За характерним забарвленням кольорових зон судять про склад проби, яку аналізують. Наприклад, при розділенні суміші феруму(III), купруму(II) і цинку(II) хроматограми проявляють розчином калій гексаціаноферату(II). При цьому утворюються забарвлені зони: синя – для Fe(III), коричнева – для Cu(II) і біла на червонуватому фоні – для Zn (II).

Для виявлення компонентів використовують також метод, заснований на вимірюванні величин R_f в певному розчиннику на одній і тій же пластинці в одній камері для стандартного компонента і компонента, який аналізують, оскільки величина R_f сильно залежить від природи сорбенту і розчинника, техніки експерименту та інших факторів.

Коефіцієнт руху R_f (від англ. "ratio of fronts" – відношення фронтів) – є важливою величиною, яка характеризує хроматографічні властивості речовин, що розділяють (в паперовій і тонкошаровій хроматографії). Експериментально величину R_f визначають як відношення відстані l_s , пройденої речовиною (виміряно до центру плями), до відстані l_r , пройденої рухомим розчинником від старту до лінії фронту (рис. 4.8):

$$R_f = l_s / l_r.$$

Зіставляючи величини R_f стандартного компонента і компонента, який аналізують, роблять висновок про наявність в досліджуваному розчині тих чи інших компонентів.

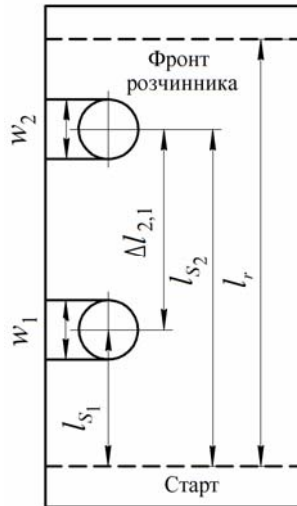


Рис. 4.8. Схема тонкошарової (паперової) хроматографії.

Величину l_s формально ототожнюють з утримуваним об'ємом V_R або часом утримування t_R , які характеризують швидкість руху речовини вздовж колонки, а довжину плями – з шириною хроматографічної смуги при основі піку w .

Основне рівняння колонкової хроматографії

$$V_R = D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}} + V_m$$

застосовується і у випадку тонкошарової хроматографії.

Число теоретичних тарілок розраховують за формулою (3.6)

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

а висота теоретичної тарілки H , що є мірою ефективності розділення в тонкому шарі або на папері, розраховується за формулою (3.5)

$$H = \frac{w^2 \cdot L}{16t_R^2}.$$

Критерій розділення R_s двох компонентів (роздільчу здатність піків) з хроматограми визначають за формулою:

$$R_s = \frac{2\Delta I_{s,2,1}}{w_1 + w_2},$$

де індекси 1 і 2 – номери компонентів.

Ефективність обраної хроматографічної системи можна оцінити за фактором розділення (селективності) двох речовин з різними коефіцієнтами розподілу. Коефіцієнт селективності α для розділення двох речовин, визначається відношенням концентраційних коефіцієнтів розподілу (D_2/D_1) двох компонентів 2 і 1, виміряних в однакових умовах, або відношенням $1/R_{f_2} - 1$ до $1/R_{f_1} - 1$:

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\frac{1}{R_{f_2}} - 1}{\frac{1}{R_{f_1}} - 1}.$$

Кількісне детектування в ТШХ проводять або безпосередньо на пластинці, або після видалення з пластинки досліджуваної речовини. Перший спосіб переважно використовують при аналізі великої кількості сполук.

Детектування на пластинці можна проводити вимірюванням площі плями (наприклад, за допомогою міліметрової кальки). За допомогою заздалегідь побудованого градуовального графіка знаходять кількість речовини. Застосовують також пряме спектрофотометричне визначення (фотоденсітометрія), де також будують градуовальний графік, використовуючи значення оптичної густини в центрі плями. Метод відбиття заснований на тому ж принципі, тільки вимірюють не поглинання світла, а відбивання. Можна використовувати й інші методи: флуориметрію, рентгенофлуоресцентний або радіометричний метод.

Компоненти суміші після розділення можна видалити з пластинки, екстрагувати і проаналізувати будь-яким аналітичним методом.

Застосування методу ТШХ. Сучасний стан та перспективи. Метод ТШХ широко використовують для якісного та кількісного експресного контролю промислових процесів органічного синтезу, при наукових дослідженнях у хімії природних сполук, фармацевтичному та хіміко-токсикологічному аналізі, клінічній діагностиці тощо. Виробництво пластинок з міцним і однорідним сорбуючим покриттям дозволило отримувати відтворювані результати розділення. Термічна стабільність сполук, які аналізують, також як і в рідинній хроматографії, не відіграє великої ролі, оскільки аналізи проводять, як правило, при кімнатній температурі.

В даний час ТШХ інтенсивно розвивається. Істотно прискорюється процес розділення в *радіальній* ТШХ, де

розчинник з регульованою швидкістю (аналогічно колонковій рідинній хроматографії) подається до центру пластинки, змушуючи зони переміщатися від центру до периферії.

Створений експресний ультрачутливий варіант ТШХ, названий мікротонкошаровою хроматографією. Його основні переваги – мінімальне розмивання плям, зменшення часу аналізу, максимальна чутливість – обумовлені використанням сорбентів з меншими розмірами зерен (2–5 мкм), зниженням пробігу елюента до 5 см, використанням пластинок з товщиною шару 150–200 мкм. Цим методом можна визначати слідові кількості токсичних елементів, тому він з успіхом використовується при аналізі об'єктів навколишнього середовища.

Створений ТШХ-аналізатор, що дозволяє після розділення автоматично отримувати компоненти прямо із шару сорбенту для подальшого визначення. Цей прилад випускається промисловістю для масових аналізів.

За чутливістю та можливістю визначення речовин у складних сумішах та в малих кількостях ТШХ є одним з найчутливіших методів аналітичної хімії.

4.6.2. Паперова хроматографія

Носієм нерухомої фази в паперовій хроматографії є смужки фільтрувального паперу, який не містить мінеральних речовин (хроматографічний папір). Розділення речовин відбувається внаслідок розподілу їх між водною фазою, що міститься в целюлозі, і рухомою фазою. У нерухомій фазі речовина може утримуватися не тільки

через розчинення в адсорбованій папером воді, але і адсорбуватися папером. Це означає, що хроматографічне розділення на папері може відбуватися не тільки за розподільним механізмом, але і за адсорбційним. Папір можна також імпрегнувати іонообмінними смолами, тоді буде переважати механізм іонного обміну. Хроматографія на папері за механізмом розділення може бути також осадовою та ін.

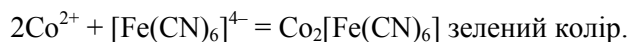
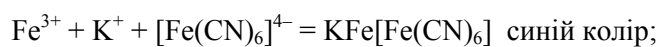
Техніка експерименту. Метод хроматографії на папері в експериментальному відношенні (і, до певної міри, теоретичному) близький до методу ТШХ. На смужку хроматографічного паперу наносять краплю водного розчину, що містить речовини, які розділяють. Папір підвішують в закритій камері, при цьому її край опускають в посудину з розчинником (рис. 4.9), наприклад, в бутиловий спирт.



Рис. 4.9. Камера для розділення в паперовій хроматографії.

Через деякий час папір висушують та „проявляють” реагентом, що для нього підходить, щоб отримати різні забарвлені сполуки (Додаток 4). Наприклад, якщо розчин,

що аналізується, – суміш Fe^{3+} - та Co^{2+} -іонів, а розділені зони обробляємо розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то зона, що містить іони Fe^{3+} , забарвлюється в синій колір, а зона Co^{2+} – в зелений:



Папір для хроматографії, що випускається промисловістю, складається з пучків волокон целюлози, молекули якої поєднані між собою водневими зв'язками. В волокнах целюлози міститься незначна кількість зв'язаної води, а в проміжках між волокнами знаходиться значно більша кількість води. До складу целюлози входять гідроксильні, карбоксильні, карбонільні (альдегідні і кетонні) функціональні групи, що необхідно враховувати при виборі проявника для органічних сполук після проведення хроматографічного розділення.

Для виробництва паперу для хроматографії використовують високосортну бавовну, яка представляє собою чисте целюлозне волокно. З деревної клітковини зазвичай не виготовляють хроматографічний папір, так як цю сировину необхідно ретельно очищувати, при цьому довжина волокон, яка визначає найважливіші властивості паперу для хроматографії, стає коротшою. В даний час промисловість випускає папір для хроматографії № 1, 2, 3, 4 з різною щільністю. Найбільше застосування у хроматографії має папір № 1. Із збільшенням номера щільність паперу зростає і зменшується швидкість хроматографування. Швидкість руху рухомої фази в різних напрямках різна, тому смужки паперу слід нарізати вздовж

волокна, щоб напрямок руху розчинника співпало з напрямком волокна.

Для хроматографічного розділення гідрофобних речовин папір імпрегнують різними гідрофобними речовинами: нафталеном, парафіном, розчином каучуку тощо. Такий гідрофобний папір слугує носієм для *неполярних нерухомих фаз*. Як рухомі фази у цьому випадку використовують суміші кислот з нижчими спиртами. Такий варіант розподільної хроматографії дозволяє розділити як органічні, так і неорганічні складні суміші і називається *методом обернених фаз*.

Хроматографія на папері, в якій розчинник рухається знизу вгору під дією *капілярних сил*, називається *висхідною*. У висхідній хроматографії розчинник, поглинаючись папером, піднімається вгору. Кожен з компонентів суміші, що розділяється, розподіляється між нерухомою та рухомою фазами по різному, тому і швидкості руху речовин, що розділяються, в напрямі руху розчинника будуть різні (рис. 4.10).

При *низхідній* хроматографії рухома фаза, що міститься у верхній частині камери, під дією *гравітаційних сил* рухається донизу по паперу.

Радіальну хроматографію виконують в камері, що складається з двох основ чашок Петрі рівного діаметра, між якими поміщають паперовий диск трохи більшого діаметру. У нижню частину камери наливають розчинник. При хроматографуванні з «хвостиком» вирізають по радіусу паперового диску смугу шириною

2–3 мм (рис. 4.11), загинають її перпендикулярно диску і опускають у розчинник.

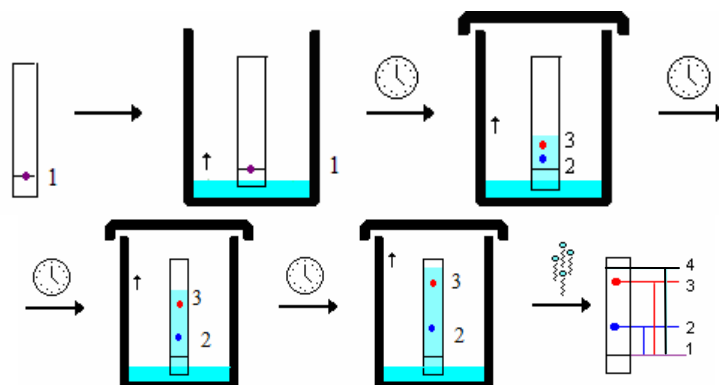


Рис. 4.10. Розділення методом висхідної паперової хроматографії:

- 1- місце нанесення компонентів, що піддаються розділенню;
- 2 – зона компоненту В; 3 – зона компоненту А;
- 4 – висота, на яку піднявся розчинник.

Для отримання хроматограми з «гнотиком» пришивають одним-двома стібками до центру диска паперовий джгутик з смуги паперу шириною 4–5 мм.

Крапля розчину, що аналізується, наноситься в центр паперового диска.

Компоненти, що розділяються, розташовуються навколо центру диска кільцями різного діаметру, які мають форму еліпсів, так як швидкість всмоктування розчинника залежить від напрямку волокон паперу (рис. 4.11). При проявленні хроматограми проводять капілярами з відповідними реагентами від центру диска по радіусу.

Можна розрізати диск на сектори і обробити кожний сектор окремим реагентом.

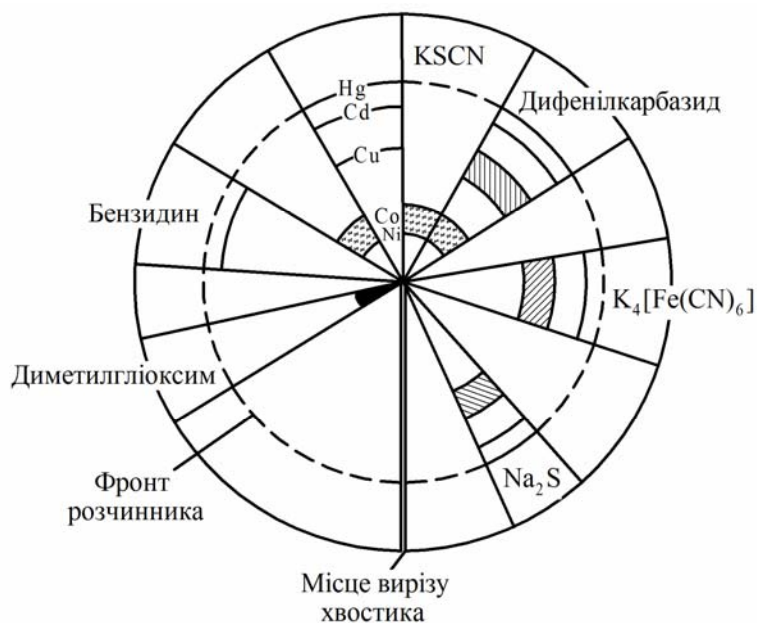


Рис. 4.11. Радіальна хроматограма.

Рухома фаза. Елюент в паперовій хроматографії вибирають виходячи з механізму розділення і, в першу чергу, в залежності від природи нерухокої фази. При використанні чистого (неімпрегнованого) паперу елюентом може бути будь-яка рідина, в якій розчиняється суміш, що аналізується, і яка здатна до переміщення по паперу. Найчастіше за все використовують суміш води і органічних розчинників. З числа органічних розчинників найчастіше використовують спирти (етанол, метанол, *n*-пропанол,

бутанол, аліловий спирт), етери (етиловий, метиловий, діоксани), кетони (ацетон, метилетилкетон, ацетилацетон) естери (метилацетат, етилацетат), органічні основи (піридин), трибутилфосфат, хлороформ. Всі ці розчинники повинні бути насичені водою і мінеральними або органічними кислотами. Кислоти перешкоджають гідролізу солі, сприяють утворенню комплексу іона металу, змінюють рН середовища тощо. Мінеральна кислота, яка додана до розчинника, повинна мати той же аніон, що і солі, які хроматографуються. Як універсальний елюент для паперової хроматографії рекомендують систему, яка являє собою верхній шар суміші ацетатна кислота – *n*-бутанол – вода (1 : 4 : 5) після розшарування.

Іноді одним розчинником не вдається розділити всі речовини в суміші, тоді розділення проводять не одномірною, а двовимірною хроматографією (рис. 4.12). Для цього папір, на який нанесена крапля розчину (що містить суміш речовин), спочатку опускають однією стороною в один розчинник і проводять розділення; потім після висушування повертають папір на 90° і опускають іншою стороною в інший розчинник. Цей спосіб дозволяє розділяти близькі за властивостями суміші. Двовимірну хроматографію використовують також і в ТШХ.

Якісний і кількісний аналіз. Методи якісної ідентифікації і кількісних визначень в паперовій хроматографії аналогічні відповідним методам в ТШХ, що описані вище. При виборі проявляючих реагентів, слід враховувати, що в папері присутні перераховані вище функціональні групи і домішки (лігнін та іони металів).

Ідентифікація компонентів після розділення може бути проведена також на основі R_f (Додаток 5).

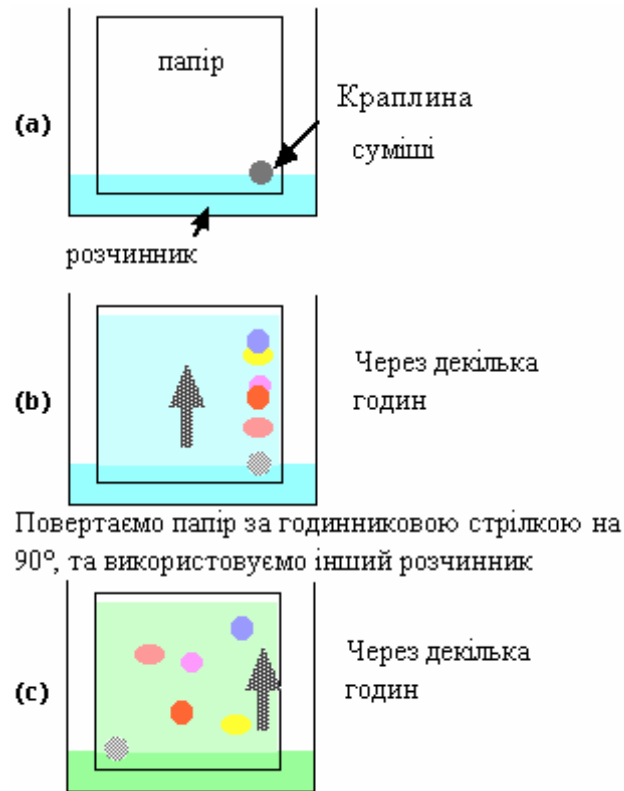


Рис. 4.12. Двовимірна хроматографія на папері.

В методі кількісного аналізу з вимірюванням площі плями використовують логарифмічну залежність площі плями S від концентрації компонента c в кожній плямі:

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

4.7. Контрольні запитання

1. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в рідинній хроматографії: *рідинна хроматографія, рідинно-рідинна хроматографія, рідинно-твердофазна хроматографія, рідинно-гелева хроматографія, розподільна хроматографія, гель-проникаюча хроматографія, ексклюзивна хроматографія, нормально-фазова хроматографія, хроматографія з оберненими фазами, вискоєфективна рідинна хроматографія.*
2. Порівняйте роль рухомих фаз в газо-рідинній та рідинній хроматографії.
3. У чому суть хроматографії з оберненими фазами?
4. Назвіть найпоширеніші розчинники і сорбенти в адсорбційній рідинній хроматографії.
5. Поясніть, що таке поверхнево-пористий носій і які його переваги перед простими носіями?
6. На чому заснована розподільна колонкова хроматографія?
7. Поясніть, чим відрізняється хімічно зв'язана нерухома фаза від простої рідкої фази, що застосовуються в розподільній колонковій хроматографії?
8. Чому носії з твердими інертними ядрами, покриті тонкою оболонкою рідкої фази, мають більшу перевагу при хроматографуванні?
9. Які механізми розділення можуть бути використані в ВЕРХ?
10. Яка роль основних вузлів в рідинному хроматографі високого тиску?

11. Дайте визначення наступних термінів, що використовуються в рідинній хроматографії: *ізократичне елюювання, градієнтне елюювання*.
12. Що спільного та які принципові відмінності рідинного хроматографа високого тиску від газового хроматографа?
13. Перерахуйте типи детекторів, які використовуються в ВЕРХ.
14. Яка сутність хроматографічного розділення за методом осадової хроматографії?
15. Дайте визначення наступних термінів: *площинна хроматографія, паперова хроматографія, тонко-шарова хроматографія*.
16. За якими ознаками можна виявити плями визначуваних речовин на паперових та тонкошарових хроматограмах?
17. Які переваги двовимірної хроматографії в порівнянні з простою одновимірною в паперовій чи тонкошаровій хроматографії?
18. Як ідентифікують плями органічних сполук в методі ТШХ?
19. Яким чином проводять кількісне визначення компонентів після їх розділення методом ТШХ?
20. Які області застосування, переваги та недоліки а) тонкошарової хроматографії; б) осадової хроматографії?
21. У чому сутність розподільної хроматографії на папері? Дайте визначення R_f .
22. Від яких факторів залежить швидкість переміщення і R_f в паперовій хроматографії?

23. Як виконується якісний аналіз методом розподільної рідинної хроматографії на папері а) суміші катіонів; б) суміші органічних сполук (амінокислот)?
24. Як виконується кількісний аналіз методом розподільної рідинної хроматографії на папері?

4.8. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Рідинна хроматографія”

1. При розділенні фенола і *n*-бромфенола методом рідинної хроматографії отримані наступні результати: для фенола $V_R = 5,5 \text{ см}^3$, $w = 3,0 \text{ см}^3$; для *n*-бромфенола $V_R = 10,3 \text{ см}^3$, $w = 5,5 \text{ см}^3$. Довжина колонки 120 мм. Розрахуйте для кожного піку число теоретичних тарілок і висоту, еквівалентну теоретичній тарілці, а також роздільчу здатність для цих піків.

Відповідь: $N = 54$ (фенол), $N = 56$ (*n*-бромфенол), $R_s = 1,13$.

2. Коефіцієнт розподілу Hg(II) між водним розчином нітратної кислоти і метилізобутилкетонем (МІБК) рівний 1,42. Коефіцієнт розподілу Cd(II) в цих умовах становить 0,08. А) Розрахуйте об'єм утримування V_R при елююванні Hg(II) та Cd(II) розчином нітратної кислоти з тефлонової колонки, яка містить 10 см^3 МІБК, якщо об'єм водної фази рівний 8 см^3 . Б) Розрахуйте V_R для цих елементів, якщо елюювання проводять МІБК, а нерухомою фазою є силікагель, просочений водним розчином нітратної кислоти. Об'єм розчину нітратної кислоти рівний 10 см^3 , а об'єм МІБК – 8 см^3 . Порівняйте отримані результати і виберіть кращий спосіб розділення Hg(II) і Cd(II).

Відповідь: А) V_R (Hg(II)) = $22,2 \text{ см}^3$; V_R (Cd(II)) = $8,8 \text{ см}^3$.

3. Зразок хроматографують на колонці довжиною 0,5 м, що містить нерухому органічну фазу (октадецилсилікон), хімічно зв'язану з носієм на основі кремній діоксиду. Якщо як розчинник використовують суміш метанол-вода (3: 1), то всі компоненти зразка елюються протягом 5 хв з поганою роздільною здатністю. Які умови треба змінити, щоб домогтися гарного розділення всіх компонентів?

4. Значення R_f при хроматографічному розділенні іонів на папері в середовищі бутанолу, насиченого 2 М НСІ, складають: Cd^{2+} – 0,6; Zn^{2+} – 0,6; Bi^{3+} – 0,5; Al^{3+} – 0,1; Co^{2+} – 0,1; Ca^{2+} – 0,0. Які з іонів не можуть бути чітко ідентифіковані з суміші а) Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} ; б) Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ; в) Bi^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ?

5. Сполука А пройшла 7,6 см від лінії старту на хроматографічній пластинці, в той час як фронт розчинника пройшов 16,2 см. Розрахуйте R_f сполуки А. На ідентичній пластинці фронт розчинника просунувся на 14,3 см від лінії старту. Знайдіть положення сполуки А на цій пластинці.

Відповідь: 6,7 см.

6. Значення R_f хінозоліну рівне 0,50 на першому зразку силіцій діоксиду при використанні як розчинника суміші бензен – метанол у відношенні 1 : 3. На іншому зразку силіцій діоксиду з тим же розчинником і тією ж речовиною, що аналізують, отримано значення $R_f = 0,40$. Який силіцій діоксид більш активний?

7. При визначенні адипінової кислоти в продукті гідроксидування бутадієну методом паперової хроматографії плями, які проявлені метиловим червоним, вирізали, висушили і зважили. Для стандартних серій з різним вмістом адипінової кислоти отримали наступні дані:

Маса кислоти, мкг	5,0	10,0	15,0	20,0
Маса паперу з плямою, мг	61	106	146	186

Наважку зразка, який аналізують, масою 100 мг розчинили в 10 см³ води і хроматографували порції об'ємом 0,05 см³. Середня маса отриманої плями склала 85 мг. За рівнянням градувального графіка, обробленого методом найменших квадратів, визначте масу адипінової кислоти в аналізованому продукті і масову частку.

Відповідь: 1,74%.

8. Для визначення диоксидифенілметану в харчових продуктах використовували метод тонкошарової хроматографії. Для стандартних зразків отримані наступні результати:

Концентрація диоксидифенілметану, мкг/0,02 см ³	5,0	10,0	15,0	20,0
Площина плями S , мм ²	7,94	12,59	15,85	27,10

Для побудови градувального графіка використана залежність $\lg S - \lg c$.

Наважку овочів масою 250 г обробили спиртом, який потім упарили до 5,00 см³. 0,02 см³ отриманого розчину хроматографували методом ТШХ і отримали пляму площею 26,55 мм². За рівнянням градувального графіку, обробленого методом найменших квадратів, визначте концентрацію диоксидифенілметана в овочах (мг/кг).

Відповідь: 19,85 мг/кг.

4.9. Словник термінів з теми „Рідинна хроматографія”

1. **Величина R_f** – у паперовій і тонкошаровій хроматографії відношення відстаней, що пройшли центр зони компонента (пляма) і рухома фаза одночасно.
2. **Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)** – рідинна хроматографія високого тиску (швидкісна рідинна хроматографія).
3. **Відстань міграції розчинника** – відстань, яку пройшов фронт розчинника.
4. **Гель-проникаюча хроматографія** – розділення, засноване головним чином на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою. Термін „гель-фільтрація” не рекомендується.
5. **Градiєнтне елювання** – методика елювання, відповідно до якої склад елюенту безперервно змінюється.
6. **Двовимірна хроматографія** – методика елювання з вимушеною міграцією компонентів суміші, що розділяють, спочатку в одному напрямку, а потім – в перпендикулярному йому напрямку. Обидва елювання зазвичай проводять з різними елюентами. Двовимірну методика елювання застосовують в паперовій і тонкошаровій хроматографії.
7. **Зона** (у хроматографії) – частина хроматографічної колонки або хроматографічного шару, де локалізується один або декілька компонентів зразка (суміші, що розділяють).

8. **Імобілізовані рідини** – рідини, які закріплені на нерухомій фазі і утримуються на ній за рахунок фізичної адсорбції.

9. **Ізократичне елюювання** – методика елюювання, відповідно до якої елюент має постійний склад.

10. **Іонообмінна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінності у здатності компонентів, що розділяються, до іонного обміну.

11. **Константа розподілу** – відношення концентрації компонента в одній певній формі в нерухомій фазі до концентрації його в тій же формі в рухомій фазі за умов рівноваги.

12. **Концентраційний коефіцієнт розподілу, D_c** – відношення аналітичних (загальних) концентрацій компоненту в нерухомій і рухомій фазах:

$$D_c = \frac{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{нерухомої фази}}{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{рухомої фази}}$$

13. **Крива елюювання** – хроматограма або частина хроматограми, яка була зареєстрована при використанні методики елюювання.

14. **Масове відношення розподілу, D_m** – відношення кількості компоненту (ммоль) в нерухомій і рухомій фазах.

15. **Мітка** – речовина порівняння, яка хроматографується спільно із зразком для полегшення ідентифікації компонентів.

16. **Нормально-фазова хроматографія** – методика елюювання в рідинній хроматографії, у відповідності з

якою для розділення використовують полярну нерухому фазу і менш полярну або неполярну рухому фазу.

17. **Осадова хроматографія** – розділення, засноване на відмінності у розчинності осадів, що утворюють компоненти суміші, яка розділяється, з осаджувачем, який знаходиться в порах твердої інертної фази (**твердий носій**).

18. **Пластинка-підкладка** – пластинка, на якій закріплений тонкий шар в тонкошаровій хроматографії.

19. **Площинна хроматографія** – розділення, яке проводять на спеціальному папері (**паперова хроматографія**) або в тонкому шарі сорбенту, що наноситься на якусь основу, наприклад, на скляну або алюмінієву пластинку (**тонко-шарова хроматографія**).

20. **Пляма** (у хроматографії) – зона в паперовій або тонкошаровій хроматографії приблизно еліптичної форми.

21. **Рідинна хроматографія (РХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина.

22. **Рідинно-гелева хроматографія (РГХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є гель. Рідинно-гелева хроматографія включає гель-проникаючу хроматографію і іонообмінну хроматографію.

23. **Рідинно-рідинна хроматографія (РРХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є плівка іншої рідини, нанесена на твердий носій.

24. **Рідинно-твердофазна хроматографія (РТХ)** – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є тверда речовина.
25. **Розмиття фронту** – асиметрія піку, при якому передній фронт менш крутий, чим інші, по відношенню до фонові лінії. У паперовій і тонкошаровій хроматографії **розмиття фронту** – спотворення зони, що виявляється в утворенні розмиті області попереду зони (за передній напрям прийнятий напрям потоку).
26. **Розподільна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінностях в розчинності речовин (компонентів) в нерухомій рідкій фазі (газо-рідинна хроматографія) або на відмінностях в розчинності компонентів в рухомій і нерухомій рідких фазах (рідинно-рідинна хроматографія).
27. **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.
28. **Стартова точка (або лінія в площинній хроматографії)** – точка або лінія на хроматографічному шарі, куди вводять суміш, яка має бути хроматографована.
29. **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.

30. **Утворення хвоста** – асиметрія піку, при якому передній фронт вище інших по відношенню до фонові лінії. У паперовій і тонкошаровій хроматографії **утворення хвоста** – спотворення зони, що виявляється в утворенні розмиті області позаду зони (за передній напрям прийнятий напрям потоку).
31. **Фронт розчинника** – лінія фронту елюенту (в площинній хроматографії).
32. **Хімічно закріплена фаза** – рідка фаза, прищеплена до носія за допомогою хімічної реакції і ковалентно пов'язана з ним.
33. **Хроматографія з оберненими фазами** або **обернено-фазова хроматографія** – методика елюювання в рідинній хроматографії, у відповідності з якою для розділення використовують відносно неполярну нерухому фазу (наприклад, папір, оброблений вуглеводнями, або силікагель, оброблений алкілхлоросиланами) і полярну рухому фазу, наприклад, воду або метанол.

**РОЗДІЛ 5. ІОННИЙ ОБМІН
ТА ІОНООБМІННА І ІОННА ХРОМАТОГРАФІЯ**

Ключові слова:

<i>Український варіант</i>	<i>Російський варіант</i>	<i>Англійський варіант</i>
<i>Аніонний обмін</i>	<i>Анионный обмен</i>	<i>Anion exchange</i>
<i>Аніонообмінник</i>	<i>Анионообменник</i>	<i>Anion exchanger</i>
<i>Вагове набрякання в розчиннику, w_s</i>	<i>Весовая набухаемость в растворителе</i>	<i>Weight swelling in solvent</i>
<i>Відносне об'ємне набрякання</i>	<i>Относительная объемная набухаемость</i>	<i>Volume swelling ratio</i>
<i>Демінералізована вода</i>	<i>Деминерализованная вода</i>	<i>Demineralized water</i>
<i>Ємність шару іонообмінника до проскоку Q_B</i>	<i>Емкость слоя ионообменника до проскока</i>	<i>Break-through capacity of ion-exchanger bed</i>
<i>Іонна хроматографія</i>	<i>Ионная хроматография</i>	<i>Ion chromatography</i>
<i>Іонний обмін</i>	<i>Ионный обмен</i>	<i>Ion exchange</i>
<i>Іоногенні групи</i>	<i>Ионогенные группы</i>	<i>Inorganic groups</i>
<i>Іонообмінна колонка</i>	<i>Ионообменная колонка</i>	<i>Ion exchange column</i>
<i>Іонообмінна мембрана</i>	<i>Ионообменная мембрана</i>	<i>Ion exchange membrane</i>
<i>Іонообмінна хроматографія</i>	<i>Ионообменная хроматография</i>	<i>Ion exchange chromatography</i>
<i>Іонообмінник</i>	<i>Ионообменник</i>	<i>Ion exchanger</i>
<i>Катіонний обмін</i>	<i>Катионный обмен</i>	<i>Cation exchange</i>
<i>Катіонообмінник</i>	<i>Катионообменник</i>	<i>Cation exchanger</i>
<i>Кисла форма катіонообмінника</i>	<i>Кислотная форма ионообменника</i>	<i>Acid form of cation exchanger</i>

<i>Коефіцієнт селективності, $k_{A/B}$</i>	<i>Коэффициент селективности</i>	<i>Selectivity coefficient</i>
<i>Компенсаційна колонка</i>	<i>Компенсационная колонка</i>	<i>Compensating column</i>
<i>Концентраційний коефіцієнт розподілу, D_c</i>	<i>Концентрационный коэффициент распределения</i>	<i>Concentration distribution ratio</i>
<i>Концентрування</i>	<i>Концентрирование</i>	<i>Collection</i>
<i>Макропористий іонообмінник</i>	<i>Макропористый ионообменник</i>	<i>Macroporous ion exchanger</i>
<i>Матриця смоли</i>	<i>Матрица смолы</i>	<i>Matrix</i>
<i>Мікрокомпонент</i>	<i>Микрокомпонент</i>	<i>Microcomponent</i>
<i>Монофункціональний іонообмінник</i>	<i>Монофункциональный ионообменник</i>	<i>Monofunctional ion exchanger</i>
<i>Об'ємна ємність іонообмінника Q_v</i>	<i>Объемная емкость ионообменника</i>	<i>Volume capacity of ion exchanger</i>
<i>Основна форма аніонообмінника</i>	<i>Основная форма анионообменника</i>	<i>Base form of anion exchanger</i>
<i>Поліфункціональний іонообмінник</i>	<i>Полифункциональный ионообменник</i>	<i>Polyfunctional ion exchanger</i>
<i>Практична питома ємність іонообмінника Q_A</i>	<i>Практическая удельная емкость ионообменника</i>	<i>Practical specific capacity of ion exchanger</i>
<i>Протиіони</i>	<i>Противоионы</i>	<i>Counter ions</i>
<i>Реакція іонного обміну</i>	<i>Ионообменная реакция</i>	<i>Ion exchange reaction</i>
<i>Сольова форма іонообмінника</i>	<i>Солевая форма ионообменника</i>	<i>Salt form of ion exchanger</i>
<i>Теоретична питома ємність іонообмінника Q_o</i>	<i>Теоретическая удельная емкость ионообменника</i>	<i>Theoretical specific capacity of ion exchanger</i>
<i>Фактор розділення, α (A/B)</i>	<i>Фактор разделения</i>	<i>Separation factor</i>
<i>Фіксовані іони</i>	<i>Фиксированные ионы</i>	<i>Fixed ions</i>

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*.

Іонна хроматографія – високоефективний варіант колонкової іонообмінної хроматографії з кондуктометричним детектуванням розділених іонів.

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.

5.1. 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*

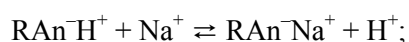
іоніти, здатні обмінюватися і катіонами, і аніонами. Такі іоніти називаються *амфолітами*.

Іоніт складається з каркасу (*матриці*), який володіє позитивним або негативним зарядом, що компенсується зарядом іонів протилежного знаку, тому в цілому 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.

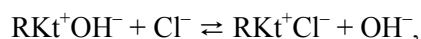
В порах іоніту містяться не тільки протиіони, але й розчинник і розчинені речовини. Тому поряд з обміном в іоніті відбуваються і такі процеси, як *набрякання*, що пов'язане з поглинанням розчинника, і *адсорбція* розчинених речовин.

Процеси іонного обміну на іонітах можна проілюструвати наступними реакціями:

катіонний обмін:



аніонний обмін:



де R – каркас іоніту, який містить іоногенну групу An^- або Kt^+ , яка обумовлює заряд каркасу; H^+ і 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 H^+ , то говорять, що цей катіоніт буде знаходитись у гідрогенній формі

(H⁺-формі). Аніоніт, для якого протиіоном є, наприклад, хлорид-іон, буде знаходитись в хлоридній формі (Cl⁻-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.

5.2. 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.

5.2.1. 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 OH^- на іони Cl^- , SO_4^{2-} та 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.

5.2.2. 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.

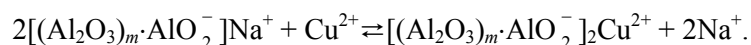
Плавлені пермутити отримують сплавленням суміші соди, поташу, польового шпату і каоліну. Не дивлячись на те, що плавлені пермутити мають неправильну структуру, вони дуже схожі з цеолітами.

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.

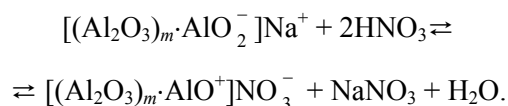
Внаслідок досить великої ємності поглинання (2–3 ммоль екв./г) пермутити застосовують для знесолювання води, очистки розчинів від домішок, розділення суміші речовин, вилучення іонів з відходів виробництва.

Неорганічним іонітом є спеціально активований алюміній оксид. Метод одержання алюміній оксиду,

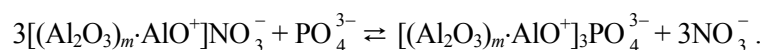
здатного до іонного обміну, розроблений Є. Н. Гапоном і Г. М. Шуваєвою. Він полягає в отриманні алюміній оксиду осадженням з розчину натрій алюмінату. Одержаний таким чином катіоніт називають алюмінатним алюміній оксидом, йому відповідає формула $[(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^-]Na^+$, тобто катіоніт одержується 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/дм³:



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.

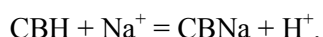
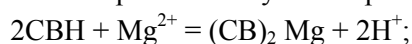
Крім пермутитів і алюміній оксиду, з синтетичних неорганічних іонітів потрібно назвати гелі Цирконію, які володіють катіонообмінними властивостями.

5.2.3. Іоніти на основі карбонових матеріалів

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:



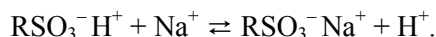
Динамічна обмінна ємність сульфованого вугілля рівна 0,750–0,960 ммоль екв./г.

5.2.4. 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.

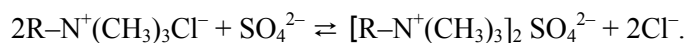
У процесі синтезу або шляхом обробки отриманого полімеру їм надають іонообмінні властивості. Наприклад, сульфуванням співполімеру стиролу і дивінілбензену отримують катіонообмінну смолу, що містить здатні до іонного обміну кислотні сульфогрупи $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Ця група

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. 5.1 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).

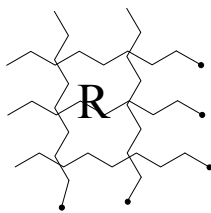


Рис. 5.1. Каркас синтетичного іонообмінника.

Матриця іоніту гідрофобна. Введення фіксуєчих 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 H^+ -формі) і гідроксид-іонів (для аніонітів в OH^- -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. 5.4, 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 $-SO_3H$, які

введені в ароматичне кільце полімеру (рис. 5.2). 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.

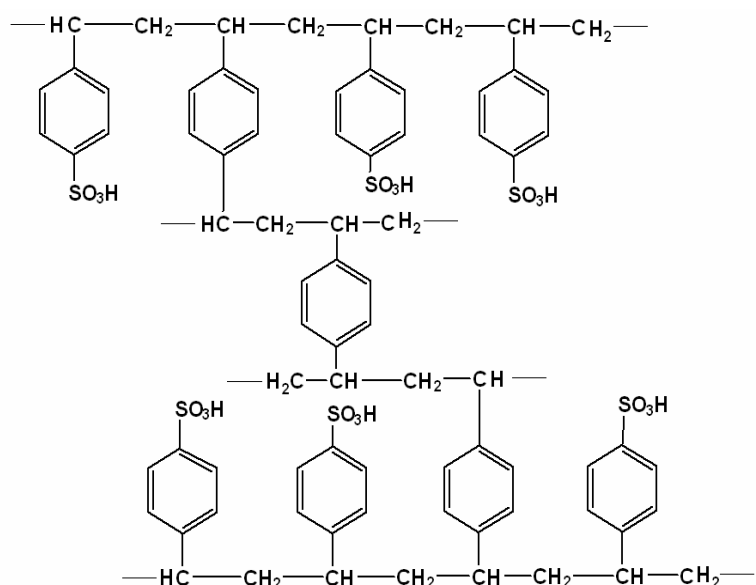
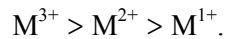


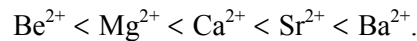
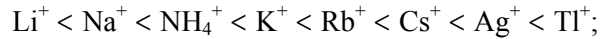
Рис. 5.2. Структура катіоніту КУ-2-8.

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:



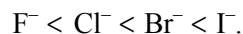
Чим правіше розташований іон у такому ряді, тим вища спорідненість його до катіонообмінника.

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. 5.3).

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:



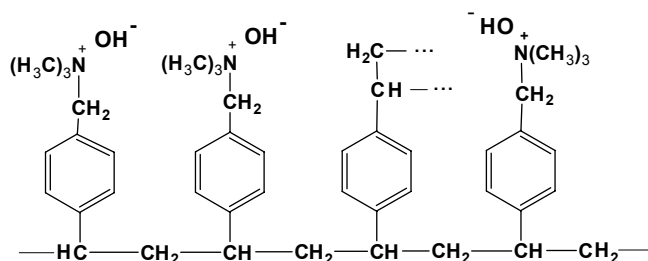


Рис. 5.3. Структура аніоніту АВ-17.

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. 5.4, 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. 5.4. 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.

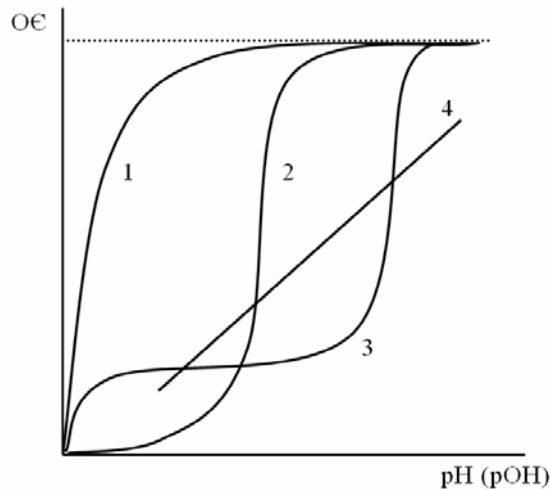


Рис. 5.4. Криві залежності обмінної ємності іоніту від рН розчину: 1– I тип іонітів; 2– II тип іонітів; 3– III тип іонітів; 4– IV тип іонітів.

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. 5.4, 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.

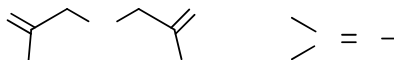
IV тип – іоніти, обмінна ємність яких з ростом рН або рОН безперервно збільшується. Іоніти, які відносяться до цього типу, поведуть себе подібно суміші багатьох кислот або основ різноманітної сили. Залежність обмінної ємності від рН для катіонітів такого типу, зображена графічно, близька до прямої (рис. 5.4, 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.

5.2.5. Коротка характеристика деяких іонообмінних смол

Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має структуру гелю, містить тільки один тип іонообмінних груп – сульфогрупу. Катіоніт отримують сульфуванням співполімеру стирену 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 H^+ -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 стирену 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 стирену 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.

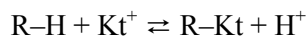
Сильнокислотний катіоніт КУ-1 є біфункціональним катіонітом, що містить сульфогрупи і фенольний залишок. Його отримують конденсацією фенолсульфо кислоти з формальдегідом у кислому середовищі. Катіоніт відрізняється стійкістю в кислих, нейтральних і слабколужних середовищах, але руйнується при дії концентрованих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

На вітчизняному підприємстві ПАТ «Азот» у м. Черкаси працює цех виробництва іонообмінних смол, який випускає гелеві катіоніти **КУ-2-8** у Na^+ та H^+ -формах, **КУ-2-8-КР** (крупнозернистий), **КУ-2-8-чС** (чистий), макропористі катіоніти **КУ-23-10/60** та **КУ-23-4/60** і аніоніт **АВ-17-8**.

5.3. 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:

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

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

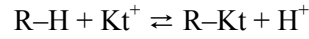
$$K_{\text{обм}}^a = \frac{\overline{a}(\text{Kt}^+) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{H}^+) \cdot \overline{a}(\text{Kt}^+)}$$

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбуємості іонів. Якщо $K_{\text{обм}} = 1$, сорбційна здатність іона, що витісняється, та іона, що витісняє, однакова; якщо $K_{\text{обм}} > 1$, сорбційна здатність іона, що витісняє, більша; якщо $K_{\text{обм}} < 1$, 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 см³ набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/см³ розчину. Для реакції катіонного обміну:



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

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

$$V_R = V_m + D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}$$

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

$V_{\text{нерух. фази}}$ – 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 см³ хв⁻¹;

t_R (абсолютний час утримування) – 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. Величину D_m можна розрахувати за експериментально визначеним об'ємом утримування іона:

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

Можливість розділення катіонів (аніонів) на колонці можна передбачити, знаючи фактор розділення цих іонів α (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

катионообмінником, мають різні за величиною заряди, то необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, для обміну сульфат- і хлорид- іонів з розчину на аніонообміннику коефіцієнт селективності дорівнює:

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

5.4. 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 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 г/см^3 і розраховують за формулою:

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

де m – наважка іоніту, г; V – об'єм іоніту, см^3 .

Вологість товарної смоли визначається зменшенням маси смоли при висушуванні наважки іоніту при температурі $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

Іонообмінні смоли не розчинні у воді, але при зануренні у воду поглинають її, тобто набрякають. 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. Чим більше в структурі смоли гідрофільних іоногенних груп (чим більша ємність смоли), тим більше іонообмінник схильний до набрякання. При незначній кількості поперечних зв'язків в матриці іонообмінника набрякання значно збільшується і, навпаки, при значному ступеню поперечного зшивання набрякання зменшується, оскільки йому заважають поперечні зв'язки.

При визначенні набрякання бюкс зі смолою, яка набрякла, доводять у сушильній шафі при температурі 105 °С до постійної маси. Розрахунок коефіцієнту 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.

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 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

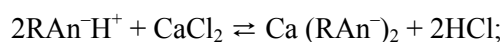
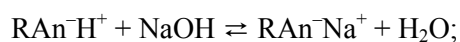
міститься в 1 см^3 набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).

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.

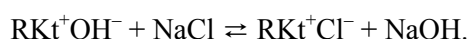
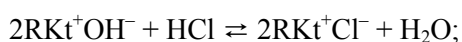
Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два *методи* – *статичний і динамічний*.

Практичну обмінну 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_B 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 см³ 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./см³. 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./см³.

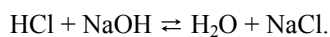
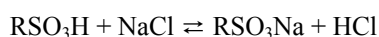
Обмінна ємність, яка визначається в статичних умовах, може відрізнятись від величини обмінної ємності, яка отримана у динамічних умовах.

Розглянемо приклади розрахунку статичної та динамічної обмінної ємності іоніту.

Приклад 5.1. До 0,5462 г сухої іонообмінної смоли в сульфокислотній формі додали до 100 см³ 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/дм³, використовуючи індикатор метиловий оранжевий. На титрування використано 24,50 см³ стандартного розчину NaOH. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

Розв'язання:

1. Сутність визначення статичної обмінної ємності можна представити рівняннями:



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

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

3. Статичну обмінну ємність катіоніту розраховуємо за формулою:

$$\text{COE} = \frac{n(\text{H}^+)}{m(\text{RSO}_3\text{H})} = \frac{2,5750}{0,5462} = 4,71 \text{ ммоль/г,}$$

де $m(\text{RSO}_3\text{H})$ – наважка сухого товарного катіоніту, г.

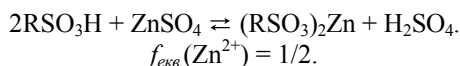
Відповідь: COE = 4,71 ммоль/г.

Приклад 5.2. Через колонку, яка містить 6,00 г катіоніту з вологістю 20,0%, пропустили 250 см³ розчину ZnSO₄ з молярною концентрацією 0,05000 моль/дм³. Елюат збирали порціями об'ємом

50,0 см³. В кожній порції визначали вміст іонів Цинку титруванням ЕДТА і отримали наступні значення молярних концентрацій розчину Zn²⁺ (моль/дм³): I – 0,008000; II – 0,02900; III – 0,03800; IV – 0,05000; V – 0,05000 моль/дм³. Визначити повну динамічну обмінну ємність катіоніту (ммоль екв./г), враховуючи фактор еквівалентності іона Zn²⁺ в реакції іонного обміну рівним 1/2.

Розв'язання:

1. Сутність іонного обміну на катіоніті можна представити рівнянням:



2. Розраховуємо кількість речовини еквівалента Zn²⁺, яка поглинається катіонітом з кожної порції розчину об'ємом 50,0 см³:

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

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

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

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

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

3. Обраховуємо загальну кількість речовини еквіваленту Zn²⁺, яка поглинена 6,00 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.

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

Відповідь: ПДОЄ = 1,56 ммоль (1/2 Zn²⁺)/г.

5.5. 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.

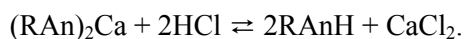
Порцію товарного зразку промивають дистильованою водою для видалення дрібних часточок катіоніту, заливають дистильованою водою і залишають для набрякання на добу.

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 2М 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 см³ 2М 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

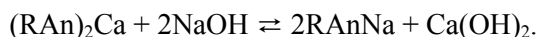
100 см³ води. У випадку утворення у колонці пухирців повітря іоніт потрібно розрихлити скляною паличкою.

Таким же способом *регенерують катіоніт*, пропускаючи крізь колонку 2 М розчин НСІ або Н₂SO₄. Так, наприклад, якщо катіоніт раніше сорбував іони Кальцію, то регенерацію його можна зобразити за схемою:



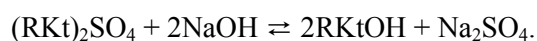
При регенерації відмивку катіоніту проводять від сорбованих раніше іонів, в нашому прикладі – від іонів Кальцію (проба з амоній оксалатом).

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

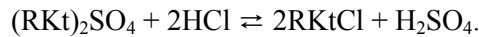


При підготовці *аніоніту* до проведення експерименту йому також дають набрякнути в дистильованій воді впродовж доби, потім переносять в ділильну ліжку і промивають 2 М розчином НСІ до повного видалення ферум(III)-іонів. Після цього аніоніт промивають дистильованою водою, а потім 1 М розчином NaOH до 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 ОН⁻-форму аніоніту.

Регенерацію відробленого аніоніту проводять 1М розчином лугу або кислоти. Так, наприклад, якщо аніоніт раніше поглинув SO₄²⁻-іони, то регенерацію його лугом можна представити схемою:



Регенерацію аніоніту кислотою можна представити схемою:



Промивання водою до рН 5–6 завершує регенерацію.

5.6. 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 (класична 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 Cl^- -формі, оскільки більшість іонів металів утворюють в концентрованих хлоридно-кислих розчинах аніонні комплекси. Розчин зразка, що розділяють, у 10 *M* або 11 *M* розчині хлоридної кислоти вводять в колонку, яка заповнена аніонітом в Cl^- -формі. (Заздалегідь колонку промивають 10 *M* або 11 *M* розчином хлоридної кислоти.)

Іони металів, що утворюють хлоридні комплекси, залишаються у колонці, а інші іони елюються. 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 Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} і Fe^{3+} крізь колонку, іони Ni^{2+} вільно проходять крізь неї і їх можна повністю відокремити, промиваючи колонку 9 М розчином хлоридної кислоти. Іони Fe^{2+} , Co^{2+} і Fe^{3+} послідовно елюються 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}N і ^{15}N можуть бути розділені на сульфокатіоніті у вигляді NH_4^+ , так як $^{14}\text{NH}_4^+$ сорбується гірше і тому елюється раніше, ніж $^{15}\text{NH}_4^+$.

Іонообмінна хроматографія може бути застосована і для розділення органічних речовин. Так амінокислоти сорбуються аніонами і можуть бути елюовані 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.

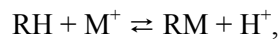
2. Концентрування цінних мікроелементів з природних і промислових вод.

3. Концентрування для аналізу розбавлених розчинів.

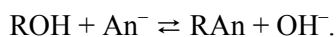
Методики концентрування на катіоніті КУ-2 для аналізу розбавлених розчинів іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} викладені в лабораторних роботах № 6 і № 7 відповідно.

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 H^+ -формі і аніоніту в OH^- -формі. В результаті обміну з катіоном в розчині з'являються H^+ -іони і він буде кислим:



а в результаті обміну з аніоном в розчині з'являються OH^- -іони:

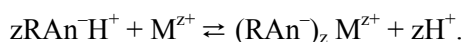


Але H^+ - і OH^- -іони в розчині взаємодіють з утворенням води, зміщуючи рівновагу іонного обміну до повного видалення катіонів і аніонів з розчину. Таким чином отримують демінералізовану (деіонізовану) воду. Така вода використовується в лабораторіях замість бідистильованої. Питома електропровідність \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.

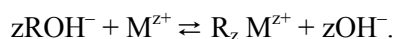
5. Кількісне визначення вмісту солей в розчині.

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

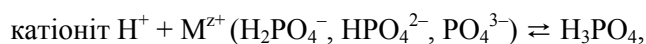


Кислоту, що виділяється, титрують стандартним розчином лугу. Вміст солі у зразку розраховують за рівнянням матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.

В окремих випадках розчини солей можна аналізувати за допомогою аніонообмінної смоли в OH^- -формі:



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



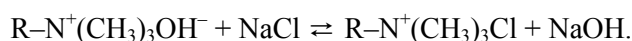
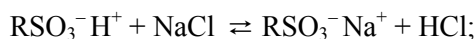
є дві точки еквівалентності. Хлорид-, сульфат- і нітрат-іони при іонному обміні утворюють кислоти HCl, H₂SO₄, HNO₃. На початку титрують усі сильні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃) і фосфатну кислоту до H₂PO₄⁻ (до першої точки еквівалентності) з індикатором метиловим оранжевим або метиловим червоним. Потім з індикатором фенолфталеїном титрують всі сильні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃) і фосфатну кислоту до HPO₄²⁻ (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 H⁺-формі (або аніоніт в OH⁻-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 M⁺-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_4 , тому що співосаджуються з барій сульфатом. Щоб усунути їх вплив, розчин зразку, що аналізується, пропускають через колонку з катіонітом в H^+ -формі і іони, що заважають, обмінюють на іони H^+ . Після цього із розчину, що не містить заважаючих іонів, сульфат-іони осаджують у вигляді BaSO_4 .

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.

5.7. Іонна хроматографія

Сучасне формулювання терміну "іонна хроматографія" (2005 р.) наступне: "Іонна хроматографія включає в себе всі вискоєфективні рідинні хроматографічні (ВЕРХ) методи розділення іонів у колонках, об'єднані з безпосереднім детектуванням в

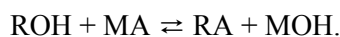
проточному детекторі та кількісним опрацюванням отриманих аналітичних сигналів”. Вказане визначення характеризує іонну хроматографію *безвідносно до механізму розділення та методу детектування*.

Класичний варіант методу іонної хроматографії, розроблений в середині 1970-х років, є високоефективним варіантом колонкової *іонообмінної* хроматографії з кондуктометричним детектуванням розділених іонів.

Класичні іонообмінні полімерні сорбенти не підходили для використання у високоефективному варіанті, оскільки вони стискаються під дією тиску, набрякають в розчинах і молекули речовин, що розділяються, повільно дифундують в пори сорбенту. Не існувало також універсального детектора для детектування неорганічних іонів. Тому в іонній хроматографії класичні іонообмінні смоли були замінені на сорбенти, в яких поверхня пористого скла або полімерної частинки покривалася шаром іонообмінника. Такі сорбенти мали в діаметрі 30–40 мкм. Використовують також пористий силікагель, покритий рідкими іонообмінниками. У таких сорбентах дифузійні процеси помітно прискорювалися в порівнянні з класичними іонообмінниками. Однак такі нові іонообмінні матеріали мають низьку обмінну ємність.

Для детектування неорганічних іонів використовується вимірювання електропровідності, яка змінюється пропорційно концентрації іонів. Оскільки як елюенти в іонній хроматографії використовують розчини сильних електролітів, для зниження їх фонові електропровідності після розділюючої колонки встановлюють другу колонку, котра пригнічує

електропровідність (компенсаційна колонка), заповнену іонообмінником з високою ємністю, де елюент перетворюється в воду або розчин, що має дуже низьку електропровідність, а іони, що розділяються, – в сильні електроліти. Такий варіант отримав назву *двохколонкової іонної хроматографії*. Так, під час розділення аніонів, наприклад, хлорид- та нітрат-іонів, на аніонообмінній колонці відбувається аніонний обмін:



Аніони, що розділяються, елюються з колонки аніонами, що містяться в рухомій фазі. Найбільш поширеними елюентами є 0,001 М розчини натрій гідроксиду або суміші натрій карбонату і гідрогенкарбонату.

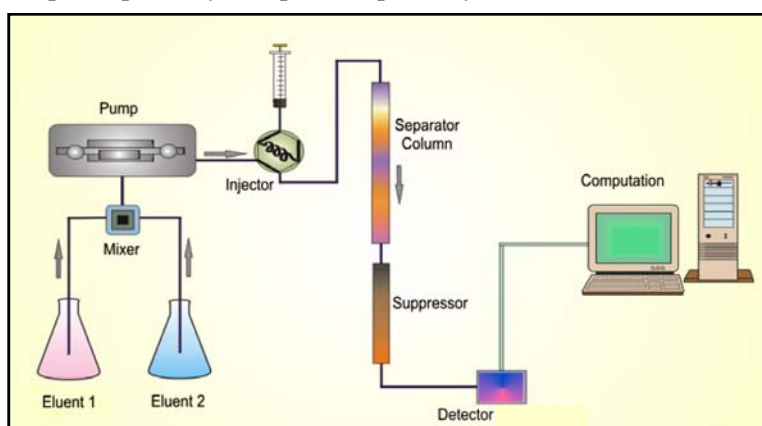
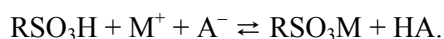
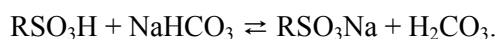
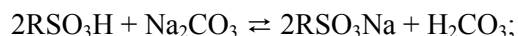


Рис. 5.5. Схема іонного хроматографа.

Іонний хроматограф (рис. 5.5) крім звичайних вузлів – резервуарів для елюента (Eluent 1, Eluent 2), насоса (Pump), розділюючої колонки (Separator column), кондуктометричного детектора (Detector) і самописця,

забезпечений пригнічуючою (компенсаційною) колонкою (Suppressor). Всі з'єднувальні трубки, колонки, крани виготовлені з хімічно інертних матеріалів, що дозволяє працювати з сильнокислотними і сильноосновними елюентами.

Роль пригнічуючої колонки виконує катіонообмінник в кислотній формі (RSO_3H). Елюент і катіони зразка в пригнічуючій колонці обмінюються з катіонообмінником, а аніони детектуються у вигляді сильних кислот HA :



Таке переведення іонів рухомої фази в слабкодисоціюючу карбонатну кислоту пригнічує електропровідність елюента, в той час як аніони, що визначаються, в пригнічуючій колонці не піддаються перетворенню і їх електропровідність може бути детектована з високою чутливістю.

Для визначення катіонів в розділяючих аналітичних колонках використовують катіонообмінники. Як рухому фазу використовують хлоридну кислоту, а пригнічуюча колонка повинна містити аніонообмінник в OH^- -формі.

Недоліком пригнічуючої колонки є те, що її необхідно регенерувати кожні 10 годин, оскільки її ємність обмежена.

Під час використання елюентів з низькою електричною провідністю кондуктометричний детектор приєднують безпосередньо до розділяючої колонки. Такий

варіант іонної хроматографії називають одноколунковою хроматографією. Роль елюентів виконують ароматичні кислоти (бензойна, саліцилова, ізофталева) або їхні солі, рН елюентів змінюється від 3 до 8. Фоновий сигнал може бути скомпенсованим за допомогою електронної схеми.

Сигнал кондуктометричного детектора лінійно залежить від концентрації іонів в широкому діапазоні – від $0,01 \text{ мкг/см}^3$ до 100 мг/см^3 . Межа виявлення 10^{-3} мкг/см^3 . Використовують і інші детектори, наприклад, спектрофотометричний, люмінесцентний, полярографічний – в цьому і є перевага іонної хроматографії. В одноколунковому варіанті можуть бути проаналізованими і органічні аніони, такі, як амінокислоти. Але межі виявлення іонів в одноколунковому варіанті вищі, ніж в двохколунковому, а лінійність графіка знаходиться у більш вузькому інтервалі.

5.8. Задачі для самостійного розв'язування з теми „Іонний обмін та іонообмінна хроматографія”

1. До $50,0 \text{ см}^3$ розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $0,05000 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв.}}(\text{Cd}^{2+}) = 1/2$) додали $3,000 \text{ г}$ сухого катіоніту в H^+ -формі. Після встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ зменшилася до $0,003000 \text{ моль/дм}^3$. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

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

2. До $75,0 \text{ см}^3$ розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $0,05000 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв.}}(\text{Ni}^{2+}) = 1/2$) додали $5,000 \text{ г}$ сухого катіоніту в H^+ -формі. Після

встановлення рівноваги молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ зменшилась до $0,008000$ моль/дм³.
Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

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

3. Через колонку, яка заповнена катіонітом масою $10,00$ г (в розрахунку на абсолютно сухий катіоніт) пропустили $250,0$ см³ розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з молярною концентрацією речовини $0,08000$ моль/дм³. Елюат збирали порціями по $50,0$ см³. В кожній порції визначали вміст іонів Купруму титруванням розчином натрій тіосульфату з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,1000$ моль/дм³ і отримали наступні результати:

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

Розрахувати повну динамічну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: $\text{ПДОЕ} = 1,66$ ммоль $(1/2 \text{Cu}^{2+})/\text{г}$.

4. Яка маса кобальту(II) залишиться в розчині, якщо через колонку, яка заповнена $5,0$ г катіоніту в H^+ -формі пропустили 200 см³ розчину CoSO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05000$ моль/дм³. Повна динамічна обмінна ємність катіоніту дорівнює $1,6$ ммоль $(1/2 \text{Co}^{2+})/\text{г}$. $M(1/2 \text{Co}^{2+}) = 29,46$ г/моль.

Відповідь: $0,0589$ г.

5. Для визначення обмінної ємності катіоніту, що знаходиться в Ca^{2+} -формі, до наважки його масою $2,000$ г додали $25,0$ см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,1000$ моль/дм³. На

титрування залишку NaOH після встановлення рівноваги витрачено стандартний розчин хлоридної кислоти об'ємом $15,7 \text{ см}^3$ ($c(\text{HCl}) = 0,0800 \text{ моль/дм}^3$). Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: $\text{СОЄ} = 0,62 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Ca}^{2+})/\text{г}$.

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

Відповідь: $0,323 \text{ г}$.

7. Компонент має $D_c = 8,4$. Знайти V_R цього компонента на іонообмінній колонці, якщо $V_{\text{верх. фази}} = 1,5 \text{ см}^3$, $V_m = 1,5 \text{ см}^3$. 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 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 Cu^{2+} (ммоль) в кожних 50 см^3 елюату – об'єм елюату (см^3) та розрахувати ДОЄ і ПДОЄ катіоніту.

Відповідь: 0,470 ммоль ($1/2 \text{ Cu}^{2+}$)/г (ДОЄ);
0,801 ммоль ($1/2 \text{ Cu}^{2+}$)/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 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: $\text{COE} = 0,44$ (ммоль ($1/2 \text{ Zn}^{2+}$)/г).

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

Відповідь: 70,8%.

11. Для двох іонів металів А і В розрахувати $V_R(\text{A})$ і $V_R(\text{B})$, використовуючи наступні дані: $D_c(\text{A}) = 2,0$; $D_c(\text{B}) = 8,0$; $V_{\text{нерух. фази}} = 13,0 \text{ см}^3$; $V_m = 7,0 \text{ см}^3$.

Відповідь: $V_R(\text{A}) = 33,0 \text{ см}^3$, $V_R(\text{B}) = 111,0 \text{ см}^3$.

12. Повне розділення чотирьох органічних пуринових основ (А – урацил, В – гуанін, С – цитозин, D – аденін) на іонообмінній колонці розміром $0,2 \times 50 \text{ см}$ досягається, якщо $V_m = 1,57 \text{ см}^3$, $V_R(\text{A}) = 1,57 \text{ см}^3$, $V_R(\text{B}) = 3,68 \text{ см}^3$,

$V_R(C) = 6,10 \text{ см}^3$, $V_R(D) = 11,45 \text{ см}^3$. Розрахувати для кожного іона масове відношення розподілу D_m і фактори розділення α .

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^{3+} , порціями по 20 см^3 2 М розчину хлоридної кислоти, щоб в колонці залишилось не більше 0,05 мг Fe^{3+} ? Коефіцієнт розподілу Fe^{3+} -іонів між іонітом КУ-2 і хлоридною кислотою дорівнює 3,16.

Відповідь: 3 рази.

14. Через колонку з катіонітом в H^+ -формі пропустили 20,00 см^3 розчину КСІ. На титрування елюату витрачено стандартний розчин натрій гідроксиду об'ємом 15,00 см^3 ($c(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/ дм^3). Розрахувати масу КСІ в розчині, що аналізується.

Відповідь: 118,8 мг.

15. Для визначення повної динамічної обмінної ємності катіоніту через колонку з катіонітом в H^+ -формі масою 5 г пропустили 350,00 см^3 0,05000 н. розчину CaCl_2 . При визначенні Ca^{2+} в елюаті в порціях об'ємом 50,00 см^3 були отримані наступні значення концентрацій Ca^{2+} : 0,0030; 0,0080; 0,0150; 0,0250; 0,0400; 0,0500 і 0,0500 моль екв./ дм^3 . Визначити ПДОЄ катіоніту за Кальцієм.

Відповідь: 3,18 ммоль ($1/2 \text{ Ca}^{2+}$)/г).

16. Через колонку з катіонітом в H^+ -формі пропустили 200,00 см^3 розчину, що містить 2,3500 г технічного мідного купоросу. На нейтралізацію кислоти в кожній порції

фільтрату об'ємом $50,00 \text{ см}^3$ витрачено $47,50 \text{ см}^3$ $0,0920 \text{ M}$ розчину КОН. Визначити масову частку Купруму в наважці мідного купоросу.

Відповідь: 23,63 %.

17. Яка маса Нікелю залишиться в розчині, якщо через колонку з 10 г катіоніту в H^+ -формі пропустити $500,0 \text{ см}^3$ розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з титром $0,01399 \text{ г/см}^3$? Повна динамічна обмінна ємність катіоніту в даних умовах рівна $5,00 \text{ ммоль (1/2 Ni}^{2+})/\text{г}$.

Відповідь: 0,7797 г.

18. $20,00 \text{ см}^3$ розчину NaCl із мірної колби ємністю $200,0 \text{ см}^3$ пропустили через катіоніт КУ-2 в H^+ -формі. На титрування елюату витрачено стандартний розчин натрій гідроксиду об'ємом $5,00 \text{ см}^3$ ($T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003580 \text{ г/см}^3$). Визначити масу солі в розчині, що аналізується.

Відповідь: 0,2869 г.

19. До 75 см^3 $0,05 \text{ M}$ розчину NaCl додали деяку кількість катіоніту в H^+ -формі. Після встановлення рівноваги концентрація зменшилась до $0,006 \text{ моль/дм}^3$. Статична обмінна ємність катіоніту $1,65 \text{ ммоль екв./г}$. Яка наважка катіоніту?

Відповідь: 2,00 г.

20. Розрахувати скільки грамів катіоніту КУ-2 в H^+ -формі необхідно для видалення Ca^{2+} -іонів із 1 дм^3 $0,0500 \text{ M}$ розчину CaCl_2 . Статична обмінна ємність катіоніту за $0,0500 \text{ M}$ розчином CaCl_2 рівна $4,50 \text{ ммоль екв./г}$.

Відповідь: 22,22 г.

21. Через колонку, що заповнена 100 см^3 смоли марки КУ-2, пропустили воду з твердістю, що рівна $12,4 \text{ ммоль екв./дм}^3$. Об'єм пропущеної води до появи Ca^{2+} -іонів в елюаті виявився рівним $12,0 \text{ дм}^3$. Визначити динамічну обмінну ємність смоли до проскоку.

Відповідь: $1,49 \text{ ммоль екв./см}^3$.

22. $100,0 \text{ см}^3$ розчину CaCl_2 пропустили через катіоніт в H^+ -формі. На титрування елюату витрачено стандартний розчин калій гідроксиду об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ з концентрацією $1,12 \text{ мг/см}^3$. Визначити вміст солі (г) в розчині CaCl_2 .

Відповідь: $0,0110 \text{ г}$.

23. До $50,00 \text{ см}^3$ розчину, що містить $1 \text{ мг/см}^3 \text{ CaCl}_2$, додали $1,0000 \text{ г}$ сухого катіоніту в H^+ -формі. Після встановлення рівноваги на титрування залишку Кальцію в $25,00 \text{ см}^3$ цього розчину витрачено стандартний розчин ЕДТА об'ємом $13,60 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини еквівалента ЕДТА $0,01000 \text{ моль/дм}^3$. Визначити статичну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: $0,357 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Ca}^{2+})/\text{г}$.

24. Скільки грамів аніоніту АВ-17 в Cl^- -формі необхідно для видалення NO_3^- -іонів із $500,0 \text{ см}^3$ розчину NaNO_3 з титром $0,008500 \text{ г/см}^3$, якщо статична обмінна ємність аніоніту становить 5 ммоль екв./г ?

Відповідь: 10 г .

25. Через колонку, що заповнена катіонітом КУ-2 в H^+ -формі, пропущено $20,00 \text{ см}^3$ розчину NH_4Cl . На титрування елюату витрачено стандартний розчин NaOH об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ з титром по хлоридній кислоті, рівним

0,003650 г/см³. Визначити вміст солі в досліджуваному розчині об'ємом 250,0 см³

Відповідь: 0,6692 г.

26. Через колонку, що заповнена 5,0000 г смоли марки КБ-4, пропущено 2,0 дм³ „жорсткої” води до появи в елюаті Ca²⁺-іонів. При визначенні твердості досліджуваної води на титрування аліквоти води об'ємом 10,00 см³ витрачено стандартний розчин ЕДТА об'ємом 8,50 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента ЕДТА 0,02000 моль/дм³. Визначити динамічну обмінну ємність катіоніту до проскоку іонів.

Відповідь: 13,6 ммоль еkv./г.

5.9. Словник термінів з теми

„Іонний обмін та іонообмінна і іонна хроматографія”

1. **Аніонний обмін** – процес обміну аніонами між розчином і аніонообмінником.
2. **Аніонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є аніони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін „аніонообмінна смола”.)
3. **Вагове набрякання в розчиннику** w_s (наприклад, w_{H_2O}) – маса розчинника, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника.
4. **Відносне об'ємне набрякання** – відношення об'ємів іонообмінника в набряклому та в істинно сухому стані.
5. **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 см³ об'єму шару.

6. **Іонна хроматографія** (класична) – високоефективний варіант колонкової іонообмінної хроматографії з кондуктометричним детектуванням розділених іонів. Сучасне формулювання: **Іонна хроматографія** включає всі високоефективні рідинні хроматографічні (ВЕРХ) методи розділення іонів в колонках, що об'єднані з безпосереднім детектуванням у проточному детекторі і кількісною обробкою отриманих аналітичних сигналів.

7. **Іонний обмін** процес обміну іонами між розчином і іонообмінником.

8. **Іоногенні групи** – фіксовані групи іонообмінника, здатні до дисоціації на фіксовані іони і рухливі протиіони.

9. **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*).

10. **Іонообмінна хроматографія** – розділення, засноване головним чином на відмінності у здатності компонентів, що розділяються, до іонного обміну.

11. **Іонообмінник** – тверда або рідка речовина (неорганічна або органічна), що містить іони, здатні до обміну з іншими іонами того ж знаку заряду в розчині.

12. **Катіонний обмін** – процес обміну катіонами між розчином і катіонообмінником.

13. **Катіонообмінник** – іонообмінник, в якому протиіонами є катіони. (До твердих органічних полімерів може бути застосований термін „катіонообмінна смола”.)

14. **Кисла форма катіонообмінника** – форма катіонообмінника, в якій протиіонами є Гідроген-іони (H⁺-форма).

15. **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 розділяються:

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

$k_{A/B}$ кількісно характеризує відносну здатність іонообмінника відібрати один із двох іонів, які присутні в одному і тому ж розчині. Наприклад, для обміну Mg²⁺- і Ca²⁺-іонів з розчину на катіонообміннику:

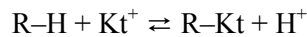
$$k_{Mg^{2+}/Ca^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]_r [Ca^{2+}]}{[Mg^{2+}] [Ca^{2+}]_r}$$

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

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

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

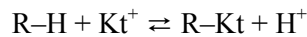
16. **Концентраційна константа рівноваги іонного обміну** $K_{\text{обм}}$ – це відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції іонного обміну до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



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

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

17. **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 см³ набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/см³ розчину. Для реакції катіонного обміну:



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

18. **Макропористий іонообмінник** – іонообмінник з порами, розміри яких великі в порівнянні з розмірами атомів.
19. **Матриця смоли** – молекулярна сітка іонообмінної смоли, що є носієм іоногенних груп.
20. **Монофункціональний іонообмінник** – іонообмінник, що містить тільки один тип іоногенних груп.
21. **Об'ємна ємність іонообмінника Q_v** – кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 см^3 набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).
22. **Основна форма аніонообмінника** – форма аніонообмінника, в якій протиіонами є гідроксид-іони (OH^- -форма) або іоногенні групи, що утворюють незаряджені основи (наприклад, $-\text{NH}_2$).
23. **Поліфункціональний іонообмінник** – іонообмінник, що містить більше одного типу іоногенних груп.
24. **Практична питома ємність іонообмінника Q_A** – загальна кількість ммоль еквівалента іонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов (завжди повинна наводитися із зазначенням цих умов).
25. **Пригнічуюча (компенсаційна) колонка** – додаткова іонообмінна колонка з високою ємністю в іонній хроматографії для пригнічення електропровідності рухомої фази (фонові електропровідності).
26. **Протиіони** – рухливі іони іонообмінника, здатні до обміну.
27. **Сольова форма іонообмінника** – форма іонообмінника, в якій протиіонами не є іони Гідрогену або гідроксид-іони. Якщо у протиіона можливий 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.

28. **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 H^+ -формі і аніонообмінника в Cl^- -формі.

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

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

30. **Фактор розділення α (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:

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

31. **Фіксовані іони** – нездатні до обміну іони іонообмінника із зарядом, протилежним за знаком заряду протиіонів.

РОЗДІЛ 6. 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 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 см³; мірний циліндр на 50 см³; бюкс скляний або металічний (2 шт.); склянка на 50 см³; 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 см³ 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/см³ (або т/м³) і розраховують за формулою:

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

де m – наважка іоніту, г;

V – об'єм іоніту, см³.

Висновок: порівнюємо одержане значення насипної маси з табличним значенням (таблиця 6.1).

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 см³ вносять $\approx 1,5$ г повітряно-сухого товарного іоніту (катіонообмінної смоли КУ-2-8) та 25–30 см³ 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 катіонообмінній 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

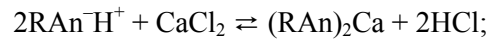
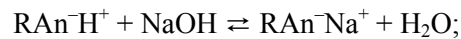
До фізико-хімічних властивостей іонітів відносяться: обмінна ємність, здатність іоніту до регенерації, швидкість іонного обміну, хімічна стабільність.

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*.

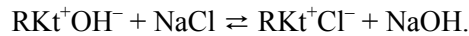
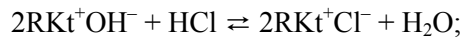
Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два методи – статичний і динамічний.

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 см³ з пробками – 2 шт.; бюкс – 4 шт.; техно-хімічні терези; аліквотна піпетка на 100,0 см³; аліквотна піпетка на 10,00 см³; бюретка на 25 см³; 0,1000 н. розчин кальцій хлориду; 0,1000 М розчин хлоридної кислоти, виготовлений з фіксаналу; 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 (≈ 1 г) набряклого катіоніту КУ-2-8 в Н⁺-формі, який попередньо підсушений на фільтрувальному папері до такого стану, щоб зерна вільно

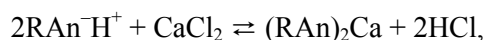
відокремлювалися одне від одного. Наважки вносять у конічні колби на 200 см³. Потім у першу колбу наливають точно 100,0 см³ 0,1000 н. розчину CaCl₂, а в другу колбу – 100,0 см³ стандартизованого розчину NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$, $K(\text{NaOH}) = \dots$), після чого колби закривають 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 (PCOЄ) 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 см³. Оскільки в першій колбі відбулася іонообмінна реакція:

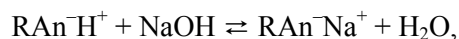


аліквоту розчину №1, яка містить виділену HCl, титрують 0,1000 М розчином NaOH ($K(\text{NaOH}) = \dots$). Розрахунок рівноважної статичної обмінної ємності (PCOЄ) з результатів аналізу розчину №1, проводять за формулою:

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

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 6.1

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 ³	0,72	0,81	0,88
Питомий об'єм у набряклому стані, см ³ /г:			
	в Н ⁺ -формі	2,9	3,0
в Na ⁺ -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 ³	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, 24 з розділу 5.8 (дивись також приклад розв'язування задачі № 1, розділ 5.4).

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.

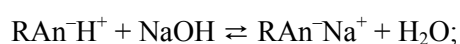
Практична обмінна ємність, яка отримана в динамічних умовах (при пропусканні розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: динамічною

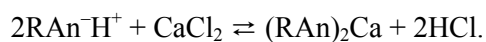
обмінною ємністю іонообмінника до проскоку (Q_V або ДОЄ) та повною динамічною обмінною ємністю (ПДОЄ).

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 см³ 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⁺-формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли складає приблизно 1,8 ммоль екв./см³. 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./см³.

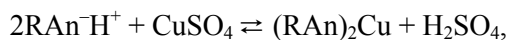
У динамічних умовах обмінну ємність визначають за ГОСТ 20255.2–74 (рос.), пропускаючи через колонку стандартизований розчин NaOH або CaCl₂:





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

Якщо через колонку пропускають стандартизований розчин CuSO_4 :



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

У даній роботі для визначення динамічної обмінної ємності при проведенні іонного обміну використовують 0,05 н. розчин CuSO_4 .

Обмінна ємність, яку визначають в динамічних умовах, може відрізнятися 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 CuSO_4 в колонку; катіоніт КУ-2-8 в H^+ -формі; бюкс; стакан на 100 cm^3 ; мірні колби на 25,00 cm^3 – 6-8 шт.; бюретка на 25 cm^3 ; 0,02500 M розчин купрум(II) сульфату, стандартизований за розчином натрій тіосульфату ($K(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \dots$); 2 н. розчин сульфатної кислоти; 20% розчин калій йодиду; 0,05000 M розчин натрій тіосульфату, стандартизований за 0,5000 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

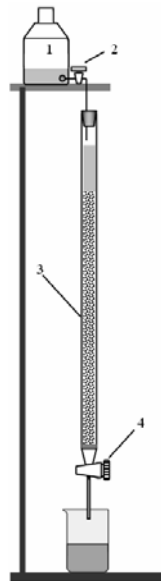
2. Визначення молярної концентрації розчину купрум(II) сульфат-вода (1/5) (запис рівнянь реакцій взаємодії купрум(II) сульфату с калій йодидом і йоду с натрій тіосульфатом, визначення факторів еквівалентності речовин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 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 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 CuSO_4).



Відкривають кран (4) та кран (2) склянки з розчином 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. 6.1. Схема установки для проведення іонного обміну.

5. Проведення іонного обміну. Пропускають через колонку $0,05000 \text{ н.}$ розчин 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 см^3 2 н. розчину H_2SO_4 , 10 см^3 20% розчину KI , закривають колбу і ставлять у темне місце

на 5–10 хв. Йод, який виділився, відтитрують 0,05000 н. розчином натрій тіосульфату ($K(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = \dots$) до жовтого забарвлення, потім додають 2–3 см³ крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення синього кольору. Пропускання розчину $CuSO_4$ через колонку припиняють, як тільки концентрація іонів купруму(II) у розчині, який витікає з колонки, зрівняється з концентрацією іонів купруму(II) у вихідному розчині $CuSO_4$.

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 ($c_x(Cu^{2+})$, де $x = 1, 2, 3, \dots$). Потім вираховують кількість речовини еквівалента Cu^{2+} , яка була поглинена катіонітом з кожної порції вихідного розчину, враховуючи, що в реакції обміну Cu^{2+} -іонів з іонітом $f_{екв.}(Cu^{2+}) = 1/2$.

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

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

Для знаходження динамічної обмінної ємності до проскоку (ДОЄ) визначають об'єм фільтрату до проскоку Cu^{2+} -іонів, тобто до появи іонів Cu^{2+} у фільтраті, і розраховують кількість речовини еквівалента Cu^{2+} , яка поглинена іонітом до проскоку. Для визначення ДОЄ цю

кількість речовини еквівалента Cu^{2+} ділять на взятую наважку катіоніту, яка перерахована на абсолютно суху речовину.

7. Побудова вихідної хроматограми. Для побудови вихідної хроматограми складають таблицю (табл. 6.2), в якій наводять дані об'єму елюату і відповідну кількість речовини еквівалента 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 (см^3), а по осі ординат – кількість речовини еквівалента Cu^{2+} (ммоль) в кожних 25 см^3 елюату (рис. 6.2).

Таблиця 6.2

Експериментальні дані для побудови вихідної хроматограми (приклад)

Сумарний об'єм фільтрату (V), см^3	n ($1/2 \text{ Cu}^{2+}$) у 25 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

abcd. Якщо її віднести до 1 г чи 1 см³ сорбенту, то отримаємо повну динамічну обмінну ємність.

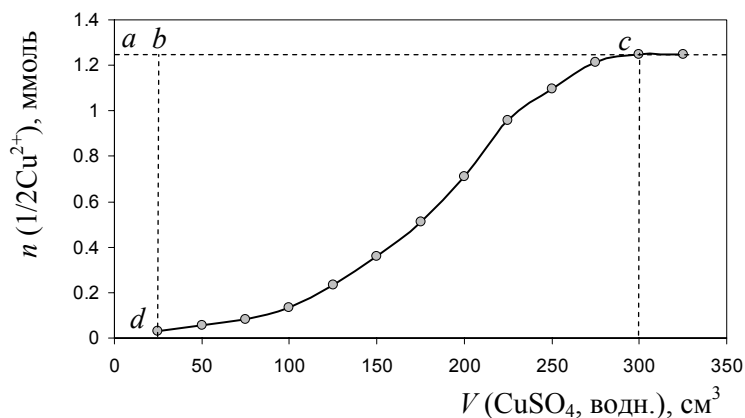


Рис. 6.2. Вихідна хроматограма при визначенні ПДОЄ катіоніту КУ-2 за розчином CuSO₄·5H₂O.

Величина площі прямокутника *abcd* 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, 21, 26 з розділу 5.8 (Дивись також приклад розв'язування задачі № 2, розділ 5.4).

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.*

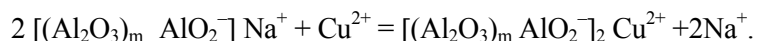
Робота 4.1

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

I. Теоретична частина

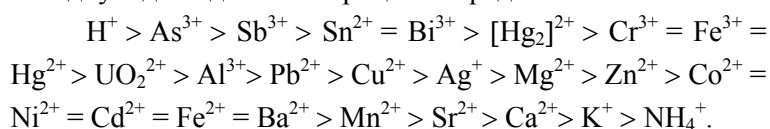
Розділення суміші іонів Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} відбувається на алюмінатному алюміній оксиді, що містить сорбовані

молекули натрій алюмінату (NaAlO_2) і являє собою Na-катионіт, який здатний до обміну Na^+ -іонів на інші катіони відповідно до реакції:



Аналогічно для іонів Co^{2+} та 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 Al_2O_3 , і одержують первинну хроматограму, в якій сорбовані іони Fe^{3+} , Co^{2+} , 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

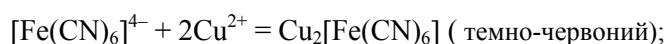
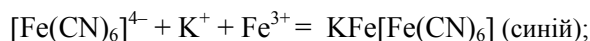
Лабораторне обладнання та реактиви: хроматографічна скляна колонка (8–10 x 0,5 см); алюміній оксид для хроматографії (алюмінатний алюміній оксид); пробірка; піпетка; ферум(III) хлорид, 0,5 M розчин; кобальт(II) нітрат, 0,5 M розчин; купрум(II) сульфат, 0,5 M розчин; калій гексаціаноферат(II), 0,5 M розчин.

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 відразу 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 см³ розчину, який досліджуємо. Як тільки рівень розчину знизиться до рівня катіонообмінника, додають у колонку 1 см³ 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 K₄[Fe(CN)₆] (краплями). В окремих зонах проходять такі реакції:



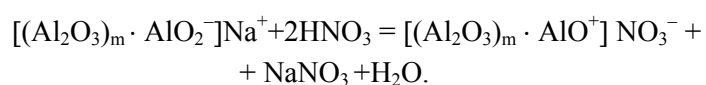
Воду і проявник вводять у колонку тільки після того, як попередня рідина повністю буде поглинута сорбентом. У іншому випадку чіткі хроматограми не утворюються.

Робота 4.2.

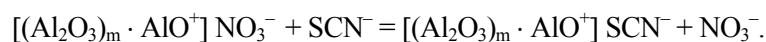
„Розділення і виявлення SCN^- і S^{2-} -аніонів методом колонкової іонообмінної хроматографії на алюміній оксиді”

I. Теоретична частина

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



Таким чином, катіонітна форма алюміній оксиду перетворюється в аніонітну, оскільки вона містить тепер 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

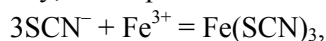
Лабораторне обладнання та реактиви: хроматографічна скляна колонка (8–10 x 0,5 см); алюміній оксид для хроматографії; піпетка; пробірка; фарфорова чашка; електроплитка; натрій сульфід або амоній сульфід, 0,5 M розчин;

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 см³ досліджуваного розчину. Як тільки рівень розчину знизиться до рівня аніонообмінника, в колонку додають 1 см³ 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 MnO_4^- та 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 см³ розчину суміші MnO_4^- і CrO_4^{2-} -іонів; хроматограму промивають 1 см³ 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 5.8.

Контрольні запитання

1. Яка формула алюмінатного алюміній оксиду?
2. Напишіть рівняння реакцій іонного обміну катіонів Fe^{3+} , Co^{2+} та 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 Fe^{3+} , Cu^{2+} і Co^{2+} на алюмінатному алюміній оксиді.
5. Яке забарвлення мають зони катіонів Fe^{3+} , Cu^{2+} і Co^{2+} при хроматографічному розділенні їх на алюмінатному алюміній оксиді?
6. Напишіть рівняння реакцій, що проходять в окремих зонах катіонів Fe^{3+} , Cu^{2+} і 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 SCN^- і S^{2-} на аніонітній формі алюміній оксиду. Яку речовину застосовують при цьому як проявник?
9. Охарактеризуйте сорбційну здатність аніонів SCN^- і S^{2-} ; MnO_4^- і CrO_4^{2-} на аніонітній формі алюміній оксиду.

Робота 5

„Розділення і виявлення Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} -іонів методом осадової хроматографії”

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

I. Сутність методу

Хроматографічну колонку заповнюють **інертним** носієм, промивають розчином лугу і вносять приготовлену суміш катіонів Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} . Розділення іонів проводиться у вигляді гідроксидів та оксидів. Розділення речовин відбувається за рахунок різної розчинності осадів Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та 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 осадки 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 см³ 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 см³ 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. У чому сутність іонної хроматографії?
6. Які детектори застосовують в іонній хроматографії?
7. У чому сутність хроматографічного розділення за методом осадової хроматографії?
8. Розрахувати розчинність Ag₂O (Ag⁺, OH⁻), Cu(OH)₂ та HgO (Hg²⁺, 2OH⁻) за значеннями ДР.
9. Опишіть методику розділення і виявлення Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺-іонів методом осадової хроматографії.

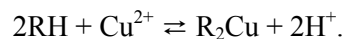
Робота 6

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

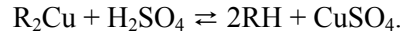
Мета: *Методом іонообмінної хроматографії сконцентрувати іони Cu^{2+} , які містяться у дуже розведеному розчині, визначити вміст іонів Cu^{2+} у концентраті. Отриманий результат порівняти з вмістом іонів Cu^{2+} у вихідному розчині.*

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 Cu^{2+} з дуже розведених розчинів вихідний розчин, який аналізують, пропускають через сильнокислотний катіонообмінник КУ-2-8 в H^+ -формі. Обмін іонів H^+ на Cu^{2+} відбувається за рівнянням:



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



В розчині, який витікає з колонки, досягається підвищення концентрації іонів 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 Cu^{2+} (іоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування, додають кислоту для виділення іонів Cu^{2+} з іоніту у розчин. Вміст купрум(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 Fe^{2+} , Cu^{2+} і Pb^{2+} у вині, іонів Ca^{2+} і 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 H^+ -формі; фотоелектроколориметр; кювети з товщиною 10 мм; мірна колба на 100,0 cm^3 (2 шт.); мірна колба на 500,0 cm^3 ; мірні колби на 25,00 cm^3 (7 шт.); лабораторний штатив; мірна пробірка на 10 cm^3 ; розчин амоніаку, концентрований; сульфатна кислота, 1 *M* розчин; купрум(II) сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), стандартний розчин, який містить Cu^{2+} 2 mg/cm^3 ; розчин, який аналізують, що містить Cu^{2+} 0,06 mg/cm^3 ; градуйовані піпетки на 2,00 cm^3 ; 5,00 cm^3 ; аліквотні піпетки на 10,00 cm^3 ; аліквотні піпетки на 50,0 cm^3 ; колба для титрування на 300 cm^3 (500 cm^3); розчин крохмалю (0,2%).

Порядок виконання роботи

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

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

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

Для десорбції іонів Cu^{2+} з колонки крізь колонку пропускають $100 \text{ см}^3 1 \text{ M}$ розчину H_2SO_4 зі швидкістю $1-2 \text{ краплі/с}$, збирають розчин, який витікає з колонки, в мірну колбу на $100,0 \text{ см}^3$ (до мітки). *Слідкуємо за тим, щоб над шаром катіонообмінника завжди знаходилась рідина!*

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

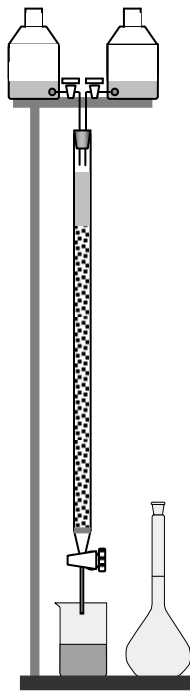


Рис. 6.3. Схема установки для концентрування іонів Cu^{2+} з розведених розчинів методом іонообмінної хроматографії.

4. Побудова градуувального графіка. Для побудови градуувального 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 см^3), доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густина (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 Cu^{2+} у концентраті фотометричним методом. Розчин, який аналізують, що знаходиться в мірній колбі на 100 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 см^3 концентрату, а потім – в 100 см^3 концентрату.

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

6. Визначення вмісту іонів Cu^{2+} у концентраті методом йодометричного титрування. Якщо концентрат іонів в подальшому не використовується, то іоніт з колонки, що містить іони Cu^{2+} (іоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування. Для виділення іонів 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 (ммоль/см³) в концентраті, а потім – в досліджуваному *дуже розведеному розчині* (ммоль/см³ і мг/см³). Отриманий результат вмісту Купруму (мг/см³) порівнюють з вмістом іонів Cu²⁺ у вихідному розчині (0,06 мг Cu²⁺ в 1 см³).

Домашнє завдання.

Розв'язати задачі № 10, 14, 16 з розділу 5.8.

Контрольні запитання

1. Які функціональні групи входять до складу катіонів і аніонів?
2. Які галузі використання іонного обміну?
3. Опишіть методику концентрування іонів Cu²⁺ на катіонообміннику КУ-2-8.
4. Опишіть методику визначення вмісту іонів Cu²⁺ у концентраті фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу [Cu(NH₃)₄]²⁺.
5. Як можна отримати рівняння градуювального графіка, використовуючи метод найменших квадратів?
6. Опишіть методику визначення вмісту іонів Cu²⁺ у концентраті методом йодометричного титрування.
7. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при стандартизації розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом. Визначте фактор еквівалентності речовини Na₂S₂O₃ · 5H₂O в реакції з йодом.

8. Напишіть рівняння реакцій, що проходять при йодометричному визначенні Cu^{2+} в концентраті. Який спосіб титрування застосовують при визначенні Cu^{2+} ? Визначте фактор еквівалентності речовини Cu^{2+} .
9. За якою формулою розраховують вміст купруму(II) в концентраті і в досліджуваному дуже розведеному розчині?

Робота 7

„Концентрування мікрокількостей іонів Ni^{2+} з природних вод на іоніті методом тонучих частинок з наступним фотоколориметричним визначенням Нікелю з диметилглюксимом”

Мета: Засвоїти метод тонучих частинок, який застосовують для концентрування мікрокількостей іонів Ni^{2+} , та методику фотоколориметричного визначення Нікелю з диметилглюксимом методом градувального графіка.

I. Сутність методу

Вміст іонів Ni^{2+} в природних водах зазвичай малий і становить $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^0$ мкг/дм³. У водах нікелевих родовищ кількість іонів Ni^{2+} становить $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^3$ мкг/дм³. Для визначення іонів Нікелю в природних водах використовується реакція з диметилглюксимом, яка дозволяє визначити іони Ni^{2+} колориметричним методом з великою чутливістю. При невеликому вмісті іонів Ni^{2+} (менше 5 мкг/дм³) 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. 6.4). 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 Ni^{2+} (поряд з поглинанням інших катіонів). (Наважка вологої смоли \sim в 50 разів менша маси досліджуваного розчину, час катіонування 15–20 хв).



Рис. 6.4. Концентратор.

- 1 – резинова пробка;
- 2 – скляна ємність, об'ємом 1 дм³;
- 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 дм³ і об'єм концентрата 5 см³). Це дає можливість визначити мікрокількості вивільнених катіонів методами, чутливість яких є недостатньою для визначення даних елементів без концентрування.

Колориметричне визначення вмісту іонів Ni²⁺ 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^3 ; катіонована дистильована вода; індикаторний папір універсальний; фільтрувальний папір; концентратор; пробірка на 20 см^3 ; стакани на 150 см^3 , 1 дм^3 ; лійки скляні; фарфорові чашки; промивалка на 500 см^3 ; піпетки градуйовані на 1, 2, 5, 10 см^3 ; пробірки колориметричні; мірні колби на $50,00 \text{ см}^3$ (7 шт.); кювети з товщиною шару 10 мм; плитка електрична; піщана баня; технімічні терези; фотоелектроколориметр ФЕК 56-М або КФК-2.

Порядок виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину солі нікелю(II).

Стандартний розчин А (запасний). Наважку солі $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою 0,0810 г (вибирають невивітрені

кристали) поміщають в мірну колбу ємністю 200,0 см³, розчиняють в невеликій кількості катіонованої води, приливають 4 см³ розчину HCl (1:1) і доводять до мітки катіонованою водою. Одержують запасний розчин, який містить 100 мкг/см³ іонів Ni²⁺.

Стандартний розчин В, який містить 10 мкг/см³ іонів Ni²⁺, 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 см³ 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 дм³ або в спеціальній колонці. Обробку кислотою продовжують до тих пір, доки в порції промивної рідини об'ємом 50 см³ 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 дм³ 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 см³) 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 см³. Хлоридноокислі витяжки та промивні води з'єднують і випарюють до об'єму 3–5 см³. 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 см³ (або колориметричну пробірку) наливають 5–6 см³ 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 см³, що відповідає 0–12 мкг іонів Ni²⁺), додають 5 крапель йоду,

25% розчин амоніаку до зникнення забарвлення йоду і ще 2 краплі. Потім приливають $0,5 \text{ см}^3$ розчину диметилглюксиму 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^3 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 $0,5 \text{ см}^3$ розчину диметилглюксиму, доводять об'єм водою до мітки в мірній колбі об'ємом $50,00 \text{ см}^3$ (в колориметричній пробірці – до 10 см^3) 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 градуювального графіка або за рівнянням градуювального графіка. Вміст Нікелю в досліджуваній воді розраховують в мкг/дм³.

Домашнє завдання.

Розв'язати задачі № 13, 18, 22, 25 з розділу 5.8.

Контрольні запитання

1. У чому сутність іонообмінного концентрування за методом тонучих частинок?
2. У чому сутність колориметричного визначення вмісту іонів Ni²⁺ з диметилглюксимом у присутності окисника? Які іони заважають визначенню іонів Ni²⁺ 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

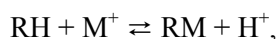
„Добування води високого ступеня чистоти за допомогою іонного обміну”

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

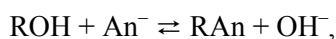
I. Сутність роботи

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⁺-іони і він буде кислим:



а в результаті обміну з аніонітом з'являються ОН⁻-іони:



де R – органічна полімерна матриця.

Але Н⁺ і ОН⁻-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 \mathcal{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 \mathcal{K} (капа) за формулою:

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

де: \mathfrak{K} – питома електрична провідність, См/см;
 K – електрична провідність, Ом⁻¹ або См;
 R – електричний опір, Ом;
 l – віддаль між електродами, см;
 S – площа перетину провідного шару рідини між електродами, см².

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⁻¹;
 \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 6.5.

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.

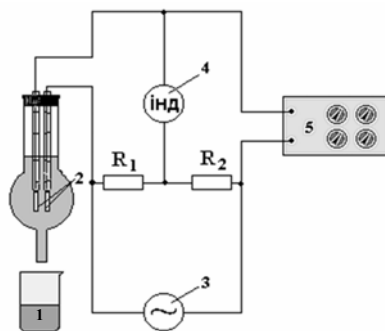


Рис. 6.5. Принципова схема установки для вимірювання провідності або опору розчину.

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 см³ – 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⁺-формі; аніоніт сильноосновний АВ-17 в ОН⁻-формі; досліджувана вода; розчин КСІ з молярною концентрацією 0,0076 моль/дм³, розчин НСІ з молярною концентрацією 3 моль/дм³; розчин NaOH з молярною концентрацією 3 моль/дм³.

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:

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

Питома електропровідність стандартного водного розчину KCl з молярною концентрацією 0,0076 моль/дм³ при різних температурах приведена в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

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

T, °C	Питома електропровідність \mathcal{E} , $\mu\text{Cm cm}^{-1}$
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 см³

досліджуваного зразка води. Досліджувану воду наливають у електрохімічну ячейку (попередньо посудину промивають досліджуваною водою) і вимірюють опір розчину, який знаходиться в посудині між електродами. Вимірне значення R перераховують в значення питомої електричної провідності \mathfrak{K} :

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

3. Добування демінералізованої води. Першу хроматографічну колонку заповнюють набряклим катіонітом КУ-2 в H^+ -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 OH^- -формі. Колонки встановлюють строго вертикально. (Підготовку катіоніту і аніоніту до роботи і переведення катіоніту в H^+ -форму, а аніоніту в OH^- -форму дивись в теоретичній частині, розділ 5).

Досліджувана вода має бути пропущена спочатку через шар катіоніту. Для цього необхідно відкрити кран колонки з катіонітом КУ-2 в H^+ -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 ≈ 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 см^3 , отже перші 40 см^3 води треба вилити, а наступні 200 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 см^3 елюату пропускають через колонку з аніонітом. Перші 40 см^3 води, що витікають з колонки з аніонітом, треба також вилити (*мертвий об'єм*), а наступні 200 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 $5 \cdot 10^{-8} \text{ См см}^{-1}$.

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/дм³, 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 AgNO₃) й іонів натрію з аніоніту. (На відмивку треба 100 см³ 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 CH₃COOH, CH₃COONa та 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 CH_3COOH , CH_3COONa та NaCl крізь сильнокислотний катіонообмінник в H^+ -формі в результаті іонного обміну отримаємо суміш кислот HCl і CH_3COOH :



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 ($V_1(\text{NaOH})$, cm^3). Кількість HCl в елюаті еквівалентна кількості NaCl в аліквоті вихідного розчину ($5,00 \text{ cm}^3$ суміші). Другий стрибок титрування відповідає нейтралізації CH_3COOH в елюаті ($V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH})$, cm^3). Сумарна кількість CH_3COOH в елюаті еквівалентна вмісту CH_3COOH і CH_3COONa в аліквоті вихідного розчину ($5,00 \text{ cm}^3$ суміші).

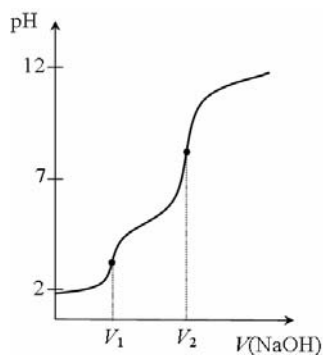


Рис. 6.6. Крива потенціометричного титрування суміші сильної і слабкої кислот.

Вміст вільної (вихідної) ацетатної кислоти [CH₃COOH] знаходять алкаліметричним титруванням 10,00 см³ 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 Н⁺-формі; потенціометр з аргентум хлоридним та скляним електродом; магнітна мішалка; стакани (150, 200 см³); піпетка (5,00; 10,00 та 25,00 см³); бюретка (25,00 см³); мірна колба (50,0; 100,0 см³); колба для титрування; натрій гідроксид, стандартний розчин, $c(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/дм³; розчин, який аналізують: суміш CH₃COOH, CH₃COONa і NaCl з концентрацією кожного компонента 1,0–5,0 мг/см³; хлоридна кислота, 2M розчин, 200 см³.

Порядок виконання роботи

1. Переведення катіонообмінника в Н⁺-форму. Для переведення катіонообмінника в Н⁺-форму через колонку з катіонітом пропускають 200 см³ 2M розчину HCl (або H₂SO₄) зі швидкістю 1–2 краплі/с. Потім катіонообмінник відмивають від кислоти, пропускаючи 200–250 см³ 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 H^+ -формі, то пункт 1 роботи не виконують.

2. Приготування розчину суміші, що аналізують.

Для приготування розчину суміші беруть окремі наважки: CH_3COONa – 0,9 г або 1,493 г $CH_3COONa \cdot 2H_2O$; $NaCl$ – 0,9 г та $2,13 \text{ см}^3 CH_3COOH_{\text{конц}}$ ($\rho = 1,051 \text{ г/см}^3$, $w(\%) = 42$) і розводять у мірній колбі об'ємом $100,0 \text{ см}^3$. Відповідно у розчині концентрація кожної речовини 9 мг/см^3 . Перед початком аналізу $25,00 \text{ см}^3$ суміші розводять до $50,00 \text{ см}^3$, тоді концентрація кожного компонента у цій суміші $4,5 \text{ мг/см}^3$.

3. Проведення іонного обміну.

$10,00 \text{ см}^3$ розведеного розчину, що аналізують, пропускають через колонку зі швидкістю 1 крапля/с. Розчин, який витікає з колонки (елюат), збирають у стакан ємністю 150 см^3 . Для повного відмивання кислот, які утворилися внаслідок іонного обміну, через колонку пропускають $60\text{--}100 \text{ см}^3$ дистильованої води порціями по $10\text{--}15 \text{ см}^3$, 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 ΔpH , ΔV , $\Delta\text{pH}/\Delta V$.

Таблиця 2.4

Результати потенціометричного титрування

Об'єм NaOH, см ³	pH	ΔpH	ΔV	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$
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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ у суміші. Для визначення вмісту вихідної ацетатної кислоти $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ у $50,00 \text{ см}^3$ розведеного розчину, що аналізують, з мірної колби аліквотною піпеткою відбирають $10,00 \text{ см}^3$ розведеного розчину в колбу для титрування, додають приблизно 50 см^3 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 $50,00 \text{ см}^3$ розведеного розчину (відповідно в $25,00 \text{ см}^3$ 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 CH_3COONa 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 CH_3COONa , мг в $50,00 \text{ см}^3$ розведеного розчину (відповідно в $25,00 \text{ см}^3$ вихідного нерозведеного розчину), розраховують за формулою:

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

Вміст CH_3COONa 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/дм³. Після регенерації слід ретельно промити колонку дистильованою водою до повного видалення хлорид-іонів з катіоніту (проба з AgNO_3). На відмивку треба приблизно 100 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 CH_3COOH , CH_3COONa та 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?
9. Поясніть, чому в іонній хроматографії необхідно застосовувати пригнічуючу колонку? Які можливості існують для реалізації іонної хроматографії у одноколонковому варіанті?

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с.
2. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии / Б. В. Айвазов. – М.: Высш. шк., 1968. – 279 с.
3. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз; Навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, М. Ю. Голік та ін.; За ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
4. Белявская Т. А. Хроматография неорганических веществ / Т. А. Белявская, Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина. – М.: Высш. шк., 1986. – 207 с.
5. Березкин В. Г. Творческое наследие М. С. Цвета и современная хроматография / В. Г. Березкин // Журн. анал. хим. – 2001. – Т. 56, № 6. – С. 659–664.
6. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
7. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. [Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа] / В. П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
8. Гольберт К. А. Курс газовой хроматографии. 2-е изд. / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
9. Золотов Ю. А. Концентрирование элементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
10. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
11. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

12. 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.
13. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
14. Методы обнаружения и разделения элементов (Практическое руководство) / Под. ред. И. П. Алимарина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 208 с.
15. 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.
16. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
17. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии / Под ред. К. В. Чмутова; пер. с англ. // О. Самуэльсон. – М.: ИЛ, 1955. – 286 с.
18. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
19. Петерс Д. Химическое разделение и измерение: Теория и практика аналитической химии. Т. 1-2 / Дж. Хайес, Г. Хифтѐ. – М.: Химия, 1978. – 816 с.
20. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М.: Химия, 1977. – 558 с.
21. 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.




22. Риман В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Риман, Г. Уолтон. – М.: Мир. – 1973. – 375 с.
23. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
24. Столяров Б. В. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Виттенберг и др. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.
25. 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.
26. Harvey David. Analytical Chemistry / David Harvey. – International Edition, 2000. – 708 с.
27. Хроматографический анализ окружающей среды / Пер. с англ.; под ред. В. Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 606 с.
28. Чмутов К. В. Хроматография / К. В. Чмутов. – М.: Химия, 1978. – 128 с.
29. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
30. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
31. Клещев Н. Ф. Задачник по аналитической химии / Н. Ф. Клещев, Е. А. Алферов, Н. В. Базалей и др. Под ред. Н. Ф. Клещева. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
32. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
33. Справочник химика. Т. IV. – Л.: Химия, 1967. – 920 с.

Характеристики деяких синтетичних іонообмінних смол

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

КУ-8	-SO ₃ H, -OH»	0,65	6,0	4,0	Фенол, сульфо- кислоти аліфатичних альдегідів, формальдегід
КУ-9	-SO ₃ H, -OH	0,60	6,0	3,5	Фенол, сульфо-кислоти аліфатичних кетонів, формальдегід
МСФ-3	-SO ₃ H, -OH	0,65	4,3	1,8	<i>n</i> -Хлорбензен- сульфо-кислота, формальдегід
СН	-SO ₃ H, -OH	0,65	6,5	3,9	Фенольні новолаки
СНФ	-SO ₃ H, -OH	0,65	6,1	3,1	Фенольні новолаки, формальдегід
КУ-6	-SO ₃ H, -COOH	0,75	5,5	3,4	Аценафтен, формальдегід
КУ-6Ф	-SO ₃ H, -COOH	0,8	5,6	3,8	Аценафтен, фенол, формальдегід
СМ-12	-SO ₃ H, -COOH	0,35	4,5	—	Стирен, малеїновий ангідрид, дивінілбензен
б) карбоксильні					
КБ-1	-COOH	0,6	10,0	0	Метакрилова кислота, дивінілбензен
КБ-2	-COOH	0,7	10 – 11	—	Метилметакри- лат, дивінілбензен
КБ-3	-COOH	0,6	6,7	0,1	Акрилонітрил, дивінілбензен
КБ-4	-COOH	—	9 – 10	0,1	Метил- метакрилат, 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
в) фосфатні					
КФ-1	-PO ₃ H ₂	0,7	5,0	0,5	Стирен, дивінілбензен
КФ-2	-PO ₃ H ₂ , -CH ₂ PO ₃ H ₂	0,7	7,0	1,0	Стирен, дивінілбензен
КФ-3	-PO ₃ H ₂	0,65	3,5	0,5	Вінілнафтален, дивінілбензен
КФ-4	-PO ₃ H ₂	0,65	5,5	1,0	Вінілнафтален, дивінілбензен

Аніони					
Марка	Активні групи	Насипна маса сухого іоніту, г/см ³	СОС, ммоль екв./г		Вихідна сировина
			за 0,1 М розчином НСІ	за 0,1 М розчином NaCl	
а) сильноосновні					
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	$\overset{+}{\text{N}} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	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 H_2SO_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 досліджуваним 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 кожної пари.*
Вводяться значення x і y у кожної пари 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 кожної пари натискаємо клавішу «Enter». Вибраємо 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».

ДОДАТОК 4

**Реагенти для виявлення катіонів
на паперовій хроматограмі**

Катион	Реагент	Колір зони
Ni ²⁺	Диметилглюксим, пари амоніаку	Червоний
Mn ²⁺	Бензидин, 2 М розчин NaOH	Синій
Co ²⁺	Калій тіоціанат, насичений розчин	Синій
Cu ²⁺	Калій гексаціаноферат(II)	Буро-червоний
Pb ²⁺	Калій йодид	Жовтий
Zn ²⁺	Дитизон, розчин в CCl ₄	Червоний
Cd ²⁺	Натрій сульфід	Жовтий
Fe ³⁺	Калій гексаціаноферат(II)	Синій
Bi ³⁺	Суміш калій йодиду і 8-оксихіноліну	Оранжевий
Al ³⁺	Алізарин, пари амоніаку	Рожевий

ДОДАТОК 5

**Значення R_f деяких катіонів
для системи розчинників HCl – ацетон
(8 об. % HCl конц., 5% води, 87% ацетону)
у паперовій хроматографії**

Катион	R_f	Катион	R_f
Cr ³⁺	0,02	Cu ²⁺	0,77
Ni ²⁺	0,13	Zn ²⁺	0,94
Al ³⁺	0,15	Cd ²⁺	1,0
Mn ²⁺	0,25	Bi ³⁺	1,0
Co ²⁺	0,54	Fe ³⁺	1,0
Pb ²⁺	0,70	–	–

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 °С. 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 °С. 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 °С, температура кипіння 56,2 °С. 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 °С, температура кипіння 118 °С. 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 °С, температура кипіння 80,1 °С. 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 °С, температура кипіння 117,5 °С. 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 °С, температура кипіння 34,5 °С. 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 °С, температура кипіння 69 °С. 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 °С, температура кипіння 64,5 °С. 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.

Толуен. Температура самоспалахування 536 °С, температура кипіння 110,6 °С. 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. Поспішність 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%! --CO_2). При зупинці дихання зробити потерпілому штучне дихання.

7. *Отруєння сірководнем (H_2S), карбон(II) оксидом (CO), ціанідною кислотою (HCN), арсином (AsH_3), фосфіном (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 см³ 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.

Валентина Олександрівна Мінасва
ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ

Підручник для студентів
вищих навчальних закладів

Підписано до друку 29.04.2013. Формат 60×84/16.

Ум. друк. арк. 9,3. Тираж 300 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, <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/факс: (0472) 33-03-46