

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ульяновский государственный университет»
Институт медицины, экологии и физической культуры
Экологический факультет

Г.Т. БРЫНСКИХ, Л.А. МИХЕЕВА
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ -
ОСНОВЫ МЕТОДА

учебное пособие для студентов III курса экологического факультета по
направлению подготовки бакалавр 040301 «Химия»
очная форма обучения



Ульяновск, 2020

УДК 543. 544 (075.8)

ББК 24. 471я73-5

Б 89

Печатается по решению Ученого совета Института медицины, экологии и физической культуры.

Рецензент: к.физ-мат.наук, доцент кафедры инженерной физики
Вострецова Л.Н.

Брынских Г.Т.

Б89. Ионообменная хроматография - основы метода: учебное пособие для студентов III курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавр 040301 «Химия» очная форма обучения // Г.Т. Брынских, Л.А.Михеева – Ульяновск: УлГУ, 2020. – 65 с.

Пособие разработано в соответствии с рабочей программой по дисциплине "Введение в хроматографические методы анализа" и является руководством для самостоятельной работы студентов III курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавр 040301 «Химия».

УДК 543. 544 (075.8)

ББК 24. 471я73-5

© Брынских Г.Т., Михеева Л.А., 2020

© Ульяновский государственный университет, 2020 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие "Ионообменная хроматография - основы метода" написано в соответствии с программой курса "Введение в хроматографические методы анализа" для студентов третьего курса экологического факультета и предназначено для подготовки к лабораторным занятиям.

В пособии изложены основные понятия и теории, лежащие в основе ионообменной хроматографии. Подробно разобраны виды подвижных и неподвижных фаз, типы детекторов. Рассмотрены методы идентификации различных соединений, а также методы количественного анализа. Подробно изложены вопросы практической аналитики, связанные с определением компонентов сложных смесей.

Представленные в конце пособия контрольные вопросы, задачи и тестовые задания способствуют лучшему усвоению теоретического материала при самоподготовке.

ВВЕДЕНИЕ

Хроматография – один из самых современных методов разделения и анализа многокомпонентных смесей. Его важные достоинства – высокая точность, чувствительность, возможность определения малых количеств веществ, сравнительная простота аппаратного оформления и возможность автоматизации, экспрессность, гибкость изменения условий разделения.

Среди хроматографических методов значительное место занимает *ионная хроматография* – относительно молодой, но очень эффективный «гибридный» метод анализа. С помощью этого метода определяют неорганические анионы, катионы щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, органические кислоты и основания. Ионная хроматография позволяет проводить анализ объектов окружающей среды на содержание токсичных и биогенных ионов.

Настоящее пособие составлено в соответствии с современными требованиями к терминологии и изложению основ хроматографического анализа. Первая часть пособия посвящена общим вопросам хроматографии, вторая – практическому применению ионной хроматографии как одному из важнейших способов хроматографического разделения и определения различных веществ в объектах окружающей среды и технологических средах.

ОСНОВЫ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионообменная хроматография относится к жидкостно-твердофазной хроматографии, в которой *подвижной фазой* является *жидкость* (элюент), а *неподвижной фазой* – *твердое тело (ионообменник)*.

Согласно рекомендациям ИЮПАК (1993 г) термины ионообменная (ИОХ) и ионная (ИХ) хроматография определяются следующим образом. "Ионообменная хроматография основана на различии ионообменных взаимодействий для индивидуальных анализируемых веществ. Если ионы разделяются и могут быть детектированы с помощью кондуктометрического детектора или косвенного УФ - детектирования, то она называется ионной хроматографией".

Современная (2005г) формулировка: "Ионная хроматография включает все высокоэффективные жидкостные хроматографические (ВЭЖХ) разделения ионов в колонках, объединенные с непосредственным детектированием в проточном детекторе и количественной обработкой полученных аналитических сигналов".

Это определение характеризует ионную хроматографию безотносительно механизма разделения и метода детектирования и тем самым отделяет её от классического ионного обмена.

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками.

То есть в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдаёт в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же иона. Общая концентрация обменивающихся ионов не изменяется, она соответствует исходной концентрации хроматографируемого раствора.

Разделение происходит благодаря разному сродству к ионообменнику ионов, находящихся в смеси, что приводит к различным скоростям их перемещения по колонке. Ионная хроматография представляет собой вариант колоночной ионообменной хроматографии. Схема ионного хроматографа представлена на рис.1

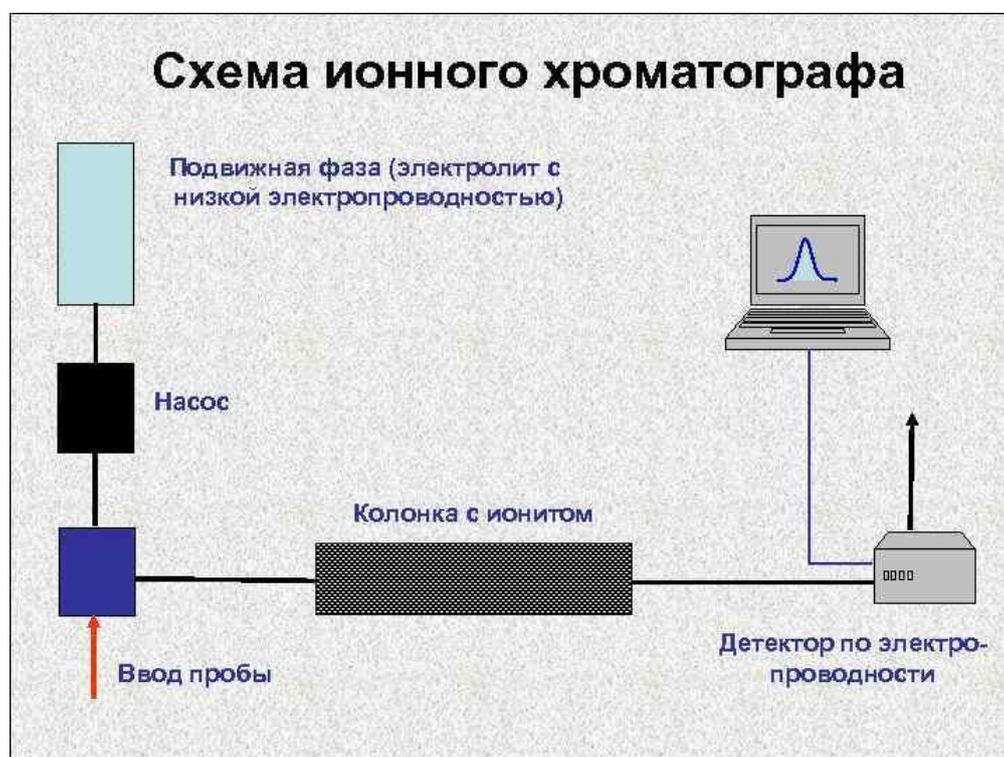


Рис. 1 Схема ионного хроматографа

Методом ион-хроматографии определяют неокрашенные анионы и катионы, находящиеся в образце в виде примесей, и микроколичества вредных веществ в воде, воздухе и биологических жидкостях.

Детектирование в методе ионной хроматографии осуществляют с помощью любого детектора, применяемого в жидкостной хроматографии.

Наиболее универсален для ионных соединений *кондуктометр*, который применяется при разделении катионов металлов на анионитах в виде анионных хлоридных комплексов в растворах соляной и плавиковой кислот. Щелочные металлы разделяют на катионитах в водных и водно-органических средах, щелочноземельные и редкоземельные металлы на катионитах в присутствии комплексонов.

Аминокислоты детектируют *фотометрически* после их реакции с нингидрином или флюориметрически после дериватизации фталевым альдегидом.

Ионообменный процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, в которой происходит обмен ионами между фазами гетерогенной системы.

Неподвижной фазой являются иониты; *подвижной*, как правило, вода, так как она обладает хорошими растворяющими и ионизирующими свойствами.

Иониты могут быть органические и неорганические, природные и синтетические. Чаще всего это полимеры природного и синтетического, органического и минерального происхождения, содержащие *ионогенные группы*.

К природным ионитам относятся алюмосиликаты, некоторые сорта каменных углей, мягкие и твердые угли даже без предварительной обработки. В аналитической практике широко используют синтетические иониты.

Иониты имеют разветвленную матричную структуру, в состав которой входят фиксированные ионы. В зависимости от заряда иона матрица имеет положительный или отрицательный заряд, который компенсируется подвижными противоионами.

Наличие в матрице фиксированных ионов определяет основное физическое свойство ионитов они нерастворимы в воде, кислотах, щелочах и во многих органических растворителях, но способны набухать в воде за

счет гидрофильных ионогенных групп. При этом смола превращается в полиэлектролит, обмен ионообменника увеличивается в несколько раз.

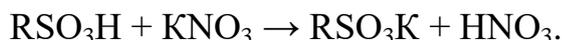
СОРБЕНТЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Классификацию сорбентов проводят в соответствии со свойствами и природой ионита. По знаку обменивающихся ионов различают *катиониты* (для обмена катионов) и *аниониты* (для обмена анионов).

В состав ионитов входят различные функциональные (ионогенные) группы, которые и определяют наиболее характерные свойства ионитов.

Катиониты представляют собой полиэлектролиты, диссоциирующие с образованием высокомолекулярного аниона (например, RSO_3^-) и подвижного катиона (например, H^+ - иона), легко обменивающегося на другие катионы. Например, катионит КУ-2 – это сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола RSO_3H в Н-форме, где R – матрица полимера.

На катионите протекают гетерогенные реакции катионного обмена:



Элюат (раствор, выходящий из колонки) – раствор кислоты.

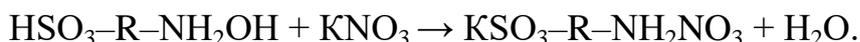
Аниониты диссоциируют на высокомолекулярный катион (например, RNH^+) и подвижный анион (например, OH^-), способный обмениваться на другие анионы (R – высокомолекулярный углеводородный радикал ионообменной смолы). Например, анионит АН-1 имеет формулу RNH_2OH в ОН-форме.

На анионите протекают реакции обмена анионами:



Элюат – раствор щелочи.

Амфотерные ионообменные смолы в зависимости от условий способны к обмену как катионами так и анионами. Они содержат и кислотные и основные группы. На этих смолах протекают реакции обмена катионами и анионами:



Элюатом является элюент (вода).

Перед анализом ионит переводят в активную (рабочую) форму: катионит в Н-форму, анионит в ОН-форму. Для этого через колонку (рис. 2) пропускают раствор кислоты или щелочи соответственно. После

каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит – раствор щелочи. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов.

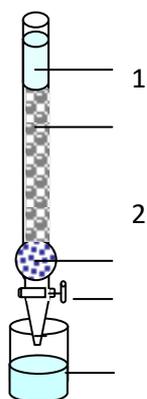


Рис. 2. Ионообменная колонка: 1 – стеклянная трубка; 2 – ионит; 3 – стеклянная вата или синтетическое волокно (дренаж); 4 – кран или зажим; 5 – стакан с элюатом

После ионообменной реакции элюат анализируют титриметрическими, электрохимическими, спектральными и другими методами.

Ионообменными свойствами обладают многие вещества.

К *природным неорганическим ионитам* относятся глинистые и слюдоподобные минералы, цеолиты. Последние представляют собой алюмосиликаты с жёсткой кристаллической структурой $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие.

К *синтетическим неорганическим сорбентам* можно отнести силикагель, оксиды и гидроксиды ряда металлов (Al, Cr и других), соли гетерополикислот.

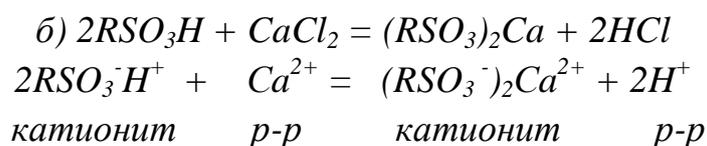
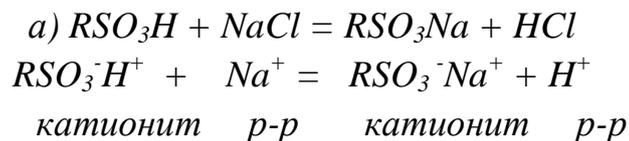
Ионообменные смолы – это органические высокомолекулярные соединения, практически нерастворимые в воде. Большинство из них продукты полимеризации стирола и дивинилбензола, линейные цепи полимеров разветвлены и связаны друг с другом «мостиками».

Каркас ионообменных смол (матрица) состоит из неправильной высокомолекулярной сетки углеводородных цепей. В матрице закреплены ионогенные группы кислотного или основного характера.

Органические катиониты содержат кислотные функциональные группы: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$. Катиониты, в зависимости от ионогенной группы, проявляют свойства или сильных или слабых кислот.

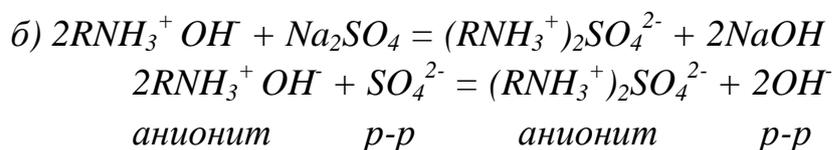
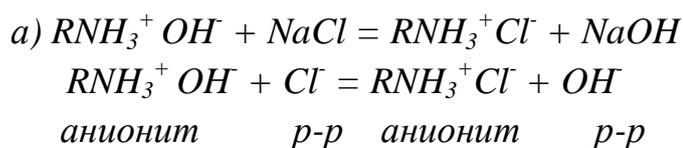
Так, если в составе ионита имеется группа (-SO₃H) катионит хорошо ионизирует и способен к обмену ионов в широкой области кислотности растворов. Если в составе ионита имеется группа (-COOH) способность к реакциям ионного обмена проявляется только в нейтральной и щелочной средах.

Катионообменные реакции можно записать в следующем виде:



Органические аниониты содержат группы основного характера: -NH₂⁺, =NH⁺, ≡N⁺, -N(CH₃)₃⁺. При этом, если анионит содержит четвертичный аммонийный ион (-N(CH₃)₃⁺) или (=N-OH) он относится к сильным ионообменникам, так как эта группа полностью ионизирует и обмен возможен в широкой области pH (в кислой, нейтральной и щелочной средах). Если же анионит содержит группы (-NH₂⁺, =NH⁺, ≡N⁺) его относят к слабым ионообменникам, так как ионизация происходит лишь в узком диапазоне pH меньшем семи.

Анионообменные реакции обычно записывают следующим образом:



Ионообменные свойства сорбентов зависят не только от характера ионогенных групп, но также от природы и концентрации иона, находящегося в растворе.

Реакции ионного обмена обратимы и в первом приближении подчиняются закону действующих масс.

Важной характеристикой ионита является его обменная емкость.

ВЫБОР ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ И УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ

В качестве подвижной фазы в ионообменной хроматографии используют водные растворы солей кислот, оснований и растворители типа жидкого аммиака, т.е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости и большую тенденцию ионизировать соединения. Обычно работают с буферными растворами, позволяющими регулировать значение рН.

При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступить во взаимодействие с противоположно заряженными группами сорбента. Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для разделения любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы. Можно провести анализ даже нейтральных молекул сахаров в виде их комплексов с борат-ионом.

Подвижная фаза в ионообменной хроматографии должна обеспечивать растворимость различных солей и создание буферного раствора, необходимых для ионного обмена, контроль степени удерживания образца за счет использования растворителя нужной силы, получения необходимой селективности разделения.

Ионообменное разделение обычно выполняют при применении водных растворов солей, которым придаются буферные свойства. Иногда добавляют в подвижную фазу небольшое количество смешивающихся с водой органических растворителей – метанола, этанола, ацетонитрила, тетрагидрофурана. *Сила и селективность растворителя* зависят от типа и концентрации буферных ионов и других солей, от значения рН и от вида и концентрации добавленных органических растворителей.

Удерживание в ионообменной хроматографии зависит от двух процессов: распределения образца между водной подвижной фазой и органической неподвижной и образования ионных пар (т.е. анионного или катионного обмена), причем последний процесс доминирует.

Распределение вещества между фазами зависит от силы электростатического взаимодействия заряженных ионизированных групп вещества с заряженными группами ионообменника. Некоторые гидрофобные соединения или вещества, способные образовывать водородные связи, могут взаимодействовать с материалом матрицы неспецифически.

Степень удерживания образца снижается с увеличением ионной силы подвижной фазы и увеличивается с увеличением ионообменной емкости сорбента.

Ионная сила подвижной фазы возрастает при возрастании концентрации буфера и сохранении неизменным рН или при добавлении соли. Важна также концентрация буферных растворов, так как в растворе наблюдается конкуренция между ионами образца и буфера. Уменьшение концентрации буферного раствора увеличивает сродство смолы к образцу, что приводит к увеличению времени удерживания. Концентрация буферного раствора колеблется от 0,001 до 6 моль/л, причем верхняя граница определяется растворимостью соли, используемой в качестве буфера, а нижняя – самой буферной силой, так как в слабом буферном растворе нельзя контролировать уровень рН. Сильных буферных растворов также следует избегать, так как возможно выпадение осадка и забивание колонок.

Сила растворителя зависит от типа противоиона, причем степень удерживания образца увеличивается в ряду, обратном ряду активности ионов.

При анализе **рН раствора выбирают таким образом**, чтобы молекула образца была полностью ионизирована, обычно для кислот:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1,5,$$

а для оснований:

$$\text{pH} = \text{pK}_b + 1,5.$$

Изменение рН подвижной фазы влияет на **удерживание образца**. Оно с повышением рН увеличивается при анионообменном разделении и уменьшается при катионообменном, т.е. происходит уменьшение силы растворителя при анионном и увеличение при катионном обмене. Особенно сильно влияет изменение рН раствора, происходящее вблизи значений рК образца.

В ионообменной хроматографии применяют следующие буферные растворы: ацетатный, фосфатный, цитратный, формиатный, аммиачный, боратный.

Селективность разделения в ионообменной хроматографии зависит от концентрации и вида буферных ионов и органических растворителей, а также от рН среды. Ионообменное разделение проходит в пределах температур от комнатной до 60 С. Чем выше температура, тем меньше

вязкость подвижной фазы и тем эффективнее разделение. Однако при высокой температуре стабильность колонки или образца может быть нарушена. Многие ионообменники выдерживают температуру до 60 С, а некоторые полимерные катионообменники – даже до 80 °С.

Биохимические пробы принято разделять при низких температурах, часто при 4 С, хотя в современной ВЭЖХ при быстрых разделениях вероятность разрушения образца при 20-30 С резко снижается. Повышение температуры может привести к снижению k для всех компонентов образца, а снижение ионной силы подвижной фазы может привести к обратному явлению.

Вводимые количества образца не должны превышать 5% суммарной ионообменной емкости. Так, для соединений с молекулярной массой 200-500 предполагается введение около 50 мг пробы на 1 г полимерного сорбента. Желательно, чтобы вводимый объем образца не превышал $1/3$ объема первого интересующего пика.

В подвижную фазу добавляют иногда органические растворители (метанол, этанол, ацетонитрил, диоксан), действие которых аналогично добавлению растворителей в обращеннофазной хроматографии: при увеличении их количества степень удерживания образца снижается, и этот эффект более силен для менее полярных растворителей. Добавлением органических растворителей можно добиться также изменения селективности системы.

Ионообменная хроматография в экспериментальном отношении – один из самых трудных видов ВЭЖХ, так как имеется много параметров, которые необходимо учитывать и контролировать.

Если анализ необходимо вести при рН ниже 2 или выше 7,5, то должна быть применена соответствующая анионная или катионная смола, а в остальных случаях – силикатель с привитой ионообменной смолой.

Для анализа молекул с молекулярной массой до 2000 применяют ионообменники с химически привитой фазой к силикагелю с размером частиц 5-10 мкм, а при препаративном разделении можно применять полимерные пористые сорбенты типа даррум ДА-Х8. При разделении крупных молекул с молекулярной массой 2000 применяют слабоосновный ионит, привитый на крупнопористый силикагель.

Скорость элюента обычно устанавливают 1 мл/мин, температуру 50 С или комнатную, если контроль температуры неудобен, а рН подбирают так, чтобы компоненты были ионизированы.

Так как в ионообменной хроматографии изотермы не параллельны, необходимо найти оптимальную для каждого частотного разделения температуру, изменяя ее с инкрементом 10°. Обычно придерживаются середины найденного интервала оптимальных температур, контролируя ее с точностью 1°C.

Для создания определенного рН и поддержания на необходимом уровне готовят соответствующий буферный раствор. Если это возможно, то буферный раствор подбирают таким образом, чтобы его функциональная группа была похожа на функциональную группу образца. Так, ацетатный буферный раствор приемлем для анализа карбоновых кислот, фосфатный – для элюирования нуклеотидов.

Большое значение имеет *чистота буферного раствора*, так как он не должен детектироваться выбранным детектором, что особенно важно при работе в режиме градиентного элюирования. Чистота буферного раствора зависит от фирм-производителей, и даже разные партии одной фирмы могут различаться по составу. Каждая новая партия буферного раствора тестируется двумя холостыми хроматографическими опытами перед использованием. Второй опыт показывает, существуют ли вещества, отложившиеся в колонке в процессе регенерации или в течение последних стадий предыдущего градиента.

Хотя большинство разделений проводят в водных буферных растворах, иногда добавляют органический растворитель (метанол, этанол) в количестве 3-10% для повышения селективности и улучшения растворимости образца. При этом концентрация растворителя не должна быть велика, чтобы не вызвать осаждения буферной соли, о чем будет свидетельствовать появление течи в системе и увеличение сопротивления в колонке.

При работе в градиентном режиме желательно, чтобы к концу разделения ионная сила буферного раствора повышалась. Начинают работать с концентрации буферного раствора 0,1 М, так как оптимизация разделения при работе с низкими концентрациями (0,001 М) отнимает много времени. Если при этих условиях вещества не удается удовлетворительно разделить, то дальнейшее улучшение разделения происходит за счет снижения концентрации буферного раствора,

изменения рН или температуры шаговым методом, приводящих к повышению значений k и увеличению времени удерживания.

Часто в буферный раствор для регулирования силы подвижной фазы добавляют нейтральные соли. Особой популярностью пользуется нитрат натрия, поскольку он не вызывает коррозии аппаратуры. Галогенид-ионы оказывают вредное влияние на нержавеющую сталь, и поэтому их лучше не применять.

Сравнивая сорбенты, предназначенные для ионообменной хроматографии, с сорбентами, применяемыми в других вариантах ВЭЖХ, можно отметить ряд недостатков у первых.

Применяемые в ионообменной хроматографии сорбенты менее эффективны и стабильны, а также менее воспроизводимы. Улучшить эффективность разделения ионогенных соединений можно, повысив температуру до 60 С, изменив рН, добавив органический растворитель или перейдя от ионообменной хроматографии к работе в режиме ион-парной хроматографии или обращеннофазовой хроматографии с использованием метода подавления ионов.

Повышения стабильности достигают за счет очистки образца, уменьшения температуры и рН, снижения количества органических растворителей. Для рутинного анализа и лучшей воспроизводимости желательно использовать колонки, набитые в лаборатории.

Снижают время удерживания в ионообменной хроматографии следующие факторы:

- 1) повышение температуры;
- 2) повышение концентрации буферного раствора;
- 3) снижение степени ионизации вещества за счет изменения рН.

ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ ИОНИТОВ

Способность ионитов к ионному обмену количественно определяется обменной емкостью.

Обменная емкость (ОЕ) – количественная мера способности ионита поглощать противоионы. Численно обменную емкость выражают количеством поглощенных миллимоль эквивалентов ионов на 1 г сухой смолы в H^+ - форме для катионита и Cl^- - форме для анионита.

Определение емкости можно отнести и к единице объема набухшего слоя ионита. Обменная емкость, полученная в статических условиях, когда навеску ионита помещают в раствор насыщающего иона определенной концентрации и выдерживают при встряхивании до полного насыщения ионита, называется статической (СОЕ). Величина ее отличается от величины обменной емкости, полученной в динамических условиях при пропускании насыщающего раствора через колонку с ионитом.

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ).

ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе.

Полная динамическая обменная емкость – количество моль-эквивалентов иона, поглощаемого 1 г сухого ионита (весовая емкость, моль-экв/г) или 1 cm^3 набухшей смолы (объемная емкость, моль-экв/ cm^3). ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие можно пояснить графически на рисунке 3.

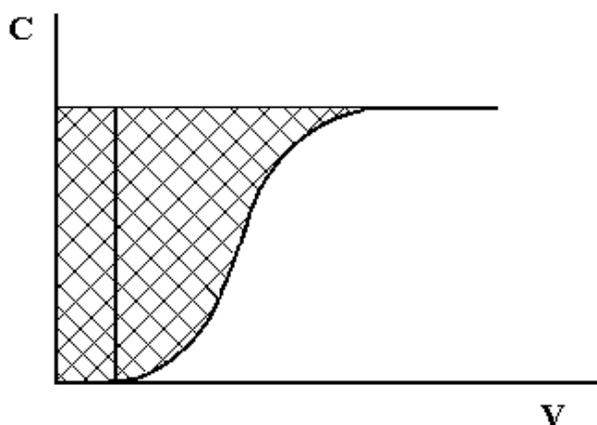


Рис.3. Выходная хроматографическая кривая

ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обменивающегося иона.

ПДОЕ выражается площадью над выходной хроматографической кривой.

ДОЕ всегда меньше, чем полная динамическая обменная емкость, и зависит от ряда факторов: от типа ионита, состава раствора, размера зерен ионита и скорости протекания раствора.

КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНИТОВ

От вида функциональных групп, входящих в состав ионита, зависит, насколько сильно выражены кислотные или основные его свойства. В зависимости от этого различают четыре группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп сульфогруппу $-SO_3^-$ и фосфорную группу $-PO_3^-$. Они используются в кислых, нейтральных и щелочных средах. Это сульфокислотные катиониты полистирольного типа марок КУ-2, КУ-23, СДВ, СБС. К фосфорнокислым относятся катиониты марок КФ-2, КФ-11. Катиониты полистирольного типа выпускаются в виде сферических гранул и имеют либо янтарную, либо светло-желтую окраску.

Катиониты фенольного типа, например, КУ-1, окрашены в черный цвет, их частицы имеют неправильную форму. Такие катиониты бифункциональны, т.е. наряду с группой $-SO_3^-$ имеют в своем составе группу $-OH$. Преимущество полистирольных катионитов – их монофункциональность, высокая обменная емкость, высокая термическая устойчивость.

2. Слабокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп карбоксильные группы $-COO^-$, $-OH$. Это катиониты марок КБ-1, КБ-4, КФУ-1. Катиониты с карбоксильными группами окрашены в белый или светло-зеленый цвет. Важным свойством подобных катионитов является их высокое сродство к иону водорода. Даже небольшого количества разбавленной соляной кислоты достаточно для полной регенерации катионита. Слабокислотные катиониты работают в щелочных и нейтральных средах.

3. Сильноосновные (высокоосновные) аниониты имеют в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые группы. Это аниониты марок АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20. Они могут применяться для хроматографирования в кислых, щелочных и нейтральных средах. Сильноосновные аниониты имеют желтую или светло-желтую окраску. Они часто используются для разделения большинства ионов металлов. Ионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, никеля, меди и др. не сорбируются анионитами при любой концентрации соляной кислоты. Остальные ионы металлов в пределах концентрации HCl от 0,1 до 12 моль/л сорбируются анионитами в различной степени, т.к. образуют анионные хлоркомплексы, имеющие сильно отличающиеся константы нестойкости.

4. Слабоосновные (низкоосновные) аниониты в качестве функциональных групп имеют аминогруппы разной степени замещения:

– NH_2^+ , NH^+ , $\equiv \text{N}^+$. Это аниониты марок АН-2Ф, АН-1, АН-23 и др. Они работают в кислых и нейтральных средах. Анионит ЭДЭ-10 П содержит несколько активных аминогрупп вторичного, третичного и четвертичного аммониевых оснований. Поэтому он обладает и слабоосновными, и в некоторой степени сильноосновными свойствами.

Поскольку *ионообменная емкость сильных катионитов* падает до нуля при низких рН, они не могут быть использованы при $\text{pH} < 1$. *Сильные аниониты* должны применяться при $\text{pH} < 11$, *слабые катиониты* при $\text{pH} > 6$, а *слабые аниониты* при $\text{pH} < 8$.

Таким образом, сильные ионообменники могут быть использованы в более широком диапазоне рН, чем слабые. Этим объясняется широкое применение сильных ионитов, на которых может быть разделено большее количество веществ разных классов одновременно, особенно если используется градиентное изменение рН. Сильно удерживаемые вещества, нестойкие при крайних значениях рН, могут разделяться на слабых ионитах.

Еще раз подчеркнем, что сильные иониты полностью ионизированы в диапазоне $\text{pH} = 2-11$. Слабые иониты полностью ионизированы в ограниченной области рН, и их ионизацией можно управлять, меняя рН элюента в пределах диапазона рабочих значений рН.

К *категории слабых* могут быть отнесены ионообменники, значительно отличающиеся друг от друга. Для них характерно не только

сужение рабочего диапазона рН, но и уменьшение прочности сорбции вещества внутри этого диапазона. Слабым ионообменникам, в частности анионитам с замещающими группами диэтиламиноэтила (ДЕАЕ), отдают предпочтение в тех случаях, когда необходимо элюирование в мягких условиях, например, при разделении белков и пептидов.

Наибольший интерес в качестве сорбентов для ионообменной хроматографии представляет *химически модифицированный силикагель*, получаемый прививкой к силикагелю ионогенных групп.

Применение этих материалов значительно увеличивает стабильность работы колонок, в которых не происходит изменения эффективности. Однако сильнокислые или сильноосновные среды ($2 > \text{pH} > 7,5$) могут воздействовать на силикагель, выводя из строя колонку.

Привитые к силикагелю ионообменники могут быть нестабильны при действии органических растворителей, концентрированных буферных растворов, высоких температур. Ионообменные силикагели зернением 10 или 5 мм не набухают, не сжимаются, как смолы, и отличаются от них большим размером и доступностью внутренних пор как для ионов образца, так и для противоионов. Благодаря этому быстрее устанавливается массоперенос даже без повышения температуры и значительно возрастает эффективность сорбента.

Не существует слабых катионитов на основе силикагеля, так как при $\text{pH} < 8$ материал не ионизирован, а при $\text{pH} > 8$ разрушается подложка наполнительного материала.

ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разделение конкретных веществ зависит в первую очередь от выбора наиболее подходящего сорбента и подвижной фазы. В качестве неподвижных фаз в ионообменной хроматографии применяют ионообменные смолы и силикагели с привитыми ионогенными группами.

Полистирольные ионообменные смолы для ВЭЖХ зернением 10 мкм и менее обладают селективностью и стабильностью, но сетчатая структура их, характеризующаяся расстоянием между узлами сетки 1,5 нм, что значительно меньше размера пор применяемого для адсорбционной хроматографии силикагеля (10 нм), замедляет массообмен и, следовательно, значительно снижает эффективность. Применяемые в ВЭЖХ ионообменные смолы представляют собой в основном сополимеры

стирола и дивинилбензола. Обычно добавляют 8-12% последнего. Чем больше содержание дивинилбензола, тем больше жесткость и прочность полимера, выше емкость и, как правило, селективность и тем меньше набухаемость.

Катиониты получают сульфированием матрицы. Протон, ионносвязанный с сульфогруппой, может перемещаться и даже уходить за пределы смолы в раствор. При этом чтобы молекула была в целом электронейтральной, место протона занимает положительно заряженный ион, который из раствора переходит в смолу. Например, при действии Na^+Cl^- на катионообменную смолу в H^+ -форме происходит реакция обмена:



Если реакция протекает до конца, то смола находится в натриевой (ионной) форме.

Анионообменные смолы получают хлорированием матрицы и последующим алкилированием алифатическим амином.

Наиболее распространены аниониты, имеющие четвертичные аммонийные группы, полученные при алкилировании триметиламином.

В этих смолах подвижен анион хлора, который может замещаться другим анионом, например OH^- .

Катиониты обычно поставляются в H^+ -форме или Na^+ -форме, а аниониты – в OH^- -форме или Cl^- -форме. Таким образом указывается противоион ионообменника.

Полученные материалы, содержащие сульфатные или триалкиламмонийные группы, являются сильными катионообменниками и сильными анионообменниками и называются соответственно SCX и SAX. Слабые катионообменники и анионообменники получают на основе карбоксилата COO^- или амина NH_3^+ соответственно.

Существуют также жидкие органические ионообменники – несмешивающиеся с водой жидкости, физически нанесенные на пористые или поверхностнопористые материалы. Жидкие анионообменники – высокомолекулярные амины или их соли, а катионообменники-эфир фосфорной или фосфиновых кислот.

Для улучшения условий разделения в ионообменной хроматографии иногда получают лигандные комплексы ионов, изменяя при этом их полярность:



и делят на анионообменном носителе анионы железа.

Так как селективность смолы зависит от характера противоиона, часто необходимо изменить форму смолы. Противоионы связаны кулоновскими силами взаимного притяжения с ионообменными группами и экранируют их заряд. Это притяжение зависит от физической природы противоиона, размеров, формы, плотности электронных оболочек. Одни противоионы при равенстве концентраций могут вытеснять другие из связи с ионными группами ионообменника.

В справочной литературе приводятся ряды противоионов в порядке убывающей активности и уменьшения сродства к ионообменной смоле. Знать эти ряды полезно для выбора системы элюирования. Наиболее быстрый метод превращения анионита в форму, которая в ряду селективности стоит выше исходной, состоит в промывании ее четырехкратным объемом 1 *M* раствора соответствующей соли. Если для работы необходима форма слабее исходной, то ее сначала переводят в гидроксильную форму, промывая 20-кратным количеством 1 *M* раствора NaOH, а затем уже превращают в нужную форму. Катиониты переводят в требуемую форму промыванием 1 *M* раствором нитрата соответствующего металла.

При изменении ионной формы смолы или в присутствии органических растворителей, таких, как ацетонитрил, тетрагидрофуран, может изменяться и объем смолы. Если смола уменьшается в объеме, упаковка в колонке оседает и образуется мертвый объем наверху колонки. Это оседание сопровождается потерей эффективности. Если смола набухает и упаковка в колонке увеличивается, то возрастает сопротивление в колонке, значительно уменьшает скорость потока и может даже привести к разрушению сорбента.

Невысокая стабильность ионогенных материалов является одним из недостатков ионообменной хроматографии, причем анионообменники менее стабильны, чем катионообменники. Для увеличения срока службы колонок используют предколонки, а также регенерацию колонок сильным растворителем. Катиониты, например, регенерируют обрабатывая 1 *M* азотной кислотой и продолжительно промывая той подвижной фазой, которая будет использована.

В ионной хроматографии применяются следующие принципы разделения:

- 1) Ионный обмен.
- 2) Образование ионных пар.
- 3) Эксклюзия ионов.

Ионный обмен представляет собой обратимую гетерогенную реакцию эквивалентного обмена ионов, находящихся в фазе ионита (противоионов), на ионы элюента. Противоионы удерживаются функциональными группами ионита за счет электростатических сил. Как правило, в катионной хроматографии эти группы являются группами сульфоновых кислот; в случае анионной хроматографии – четвертичных аммониевых оснований.

Образование ионных пар. Для реализации этого механизма разделения применяют ион-парные реагенты, которые добавляют в раствор элюента. Такие реагенты представляют собой анионные или катионные поверхностно-активные вещества, например, алкилсульфоновые кислоты или тетраалкиламмониевые соли. Вместе с противоположно заряженными определяемыми ионами ионы этого ион-парного реагента образуют незаряженную ионную пару, которая может удерживаться на неподвижной фазе за счет межмолекулярных взаимодействий. Разделение осуществляется за счет различия констант образования ионных пар и степени их адсорбции на матрице сорбента.

Ионная эксклюзия. Ионоэксклюзионная хроматография (ИЭХ) в основном, применяется для разделения слабых кислот или оснований. Наибольшее значение ИЭХ имеет для определения карбоновых и аминокислот, фенолов, углеводов. На рис. 4 показан принцип разделения с помощью ИЭХ на примере кислот R–COOH.

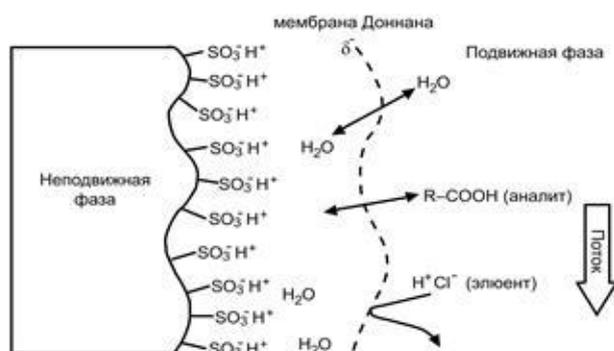


Рис. 4. Схема разделения карбоновых кислот R–COOH с использованием ионоэксклюзионной хроматографии.

В ионоэкслюзионной хроматографии в качестве неподвижной фазы часто применяют полностью сульфированный катионообменник, содержащий ионы водорода (противоионы). В водном растворе элюента сульфокислотные группы ионита гидратируются. Гидратная оболочка ограничивается воображаемой отрицательно заряженной мембраной (Доннановской мембраной). Мембрана проницаема только для недиссоциированных молекул (например, воды). Органические карбоновые кислоты могут быть разделены, если в качестве элюента применяются сильные минеральные кислоты. Вследствие низких значений констант кислотности карбоновые кислоты присутствуют в таких растворах в недиссоциированной форме. Эти формы могут проходить через мембрану Доннана и адсорбироваться на неподвижной фазе.

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ СОРБЦИИ

Ионообменная хроматография – является более частным вариантом ионной хроматографии. Метод основан на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Катионная ионообменная хроматография задерживает положительно заряженные катионы, так как неподвижная фаза имеет отрицательно заряженные функциональные группы, например, фосфат-ион (PO_4^{3-}).

Анионная ионообменная хроматография задерживает отрицательно заряженные анионы, так как неподвижная фаза имеет положительно заряженные функциональные группы, например, $\text{N}^+(\text{R})_4$.

Ионит, приведенный в контакт с раствором электролита, обменивается ионами до тех пор, пока не установится равновесие.

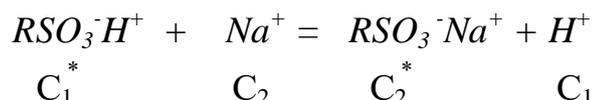
В статическом варианте метода ионообменной хроматографии навеску ионита встряхивают с определённым объёмом исследуемого раствора.

Динамические условия предполагают относительное перемещение фазы раствора и фазы сорбента, то есть раствор электролита фильтруется через колонку, заполненную ионитом.

Раствор в состоянии равновесия содержит те же ионы, что и первоначально, но в изменившихся концентрациях. Кроме того, в растворе появляются новые ионы, ранее входившие в состав ионита.

Наиболее простые количественные закономерности установлены для описания ионообменного равновесия **в статических условиях**.

Обозначим C_1^* и C_1 - равновесные концентрации иона, вытесняемого из фазы ионита соответственно в твёрдой фазе и в растворе, а C_2^* и C_2 - концентрации иона – вытеснителя (Na^+):



Условия эквивалентного ионного обмена выражаются уравнениями:

$$C_1 + C_2 = C_0 = \text{const}$$

$$C_1^* + C_2^* = C_0^* = \text{const}$$

Величины C_0 и C_0^* – суммарные концентрации обменивающихся ионов в растворе (мг·экв/л) и в ионите (мг·экв/г).

Применяя закон действующих масс

$$v_{np} = k_{np} \cdot C_1^* \cdot C_2$$

$$v_{об.} = k_{об.} \cdot C_2^* \cdot C_1$$

$$v_{np} = v_{об.}$$

$$k_{np} \cdot C_1^* \cdot C_2 = k_{об.} \cdot C_2^* \cdot C_1$$

$$k_{np}/k_{об.} = C_2^* \cdot C_1 / C_1^* \cdot C_2$$

где k_{np} и $k_{об.}$ - константы скорости прямой и обратной реакции.

Константа ионообменного равновесия

$$K_{1,2} = k_{np}/k_{об.}$$

может быть определена по формуле:

$$C_1^*/C_2^* = K_{1,2} \cdot C_1/C_2$$

Величина $K_{1,2}$ может служить количественным выражением избирательности (селективности) поглощения – по мере увеличения избирательности константа ионообменного равновесия уменьшается.

В ряде случаев предпочитают пользоваться **коэффициентом селективности** – $K_{M2/M1}$. Он выражает преимущественную сорбцию одного из двух ионов, участвующих в обмене. Коэффициент селективности - обратная величина константы ионообменного равновесия:

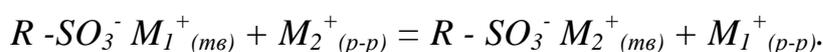
$$K_{M2/M1} = 1/K_{1,2}$$

Наряду с коэффициентом селективности используется и другая характеристика ионообменного процесса – **коэффициент распределения** (K_p):

$$K_p^{M2} = C_{M2}^*/C_{M2}$$

Отношение коэффициентов распределения двух ионов, найденных в одинаковых условиях, называют **коэффициентом разделения**.

Таким образом, **ионообменный процесс** представляет собой гетерогенную обратимую химическую реакцию. В общем случае, реакцию обмена двух однозарядных катионов M_1^+ и M_2^+ с участием сульфокислотного катионита ($R-SO_3^-M^+$, где R – матрица ионообменника; SO_3^- – функциональная ионогенная группа; M^+ – противоион) можно записать следующим образом:



Константа равновесия этой реакции (константа ионного обмена) имеет вид:

$$K_{M2}^{M1} = [M_2^+ (m\theta)] \cdot [M_1^+ (p-p)] / [M_1^+ (m\theta)] \cdot [M_2^+ (p-p)]$$

или

$$[M_2^+ (m\theta)] / [M_1^+ (m\theta)] = K_{M2}^{M1} \cdot [M_1^+ (p-p)] / [M_2^+ (p-p)]$$

Здесь $[M_2^+ (m\theta)]$ и $[M_1^+ (m\theta)]$ – равновесные концентрации ионов M_1^+ и M_2^+ в фазе ионита; $[M_1^+ (p-p)]$ и $[M_2^+ (p-p)]$ – равновесные концентрации ионов в растворе.

Константа ионного обмена характеризует способность ионообменника к обмену с теми или иными ионами из раствора.

Если $K_{M2}^{M1} > 1$, то ион M_2^+ , находящийся в растворе, имеет большее сродство к иониту, чем ион M_1^+ .

Направление процесса ионного обмена меняется ($K_{M2}^{M1} < 1$), если M_1^+ сорбируется лучше по сравнению с ионом M_2^+ .

При $K_{M2}^{M1} = 1$ сродство ионов M_1^+ и M_2^+ к катиониту одинаковое.

Если обмениваются ионы, имеющие разные заряды (Z), константа ионного обмена равна:

$$K_{M2}^{M1} = [M_2^+ (m\theta)]^{1/z(M2)} \cdot [M_1^+ (p-p)]^{1/z(M1)} / [M_1^+ (m\theta)]^{1/z(M1)} \cdot [M_2^+ (p-p)]^{1/z(M2)}$$

При обмене ионов равного заряда отношение между концентрациями этих ионов практически не меняется с разбавлением раствора. В более разбавленных растворах ионы с большой величиной заряда сильнее

удерживаются ионитом. Этот эффект успешно используют для умягчения воды.

Разбавленные растворы кальциевых и магниевых солей (жесткая вода) пропускают через колонку с катионитом в Na^+ – форме. Низкая концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} благоприятствует их сорбции катионитом. В процессе регенерации ионита пропускают достаточно концентрированный раствор NaCl , при этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} вытесняются из фазы катионита.

Такие процессы применяют в химическом анализе, чтобы разделить ионы разного заряда, и для избирательного концентрирования следовых количеств ионов из разбавленных растворов.

Специфичность поглощения ионов определяется не только величиной из заряда, но и размерами в гидратированном состоянии и другими факторами, в том числе свойствами матрицы ионита.

Сорбция катионов одинакового заряда сильнокислотными катионитом возрастает с увеличением порядкового номера элемента.

Порядок селективности на сульфокатионитах ($\text{R-SO}_3\text{H}^+$) представлена на рисунке 5.

Наиболее сильно гидратированный ион Li^+ слабо удерживается ионитом, а для наименее гидратированного иона Cs^+ характерна значительная сорбция: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

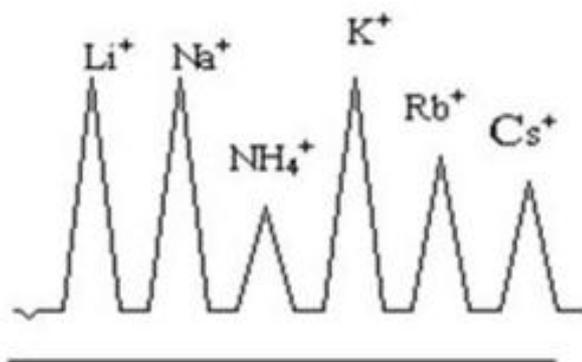


Рис. 5 Порядок селективности ионов с зарядом +1 на сульфокатионитах $\text{R-SO}_3\text{H}^+$

Для сорбции на сильнокислотных катионитах двухзарядных катионов щелочноземельных элементов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) наблюдается такая же закономерность, что и для однозарядных катионов (рис. 6)

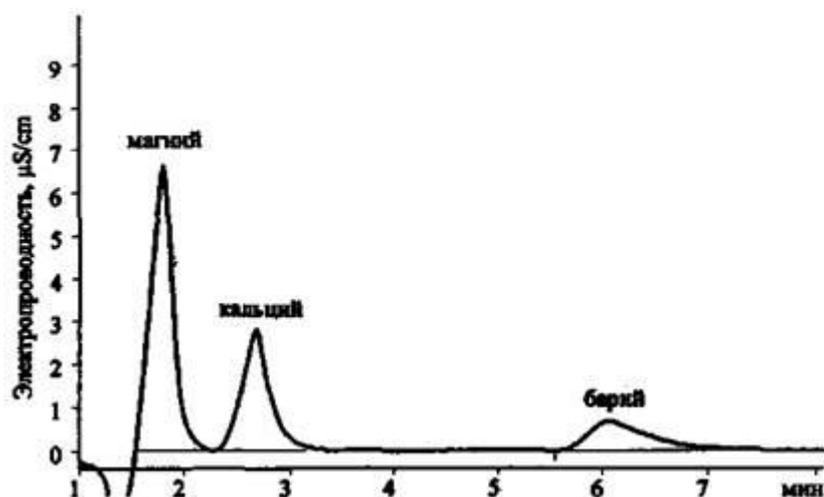
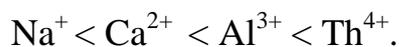


Рис. 6. Порядок селективности ионов с зарядом +2 на сульфокатионатах $R-SO_3^-H^+$

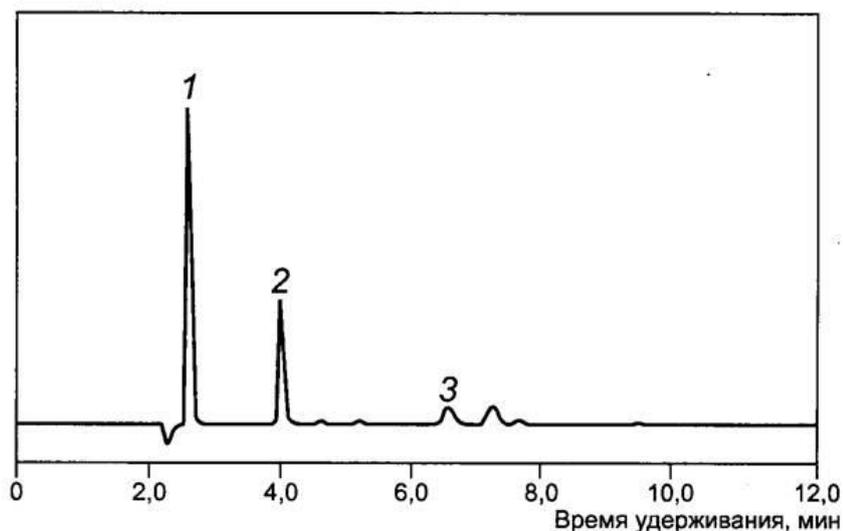
Сложнее сравнивать сорбцию ионов, имеющих различные заряды, т.к. при разбавлении раствора ионообменное равновесие смещается. При этом считается, чем выше заряд катиона, тем больше его способность к поглощению:



Для карбоксильных катионитов ($R-COO^-H^+$) порядок сорбции обратный, причем существенное влияние на избирательность сорбции оказывает степень нейтрализации $-COOH$ групп (т.е. величина рН анализируемого раствора).

Для анионов такой вывод применять на практике сложнее. Известен следующий сорбционный ряд при использовании сильноосновных анионообменников ($R-N^+(CH_3)_3OH^-$): $F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$.

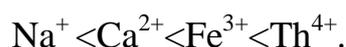
Повышенной сорбцией характеризуются анионы сильных кислот с большим ионным радиусом и имеющие наименьший заряд. Чем больше размеры иона, тем в большей степени разрушается структура воды. Ионы с высоким зарядом и основным характером препятствуют такому процессу, поскольку они образуют водородные связи с молекулами воды или вступают в реакции гидролиза (рис. 7)



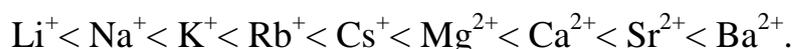
1 — фторид; 2 — хлорид; 3 — бромид

Рис. 7. Порядок селективности ионов с зарядом -1 на анионообменниках $R-N^+(CH_3)_3OH$

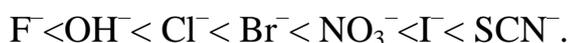
Таким образом, применение в анализе ионообменников позволяет проводить разделение и селективное определение ионов в смеси. Хроматографическое разделение ионов основано на их различной сорбционной способности по отношению к иониту. Экспериментально установлены ряды сродства ионов к ионообменникам. Для ионов с различными зарядами сорбционная способность возрастает с повышением заряда:



Одно- и двухзарядные ионы на сильнокислотных катионитах сорбируются в определенной последовательности:



Ряды селективности установлены и для анионообменников:



На ионообменное равновесие влияют многие факторы и количественная теория рассматривает доминирующие процессы с учетом конкурирующих реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования, термодинамических характеристик гидратации ионов, а также особенностей состава и структуры ионита.

Для достижения селективности разделения ионов выбирают подходящую подвижную фазу и условия анализа (pH, концентрация, ионная сила и состав раствора).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Форма хроматографического пика и время (объем) удерживания зависят от концентрации определяемого иона и аналогичны изотермам в газовой хроматографии.

В случае линейной изотермы пик симметричен, а объем удерживания не зависит от концентрации определяемого иона. Для выпуклой изотермы хроматографический пик имеет асимметричную форму с размытым задним фронтом (тылом); объем удерживания уменьшается с увеличением концентрации определяемого иона. Обратная картина наблюдается для вогнутой изотермы. В этом случае размыт передний фронт хроматографического пика и объем удерживания увеличивается. Из вышесказанного следует, что концентрации определяемых ионов должны находиться в области линейной изотермы ионного обмена.

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют временем удерживания (элюирования) t_R . Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной ($t_{п.ф.}$) – и неподвижной ($t_{н.ф.}$) фазах:

$$t_R = t_{п.ф.} + t_{н.ф.}$$

Величина $t_{п.ф.}$ равна времени прохождения через колонку несорбируемого компонента ($t_{п.ф.} = t_0$). Время удерживания t_R зависит от природы вещества и сорбента, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики "истинной" удерживающей способности следует ввести приведенное время удерживания

$$t_R' = t_R - t_0.$$

Для характеристики удерживания часто используют понятие удерживаемого объема V_R . Он равен объему подвижной фазы, который необходимо пропустить, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = t_R \cdot F,$$

где F – объемная скорость потока элюента.

$V_{п.ф.}$ (или V_0) включает в себя объем колонки, незанятый сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора. Исправленный (приведенный) удерживаемый объем равен:

$$V_R' = V_R - V_0.$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока элюента, состав фаз, давление, температура) значения t_R и V_R достаточно

хорошо воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ.

Безразмерный числовой параметр k – фактор удерживания позволяет провести сравнение различных хроматографических систем. Этот параметр дает информацию о том, насколько дольше вещество находится в сорбенте, чем в подвижной фазе:

$$k = t_R' / t_0.$$

Вспомогательными параметрами, используемыми при количественной обработке хроматограмм, являются ширина пика на половине высоты (полуширина пика) $\omega_{0.5}$ или ширина пика в любой другой точке высоты, например, ширина в точке перегиба (аналогично газовой хроматографии).

В количественном хроматографическом анализе измеряемыми величинами является площадь пика, высота пика h – отрезок, отвечающий максимальной амплитуде сигнала детектора (перпендикуляр, восстанавливаемый от продолжения базовой линии ВФ к вершине пика).

В условиях, обеспечивающих линейную изотерму сорбции, размывание хроматографической зоны вещества в колонке подчиняется нормальному (гауссову) распределению независимых величин. При этом на хроматограмме регистрируются симметричные (относительно точки с максимальной концентрацией) пики колоколообразной формы (кривые Гаусса).

Стандартное отклонение гауссова пика отвечает ширине пика в точке, расположенной на расстоянии $0,882h$ от основания ($\omega_{0,882}$).

В хроматографическом анализе следует стремиться к получению хроматограмм с гауссовыми пиками. Сам факт асимметричности хроматографической полосы свидетельствует о нелинейной изотерме сорбции, что может служить причиной недостаточно полного разделения соседних зон и, как следствие, меньшей точности результатов количественного анализа.

Для определения принадлежности формы хроматографического пика к гауссовой можно использовать отнесение ширины пика при основании к полуширине пика. Для истинно гауссовых пиков должно соблюдаться равенство:

$$\omega_{\text{осн}} = 1,698\omega_{0.5}$$

В первом приближении можно считать пик гауссовым, если численное значение отношения находится в пределах 1,67-1,73.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ

Любой *процесс распределения ионов* между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения D :

$$D = C_{\text{н.ф.}} / C_{\text{п.ф.}},$$

где $C_{\text{н.ф.}}$ и $C_{\text{п.ф.}}$ – концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Объем удерживания вещества (иона) связан с его коэффициентом распределения уравнением:

$$V_R = D \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_o,$$

где $V_{\text{н.ф.}}$ – объем неподвижной фазы (ионита).

или

$$V_R' = D \cdot V_{\text{н.ф.}}$$

Уравнения для расчёта V_R и V_R' являются основными уравнениями равновесной хроматографии. Они показывают, что объем или время удерживания иона пропорциональны его коэффициенту распределения и объему ионита; чем выше коэффициент распределения иона, тем меньше скорость его перемещения по колонке.

Селективность является мерой взаимного распределения двух или более определяемых веществ (аналитов) в ходе хроматографического процесса. Хроматографическое разделение основывается на селективности сорбента и термодинамических свойствах аналитов по отношению к хроматографической системе. Таким образом, селективность является мерой относительного удерживания или относительной подвижности двух веществ.

Различие во временах удерживания можно представить как расстояние между центрами хроматографических полос, что соответствует величине ΔV .

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (D_2 \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_o) - (D_1 \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_o) = (D_2 - D_1) \cdot V_{\text{н.ф.}}$$

Селективность зависит от различия коэффициентов распределения определяемых веществ. Если $D_1 = D_2$, то хроматографическое разделение невозможно.

Фактор удерживания (емкости) (k) зависит от произведения коэффициента распределения (D) и фазового объемного отношения:

$$k = D \cdot V_{\text{н.ф.}} / V_{\text{п.ф.}},$$

где $V_{н.ф}/V_{п.ф.}$ – фазовое объемное отношение.

Фазовое отношение зависит от типа (набивная, капиллярная) колонки, её диаметра, площади поверхности, пористости сорбента и других факторов.

При малых величинах k вещество элюируется близко к t_0 или в объеме V_0 хроматографической системы. Если величина k большая, это означает, что пик становится широким. На практике приемлемый диапазон изменяется $1 \leq k \leq 5$.

Два вещества будут разделяться, если фактор разделения (α) > 1 . Его вычисляют по уравнению:

$$\alpha = t_{R(2)}' / t_{R(1)}' = k_1 / k_2 = D_2 / D_1.$$

Если $\alpha = 1$, тогда в данной хроматографической системе отсутствует термодинамическое различие в сорбционных характеристиках обоих компонентов и их нельзя разделить.

Время удерживания (t_R) и фактор разделения (α) относятся к *равновесным характеристикам хроматографического процесса*, поскольку положения максимумов пиков определяются только равновесными свойствами системы. Следует отметить, что величина α не зависит от скорости потока элюента и размеров колонки и поэтому является более фундаментальной характеристикой сорбентов и компонентов смеси по сравнению со временем удерживания. На фактор разделения влияют лишь те параметры, которые изменяют коэффициент распределения (D): природа растворенного вещества, а также подвижной и неподвижной фаз.

РАЗРЕШЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ

Фактор разделения (α) ионов не описывает качество разделительного процесса. Разрешение двух хроматографических пиков (R_s) принимает во внимание не только места их расположения, но и учитывает величины ширины пиков ω_1 и ω_2 :

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (\omega_1 + \omega_2).$$

Если различие времен удерживания двух пиков сравнительно большое, а ширина оснований ($\omega_1 + \omega_2$) мала, тогда разрешение пиков хорошее. Два вещества могут быть идентифицированы, если для них $R_s =$

0,5. Для удовлетворительного разделения R_s должно быть равно 1. При выполнении количественного анализа стремятся к разрешениям R_s от 1,2 до 1,5. Величины $R_s \geq 2$ следует избегать из-за большой продолжительности анализа.

Немаловажным фактором в ионообменной хроматографии является эффективность хроматографической системы. Под эффективностью понимают её способность препятствовать размыванию пиков. Для объяснения такого процесса используют теорию теоретических тарелок и кинетическую теорию (подробно данные теории разобраны в газовой хроматографии).

Теоретическая тарелка – это гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесного состояния между двумя фазами. Чем больше теоретических тарелок в колонке, т.е. чем больше число раз устанавливается равновесие, тем эффективнее колонка. Количественной мерой эффективности является число теоретических тарелок N и высота H , эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$N = (t_R/\sigma)^2 = 16 \cdot (t_R/\omega_{\text{осн.}})^2 = 5,54 \cdot (t_R/\omega_{0,5})^2$$

$$H = L / N,$$

где L – длина колонки, t_R – время удерживания, σ – стандартное отклонение гауссова пика, $\omega_{0,5}$ – ширина пика на половине высоты, $\omega_{\text{осн}}$ – ширина пика при основании.

В случае высокоэффективной колонки размывание хроматографического пика небольшое, пики узкие. В идеальном случае H приближается к диаметру (d) зерна сорбента. Чтобы сравнить эффективность двух колонок, лучше использовать приведенную высоту тарелки:

$$h = H/d.$$

При уменьшении величины H максимумы хроматографических пиков становятся более острыми.

Таким образом, теория теоретических тарелок дает возможность сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонок. Однако эта теория не позволяет выяснить зависимость N и H от скорости потока элюента, природы и зернения сорбента. Кроме того, позволяет выяснить природу факторов, вызывающих размывание.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Раствор, содержащий смесь ионов вводится в колонку в виде узкой зоны, которая по мере ее движения с подвижной фазой по колонке становится все шире, т.е. размывается в результате диффузионных процессов. Мерой этого размывания в колонке является высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ).

Установлено, что размывание полосы в хроматографической колонке обусловлено тремя причинами: наличием вихревой диффузии, молекулярной диффузии и сопротивления массопередаче.

Кинетическая теория хроматографии объясняет размывание хроматографических пиков, главным образом, этими тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + B / v + C \cdot v,$$

где A , B/v , $C \cdot v$ – члены, учитывающие соответственно: неравномерность движения потока элюента (вихревая диффузия), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу; v – линейная скорость потока).

Чем меньше каждое из трех слагаемых, тем меньше будет и суммарное значение ВЭТТ и, следовательно, эффективнее колонка.

Вихревая диффузия – следствие изменения линейной скорости потока подвижной фазы по сравнению с ее средним значением. Величина A зависит от структуры сорбента (наличие капиллярных полостей между частицами сорбента) и изменения по длине колонки:

$$A = 2\lambda d,$$

где λ это коэффициент гомогенности упаковки колонки ($\lambda = 0,1 - 0,8$);
 d – диаметр частиц сорбента.

Величина A пропорциональна диаметру частиц сорбента и уменьшается с улучшением равномерности заполнения колонки сорбентом.

Плохая упаковка и каналобразование приводят к увеличению λ , а следовательно, к уширению полосы за счет вихревой диффузии. Для уменьшения размывания полосы необходимо равномерно заполнять колонку мелкими и по возможности однородными по дисперсности частицами.

Вихревая диффузия имеет место только в насадочных колонках. Общий поток элюента при попадании в колонку распадается на отдельные потоки между зернами. Микротоки двигаются с разными скоростями. Это приводит к дополнительному размыванию.

Молекулярная (продольная) диффузия V/v обусловлена миграцией молекул, главным образом, в подвижной фазе и участков полосы с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше:

$$V=2\gamma D_{п.ф.},$$

где γ — коэффициент, учитывающий ограничение диффузии сорбентом колонки ($\gamma < 1$);

$D_{п.ф.}$ — коэффициент диффузии вещества в подвижной фазе.

Величина V растет при использовании очень малых скоростей потока. При обычно используемых высоких скоростях V настолько мала, что ею можно пренебречь. Поэтому эффективность колонки возрастает (и уменьшается) при использовании подвижных фаз, в которых коэффициенты диффузии низки, и высокой линейной скорости потока.

Параметр Cv учитывает сопротивление массопереносу при непрерывном переходе вещества из подвижной фазы в неподвижную и обратно. Величина C включает две составляющие

$$C = C_{п.ф.} + C_{н.ф.} .$$

Величина $C \cdot v$ уменьшается при уменьшении размера частиц (пропорционально квадрату диаметра частиц), более равномерном и плотном заполнении колонки сорбентом, менее вязком растворителе, меньших скоростях потока.

Таким образом, размывание в колонке уменьшается и эффективность повышается, когда применяется более мелкий сорбент, более равномерный по составу (узкая фракция), более плотно и равномерно упакованный в колонке, при использовании более тонких слоев неподвижной фазы, менее вязких подвижных фаз и оптимальных скоростей потока.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗРЕШЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Разрешение (R_s) связано с основными параметрами процесса разделения (k , α , N):

$$R_s = (\sqrt{N}/4) \cdot ((\alpha - 1)/\alpha) \cdot (k_2/(k_2 + 1))$$

где k_2 – фактор удерживания для второго пика,

N – число теоретических тарелок,

α – фактор разделения.

Следовательно, величина R_s определяется совокупностью 3-х факторов, которые до некоторой степени можно рассматривать как независимые.

Следует отметить, что хотя из уравнения для расчёта R_s очевидно меньшее влияние на разрешение эффективности колонки, чем факторов удерживания (k) и разделения (α), тем не менее повышению эффективности колонки уделяется большое внимание. Это связано с тем, что для многокомпонентных смесей часто не удается подобрать условия, чтобы селективность была достаточной для разделения всех компонентов. В этом случае высокая эффективность колонки (N) позволяет добиться хорошего разрешения (R_s) для пар веществ с небольшим значением α .

Параметр α , зависящий от природы неподвижной и подвижной фаз, наиболее важен для оптимизации селективности, т.к. численное значение R_s весьма "чувствительно" к изменению фактора разделения α . Если α изменяется от 1,02 до 1,04, тогда R_s увеличивается в 2 раза.

Кроме параметра α для повышения селективности желательно приведение фактора удерживания (k) к определенным пределам: $1 < k < 5$. Величина k , в отличие от α , зависит от фазового отношения. Поэтому, если α достигает максимального значения в тех же условиях, когда величина k слишком мала или слишком велика, оптимального разделения можно достичь путем изменения фазового отношения.

Если величины k и α позволяют использовать колонки со сравнительно небольшими значениями N (2500 – 10000 Т.Т./м), то это приводит к уменьшению времени анализа. В этой связи прибегать к существенному изменению величины \sqrt{N} для улучшения разделения нецелесообразно.

Таким образом, в отличие от других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, ионообменная хроматография (как и другой вид хроматографии) – это динамический метод, обеспечивающий многократность актов сорбции – десорбции разделяемых компонентов, т.к. разделение происходит в потоке подвижной фазы. Этим обусловлена бóльшая эффективность хроматографического метода по

сравнению с методами сорбции и экстракции в статических условиях (например, при перемешивании двухфазных систем).

Хроматография является наиболее часто используемым аналитическим методом, с помощью которого можно определять газообразные, жидкие или твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, анионы, синтетические полимеры, белки и др. Хроматографию применяют для мониторинга окружающей среды и контроля качества продукции современных технологий, в биохимии и биологии, в самых разных областях научных и прикладных исследований.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМАТОГРАММ

Существует *три вида ионообменной хроматографии*, различающихся способом проведения эксперимента и назначением: элюентная (или проявительная), фронтальная и вытеснительная. Методика проведения аналогична рассмотренной в газовой хроматографии.

Фронтальный анализ позволяет получить из смеси ионов лишь одну чистую фракцию – фракцию противоионов смолы, которые слабее всего поглощаются катионитом. В последующих порциях фильтрата к этим ионам примешиваются другие компоненты смеси в последовательности, соответствующей ряду возрастания избирательной сорбции.

Вытеснительный анализ позволяет разделить компоненты смеси, используя раствор проявителя, содержащего катион, сорбируемость которого выше, чем у ионов исходной смеси.

Элюентная ионообменная хроматография.

Рассмотрим методику этого вида хроматографии на примере разделения смеси Cl^- , Br^- и I^- ионов с использованием сильноосновного анионита в NO_3^- – форме. В этом случае в качестве элюента следует применять раствор NaNO_3 .

В верхнюю часть колонки вводят небольшой объем пробы, содержащей NaCl , NaBr и NaI , растворенных в элюенте. Затем через колонку пропускают элюент. Вытекающий из колонки элюат анализируют на содержание Cl^- , Br^- и I^- ионов.

Следует отметить, что в результате хроматографирования компоненты смеси получают не в виде индивидуальных веществ, а в виде смеси с нитратом натрия. Необходимость изменения концентрации

элюента в процессе хроматографирования (градиентное элюирование) объясняется следующими обстоятельствами. Если использовать только 2 М раствор NaNO_3 (изократическое элюирование), тогда хроматографические пики хлорид- и бромид- ионов будут перекрываться и разделение будет неполным. Применение только 0,5 М раствора NaNO_3 смещает хроматографическую полосу иодида вправо и существенно размывает её, что затрудняет определение низких концентраций иодид-ионов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионный обмен сам по себе не позволяет открыть или определить какие-либо ионы. Эта задача решается при сочетании ионообменных процессов с каким-либо известным методом определения катионов и анионов.

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Простейшая методика разделения заключается в поглощении смеси компонентов и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Иониты используют также в водоподготовке (умягчение воды, опреснение морской воды); в гидрометаллургии и гальванотехнике (селективное извлечение ценных металлов из производственных растворов и сточных вод; в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т.д.); в фармацевтической промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

Ионообменную хроматографию широко применяют в медицине, биологии, биохимии, для контроля окружающей среды, при анализе содержания лекарств и их метаболитов в крови и моче, ядохимикатов в пищевом сырье, а также для разделения неорганических соединений, в том числе радиоизотопов, лантаноидов, актиноидов и др.

Ионообменная хроматография незаменима при разделении высокополярных веществ, которые без перевода в производные не могут быть проанализированы методом ГЖХ. К таким соединениям относятся аминокислоты, пептиды, сахара.

Анализ биополимеров (белков, нуклеиновых кислот и др.), на который обычно затрачивали часы или дни, с помощью ионообменной хроматографии проводят за 20-40 мин с лучшим разделением.

Применение ионообменной хроматографии в биологии позволило наблюдать за образцами непосредственно в биосредах, уменьшая возможность перегруппировки или изомеризации, что может привести к неправильной интерпретации конечного результата.

Интересно использование данного метода для контроля изменений, происходящих с биологическими жидкостями. Применение пористых слабых анионообменников на силикагелевой основе позволило разделить пептиды.

В анализе пищевых продуктов метод ионообменной хроматографии применяется для решения следующих задач:

- 1) концентрирование металлов с последующим анализом элюата полярографическим, фотоколориметрическим, комплексонометрическим или другими методами; эта операция заменяет трудоемкую стадию минерализации пробы;
- 2) концентрирование и определение органических кислот и солей хроматографическими методами;
- 3) определение суммарного содержания катионов или анионов;
- 4) деминерализация (деионизация) пищевых продуктов, при которой удаляются электролиты;
- 5) хроматографическое разделение отдельных ионов и соединений, основанное на их различном сродстве к ионитам.

Аналитическое применение процессов ионного обмена чрезвычайно разнообразно. Они используются в качественном и количественном анализе как вспомогательные операции в самых различных целях: концентрирования определенных ионов, удаления мешающих ионов, разделения смеси как одноименно, так и разноименно заряженных ионов, выделения примесей и получения химически чистых препаратов, отделения неэлектролитов от электролитов и так далее.

Рассмотренные области применения ионообменных смол не исчерпывают всего многообразия, однако они показывают широкие возможности, которые открывают использование ионитов в аналитической химии и технологии.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторная работа № 1

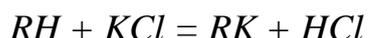
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В РАСТВОРЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Цель работы:

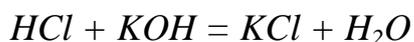
- 1) Ознакомиться с аналитическими возможностями метода ионной хроматографии.
- 2) Ознакомиться с основами колоночной ионообменной хроматографии.
- 3) Научиться готовить колонку с катионитом для проведения анализа.
- 4) Определить содержание в растворе нейтральных солей с применением катионита.

Методические рекомендации

Определение основано на том, что при пропускании раствора нейтральной соли (например, KCl , $NaNO_3$, K_2SO_4 и др.) через колонку с сильнокислотным катионитом в H^+ - форме катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется сильная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе:



Количество выделившейся кислоты в элюате (элюат – раствор, вытекающий из колонки) определяют титрованием щелочью:



В качестве сильнокислотного катионита можно использовать в этом случае катионит марки КУ-2 в H^+ -форме.

Экспериментальная часть

Реактивы: контрольный раствор, индикатор метилоранж, 0,1 Н раствор КОН, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: колонка с катионитом КУ-2 в H^+ -форме, мерные колбы на 100 мл, пробирки, пипетки, конические колбы, шпатель, лабораторные штативы и бюретки.

1. Приготовить колонку с катионитом к работе, проверяя элюат из колонки на нейтральность. Для этого отобрать в маленькую пробирку вытекающий из колонки раствор и прибавить индикатор метилоранж. Если при этом окраска раствора в пробирке станет желтой, то считают, что элюат имеет нейтральную среду, и колонка с катионитом готова к проведению дальнейших работ. В случае, если метилоранж в элюате окрашен в розовый или оранжевый цвет, через колонку с катионитом пропускать небольшими порциями по 10-15 мл дистиллированную воду до тех пор, пока среда элюата не станет нейтральной.

2. Получить от преподавателя контрольный раствор нейтральной соли.

3. Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

4. Отобрать пипеткой 10 мл раствора и пропустить через подготовленную колонку с катионитом со скоростью примерно 2 капли в 1 секунду.

5. Вытекающий из колонки раствор собрать в коническую колбу.

6. Для полного вымывания выделившейся кислоты через колонку пропустить дистиллированную воду небольшими порциями по 10-15 мл, **собирая промывные воды в ту же коническую колбу**, до тех пор, пока среда в элюате не станет **нейтральной** (проверять по метилоранжу, отбирая небольшие порции элюата в пробирку).

7. Содержимое конической колбы оттитровать 0,01Н раствором КОН в присутствии метилового оранжевого (раствор титранта приготовить заранее в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавлением 0,1 Н КОН).

8. Определение нейтральной соли проводить до получения 3-х воспроизводимых результатов.

9. Содержание соли, m , мг вычислить по формуле:

$$m = (C_H V)_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}$$

где C – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента анализируемой соли, г/моль; $V_{\text{к}}$ – общий объем анализируемого раствора, мл; $V_{\text{а}}$ – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

Примечание: при выполнении работы следует помнить, что над слоем катионообменника все время должна находиться жидкость. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионообменник следует взрыхлить стеклянной палочкой.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ КАТИОНИТА

Цель работы:

- 1) Закрепить навыки подготовки ионообменной колонки к анализу
- 2) Определить динамическую обменную емкость катионита.

Методические рекомендации

Свойство ионита поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуется обменной емкостью. Обменную емкость выражают количеством миллимоль-эквивалентов обменивающегося иона на единицу массы сухой смолы или объема набухшего ионита (мэкв/г или мэкв/мл).

В настоящее время ионный обмен широко используется для устранения жесткости природных вод, которая обусловлена наличием в воде солей кальция и магния. При пропускании такой воды через колонку с катионитом в Na^+ -форме, катионы магния и кальция поглощаются ионитом, а вместо них в элюат поступает эквивалентное количество ионов натрия. Определение обменной емкости катионита в этой работе практически сводится к фиксации момента проскока, когда часть ионов кальция и магния будет проходить в элюат, хотя пропускаемая через катионит жесткая вода еще будет обменивать ионы кальция и магния на ионы натрия.

При выполнении данной работы следует:

- 1) Определить жесткость пропускаемой через катионит исходной воды.
- 2) Определить динамическую обменную емкость катионита, пропускаемая исходную воду с установленной жесткостью через катионит в

Na⁺ – форме и фиксируя момент проскока ионов кальция и магния в вытекающем из колонки растворе (элюате).

Экспериментальная часть

Реактивы: аммиачный буфер, дистиллированная вода, трилон Б, эриохром чёрный Т.

Приборы и посуда: колонка с катионитом в Na⁺-форме, конические колбы на 250 мл, пипетки, цилиндры, шпатель, лабораторные штативы и бюретки, пробирки, пипетки

1. Определение жесткости воды

В коническую колбу вместимостью 250 мл внести пипеткой 10 мл жесткой воды, прилить цилиндром 90 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, добавить на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Содержимое колбы титровать раствором трилона Б, добавляя его по каплям до перехода фиолетово-красного в синий. Титрование повторять до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Расчет жесткости воды провести по формуле:

$$Ж(H_2O) = \frac{C_H \cdot V \cdot 1000}{10}, \text{ мэкв/л}$$

где V – средний объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; C_H – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л; 10 – объем воды (мл), взятой для титрования; 1000 – множитель для перехода единиц измерения от моль-экв к ммоль-экв (мэкв)

2. Определение ДОЕ (динамической обменной ёмкости) катионита.

Через ионообменную колонку с катионитом в Na⁺-форме пропустить воду, жесткость которой предварительно определялась трилонометрически. Установить момент проскока ионов кальция и магния в элюате. Для этого в маленькую пробирку внести каплю раствора индикатора в аммонийном буфере и добавить несколько капель вытекающей из ионообменной колонки воды. Если цвет содержимого пробирки голубой, проскока еще не произошло. Если у раствора наблюдается сиреневатый оттенок, то в элюате, вытекающем из колонки, уже появились ионы кальция или магния. При этом необходимо фиксировать объем пропущенной воды до проскока, т.е. объем умягченного элюата. Объем катионита вычисляют путем умножения

площади сечения колонки на высоту слоя катионита. (При диаметре колонки в 2 см площадь сечения ее составляет 3,14 см²).

Расчет динамической обменной емкости катионообменника проводят по формуле:

$$ДОЕ = \frac{V_1 \cdot Ж(H_2O) \cdot 1000}{V_2}, \text{ мэкв/м}^3$$

где V_1 – объем умягченного элюата, мл; V_2 – объем катионита, см³;
 $Ж(H_2O)$ – жесткость пропускаемой через колонки воды, мэкв/л; 1000 – множитель для перевода единиц измерения от мэкв/л к мэкв/м³.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА В СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ ИХ НА АНИОНИТЕ

Цель работы:

- 1) Научиться готовить колонку с анионитом.
- 2) Определить содержание никеля и цинка в смеси с использованием их предварительного разделения на анионите АВ-17 в Cl^- форме.

Методические рекомендации

Для разделения катионов Zn (II) и Ni (II) используют способность ионов цинка образовывать с HCl отрицательно заряженный хлоридный комплекс $[ZnCl_3]^-$. Ионы никеля таких комплексов не образуют. При пропускании через колонку с анионообменником в Cl^- – форме раствора, содержащего катионы никеля и отрицательно заряженные комплексные ионы цинка, происходит поглощение последних, а ионы никеля проходят через анионообменник в элюат.

Экспериментальная часть

Реактивы: 0,25 М раствор ZnSO₄, 0,25 М раствора NiSO₄, 6 М и 2 М растворы HCl, дистиллированная вода, 6 М раствор NaOH, 12% раствор аммиака, красная лакмусовая бумага, мурексид, трилон Б, аммиачная буферная смесь, индикатор эриохром черный Т.

Приборы и посуда: колонку с анионитом АВ-17 в Cl^- - форме, химические стаканы на 100 мл, конические колбы на 250 мл, пипетки, лабораторные штативы и бюретки, шпатель.

1. Разделение цинка и никеля

В стакан емкостью 100 мл поместить смесь из 1,5–3 мл 0,25 М раствора ZnSO_4 и 1,5–3 мл 0,25 М раствора NiSO_4 .

К анализируемому раствору добавить 5 мл 6 М раствора HCl , при этом катионы цинка образуют хлоридные комплексные анионы $[\text{ZnCl}_3]^-$. Полученный раствор пропустить со скоростью 1 капля в 1 секунду через колонку с анионитом АВ-17 в Cl^- - форме. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы никеля, собрать в коническую колбу емкостью 250 мл. Для полного вымывания из анионита ионов никеля через колонку пропустить отдельными порциями по 10-15 мл около 100 мл 2 М раствора HCl .

Для извлечения ионов цинка анионит промыть 100 мл дистиллированной воды со скоростью 2 капли в 1 секунду. Промывание проводить отдельными порциями по 10–15 мл дистиллированной воды так, чтобы каждая новая порция прибавлялась только после полного вытекания предыдущей. Элюат, содержащий ионы цинка, собрать в другую коническую колбу емкостью 250 мл. Следует помнить, что над слоем анионита всегда должна находиться жидкость.

2. Определение никеля

Содержание ионов никеля в солянокислом растворе определяют комплексометрическим методом. Для этого в коническую колбу с ионами никеля добавить 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 6 М раствора NaOH и по каплям 12% раствор аммиака до изменения окраски красной лакмусовой бумаги в серо-голубой цвет (красную лакмусовую бумагу помещают в раствор и, не вынимая ее, следят за изменением цвета). После этого добавить на кончике шпателя индикатор мурексид и титровать трилоном Б до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую.

Содержание никеля рассчитать по формуле:

$$m(\text{Ni}^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000}$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л ;

V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; $M_{\text{э}}(\text{Ni}^{2+})$ – молярная масса эквивалента никеля в данной реакции, г/моль-экв;
 $m(\text{Ni}^{2+})$ – масса никеля в исследуемом растворе, г

3. Определение цинка

В коническую колбу, содержащую ионы цинка, добавить по каплям из бюретки 12% раствор аммиака до щелочной среды по красному лакмусу, 5 мл аммиачной буферной смеси, индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя и титровать трилоном Б до изменения фиолетово-красной окраски в синюю.

Содержание цинка рассчитать по формуле:

$$m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000}$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л;
 V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; $M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+})$ – молярная масса эквивалента цинка в данной реакции, г/моль-экв;
 $m(\text{Zn}^{2+})$ – масса цинка в исследуемом растворе, г

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ТЕМЕ ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Сущность метода ионообменной хроматографии?
2. Основные представления о механизме ионного обмена. Использование процессов ионного обмена в аналитической химии.
3. Сорбенты ионообменной хроматографии и их физико-химические свойства.
4. Как подготовить ионообменную смолу к работе?
5. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол?
6. Какие типы катионитов и анионитов Вам известны?
7. Что такое «обменная емкость» ионита, в каких единицах измеряется?
8. Хроматографические параметры удерживания в ионообменной хроматографии.
9. Как определяют: а) статическую обменную ёмкость ионита; б) динамическую обменную ёмкость ионита?
10. Зависит ли селективность ионообменника от его ёмкости?

11. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников? Напишите уравнения реакций.
12. Каковы области применения, достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?
13. Классификация детекторов в ионной хроматографии. Требования к ним.
14. Кондуктометрические детекторы в ионной хроматографии.
15. Амперометрическое детектирование в ионной хроматографии.
16. Спектрофотометрическое (фотометрическое) детектирование в ионной хроматографии.
17. Флуоресцентное детектирование.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50,00 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.
2. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл 0,08 М раствора $CuSO_4$. Выходящие из колонки порции раствора по 50,00 мл титровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия и получили следующие объемы тиосульфата, пошедшие на титрование в мл: 1–0; 2–12,00; 3–25,00; 4–39,20; 5–39,20. Вычислить динамическую обменную емкость катионита по меди.
3. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200,0 мл раствора $CoSO_4$ с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.
4. К 75 мл 0,05 н раствора $Ni(NO_3)_2$ прибавили 5 г катионита в H^+ – форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,008 н. Определить статическую обменную емкость катионита.
5. К 75 мл 0,05 М раствора $NaCl$ прибавили некоторое количество катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,006 моль/л. Статическая обменная емкость

- катионита должна быть равной 1,65 мэкв/г. Какое количество катионита прибавили к раствору?
6. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500,0 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.
 7. Рассчитать, сколько граммов катионита КУ-2 в H^+ -форме потребуется для выделения Ca^{2+} -ионов из 1 л 0,05 М раствора CaCl_2 . Статическая обменная емкость катионита по 0,05 М CaCl_2 равна 4,5 мэкв/г.
 8. Какой объем 0,07 Н раствора MgCl_2 нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в H^+ -форме, динамическая обменная емкость которого равна 1200 мэкв/л для полного поглощения Mg^{2+} -ионов?
 9. Через колонку, заполненную 100 мл смолы марки КУ-2, пропущена вода с жесткостью, равной 12,4 мэкв/л. Количество пропущенной воды до появления Ca^{2+} -ионов в элюате оказалось равным 12 л. Определить динамическую обменную емкость смолы.
 10. Через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ -форме было пропущено 300 мл раствора CuSO_4 с титром, равным 0,008000 г/мл. Выходящие из колонки порции элюата по 50,00 мл титровали иодометрически. Первая порция не содержала меди. На титрование последующих порций израсходовано соответственно: 5,12 мл; 17,6 мл; 20,00 мл; 26,20 мл и 26,20 мл тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/л. Рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита.
 11. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ -форме пропустили 500,0 мл раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5,00 мэкв/г.
 12. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита в H^+ -форме, пропущено 300,0 мл 0.1 М раствора CoSO_4 . Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г?
 13. 50,00 мл раствора, содержащего 1 мг/мл CaCl_2 , находятся в контакте с 1 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия на титрование кальция в 25,00 мл этого раствора расходуется 13,60 мл

- 0,01 н раствора трилона Б. Определить статическую обменную емкость катионита.
14. Для определения динамической обменной емкости катионита через колонку, содержащую 5 г ионита, пропустили 500,0 мл 0,05 М CaCl_2 . При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050 моль/л. Определить динамическую обменную емкость катионита.
 15. Сколько граммов анионита АВ-17 в Cl^- -форме потребуется для выделения NO_3^- -ионов из 500,0 мл раствора NaNO_3 с титром 0,008500 г/мл, если статическая обменная емкость анионита составляет 5 мэкв/г?
 16. Сколько граммов цинка останется в растворе, если через колонку с 3 г катионита пропустили 250,0 мл раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с титром, равным 0,009470 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита составляет 5 мэкв/г.
 17. Какой объем 0,5 М раствора NaNO_3 нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в H^+ -форме, динамическая обменная емкость которого равна 1,2 мэкв/мл для полного поглощения Na^+ -ионов?
 18. К 50,00 мл 0,025 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,0015 моль/л. Определить статическую обменную емкость катионита.
 19. 10,00 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ из мерной колбы емкостью 50,0 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 8,00 мл КОН с Т по азотной кислоте, равным 0,006300 г/мл. Определить содержание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в анализируемом растворе.
 20. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50,00 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.
 21. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200,0 мл раствора CoSO_4 с

- концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.
22. Из 100,0 мл анализируемого раствора 10,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или KCl) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата израсходовано 10,00 мл раствора KOH с концентрацией 0,56 г/л, а содержание соли в анализируемом растворе составило 74,50 мг.
 23. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ -форме пропустили 500,0 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5,00 мэкв/г.
 24. Из 250,0 мл анализируемого раствора 25,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или $NaNO_3$) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 15,00 мл раствора NaOH с титром, равным 0,0002667 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 58,5 мг.
 25. 20,00 мл NaCl из мерной колбы емкостью 200,0 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 5,00 мл раствора NaOH с $T(NaOH/HCl)=0,003580$ г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.
 26. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего $MgCl_2$, полученного растворением 2,0000 г технического образца. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0.1 М раствора KOH. Определить массовую долю $MgCl_2$ в образце.
 27. Навеску 1.5000 г образца, содержащего $MgCl_2$, растворили в 200,0 мл воды. 20,00 мл этого раствора пропустили через колонку, заполненную катионитом в H^+ -форме, а элюат оттитровали 12,50 мл KOH с концентрацией 5,6 мг/мл. Рассчитать массовую долю Mg в образце.
 28. Определить массовую долю азота в азотном удобрении, если навеска 1,1200 г удобрения растворена в мерной колбе емкостью 250,0 мл, и раствор пропущен через колонку с катионитом в H^+ -форме. На титрование 10,00 мл кислоты в элюате израсходовано 12,00 мл раствора NaOH с концентрацией 3,8 г/л.

29. Определить содержание соли в растворе CaCl_2 , если 100,0 мл его пропущено через катионит в H^+ -форме и элюат оттитрован 10,00 мл раствора KOH с концентрацией 1,12 мг/мл.
30. 10,00 мл раствора KNO_3 из мерной колбы емкостью 100,0 мл пропустили через катионит в H^+ -форме. Элюат оттитровали 5,00 мл раствора KOH с $T(\text{KOH}/\text{HCl})$, равным 0,00365 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.
31. Определить массовую долю фосфора в удобрении, если навеска 6,2500 г удобрения растворена в произвольном объеме воды и раствор пропущен через катионит в H^+ -форме. На титрование полученного элюата израсходовано 4,10 мл раствора NaOH с концентрацией, равной 1,74 г/л.
32. 1,0000 г образца, содержащего KCl и различные органические вещества, растворили в 50,0 мл воды. 5,00 мл этого раствора пропустили через катионит в H^+ -форме. Элюат оттитровали 15,00 мл раствора KOH с концентрацией, равной 0,56 г/л. Определить массовую долю KCl в образце.
33. Из 100,0 мл анализируемой соли KCl или KNO_3 10,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 8,50 мл раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе должно быть 0,6330 г.
34. Определить массовую долю кальция в образце CaCl_2 , если 2,0000 г его растворили в 200,0 мл воды и раствор пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0,1 М раствора KOH .
35. 20,00 мл раствора NH_4Cl из мерной колбы емкостью 200,0 мл пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 10,00 мл раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.
36. Из 200,0 мл анализируемого раствора 20,00 мл было пропущено через колонку с анионитом в OH^- -форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или NaNO_3) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 10,00 мл раствора HCl с титром, равным

0,0003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 85 мг.

37. Через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,05 М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,00 мл. В каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентраций моль экв/л: 1–0,016; 2–0,058; 3–0,076; 4–0,100; 5–0,100. Вычислить полную динамическую обменную емкость катионита.
38. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50,00 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.
39. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл 0,08 М раствора $CuSO_4$. Выходящие из колонки порции раствора по 50,00 мл титровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия и получили следующие объемы тиосульфата, пошедшие на титрование в мл: 1–0; 2–12,00; 3–25,00; 4–39,20; 5–39,20. Вычислить динамическую обменную емкость катионита по меди.
40. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200,0 мл раствора $CoSO_4$ с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.
41. К 75 мл 0,05 н раствора $Ni(NO_3)_2$ прибавили 5 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,008 н. Определить статическую обменную емкость катионита.
42. К 75 мл 0,05 М раствора $NaCl$ прибавили некоторое количество катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,006 моль/л. Статическая обменная емкость катионита должна быть равной 1,65 мэкв/г. Какое количество катионита прибавили к раствору?
43. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500,0 мл раствора $CoSO_4$ с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.

44. Рассчитать, сколько граммов катионита КУ-2 в H^+ -форме потребуется для выделения Ca^{2+} -ионов из 1 л 0,05 М раствора $CaCl_2$. Статическая обменная емкость катионита по 0,05 М $CaCl_2$ равна 4,5 мэкв/г.
45. Какой объем 0,07 Н раствора $MgCl_2$ нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в H^+ -форме, динамическая обменная емкость которого равна 1200 мэкв/л для полного поглощения Mg^{2+} -ионов?
46. Через колонку, заполненную 100 мл смолы марки КУ-2, пропущена вода с жесткостью, равной 12,4 мэкв/л. Количество пропущенной воды до появления Ca^{2+} -ионов в элюате оказалось равным 12 л. Определить динамическую обменную емкость смолы.
47. Через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ -форме было пропущено 300 мл раствора $CuSO_4$ с титром, равным 0,008000 г/мл. Выходящие из колонки порции элюата по 50,00 мл титровали иодометрически. Первая порция не содержала меди. На титрование последующих порций израсходовано соответственно: 5,12 мл; 17,6 мл; 20,00 мл; 26,20 мл и 26,20 мл тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/л. Рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита.
48. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ -форме пропустили 500,0 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5,00 мэкв/г.
49. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита в H^+ -форме, пропущено 300,0 мл 0.1 М раствора $CoSO_4$. Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г?
50. 50,00 мл раствора, содержащего 1мг/мл $CaCl_2$, находятся в контакте с 1 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия на титрование кальция в 25,00 мл этого раствора расходуется 13,60 мл 0,01 н раствора трилона Б. Определить статическую обменную емкость катионита.
51. Для определения динамической обменной емкости катионита через колонку, содержащую 5 г ионита, пропустили 500,0 мл 0,05 М $CaCl_2$. При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040;

- 0,050 и 0,050 моль/л. Определить динамическую обменную емкость катионита.
52. Сколько граммов анионита АВ-17 в Cl^- -форме потребуется для выделения NO_3^- -ионов из 500,0 мл раствора NaNO_3 с титром 0,008500 г/мл, если статическая обменная емкость анионита составляет 5 мэкв/г?
 53. Сколько граммов цинка останется в растворе, если через колонку с 3 г катионита пропустили 250,0 мл раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с титром, равным 0,009470 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита составляет 5 мэкв/г.
 54. Какой объем 0,5 М раствора NaNO_3 нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в H^+ -форме, динамическая обменная емкость которого равна 1,2 мэкв/мл для полного поглощения Na^+ -ионов?
 55. К 50,00 мл 0,025 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,0015 моль/л. Определить статическую обменную емкость катионита.
 56. 10,00 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ из мерной колбы емкостью 50,0 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 8,00 мл КОН с Т по азотной кислоте, равным 0,006300 г/мл. Определить содержание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в анализируемом растворе.
 57. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50,00 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.
 58. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200,0 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.
 59. Из 100,0 мл анализируемого раствора 10,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или KCl) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата израсходовано 10,00 мл раствора КОН с концентрацией 0,56 г/л, а содержание соли в анализируемом растворе составило 74,50 мг.

60. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ -форме пропустили 500,0 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5,00 мэкв/г.
61. Из 250,0 л анализируемого раствора 25,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли ($NaCl$ или $NaNO_3$) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 15,00 мл раствора $NaOH$ с титром, равным 0,0002667 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 58,5 мг.
62. 20,00мл $NaCl$ из мерной колбы емкостью 200,0 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 5,00 мл раствора $NaOH$ с $T(NaOH/HCl)=0,003580$ г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.
63. Через колонку с катионитом в H^+ -форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего $MgCl_2$, полученного растворением 2,0000 г технического образца. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0.1 М раствора KOH . Определить массовую долю $MgCl_2$ в образце.
64. Навеску 1.5000 г образца, содержащего $MgCl_2$, растворили в 200,0 мл воды. 20,00 мл этого раствора пропустили через колонку, заполненную катионитом в H^+ -форме, а элюат оттитровали 12,50 мл KOH с концентрацией 5,6 мг/мл. Рассчитать массовую долю Mg в образце.
65. Определить массовую долю азота в азотном удобрении, если навеска 1,1200 г удобрения растворена в мерной колбе емкостью 250,0 мл, и раствор пропущен через колонку с катионитом в H^+ -форме. На титрование 10,00 мл кислоты в элюате израсходовано 12,00 мл раствора $NaOH$ с концентрацией 3,8г/л.
66. Определить содержание соли в растворе $CaCl_2$, если 100,0 мл его пропущено через катионит в H^+ -форме и элюат оттитрован 10,00 мл раствора KOH с концентрацией 1,12 мг/мл.
67. 10,00 мл раствора KNO_3 из мерной колбы емкостью 100,0 мл пропустили через катионит в H^+ -форме. Элюат оттитровали 5,00 мл раствора KOH с $T(KOH/HCl)$, равным 0,00365 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

68. Определить массовую долю фосфора в удобрении, если навеска 6,2500 г удобрения растворена в произвольном объеме воды и раствор пропущен через катионит в H^+ -форме. На титрование полученного элюата израсходовано 4,10 мл раствора NaOH с концентрацией, равной 1,74 г/л.
69. 1,0000 г образца, содержащего KCl и различные органические вещества, растворили в 50,0 мл воды. 5,00 мл этого раствора пропустили через катионит в H^+ -форме. Элюат оттитровали 15,00 мл раствора KOH с концентрацией, равной 0,56 г/л. Определить массовую долю KCl в образце.
70. Из 100,0 мл анализируемой соли KCl или KNO_3 10,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ -форме. Определить, раствор какой соли подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 8,50 мл раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе должно быть 0,6330 г.
71. Определить массовую долю кальция в образце $CaCl_2$, если 2,0000 г его растворили в 200,0 мл воды и раствор пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0,1 М раствора KOH.
72. 20,00 мл раствора NH_4Cl из мерной колбы емкостью 200,0 мл пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Элюат оттитровали 10,00 мл раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.
73. Из 200,0 мл анализируемого раствора 20,00 мл было пропущено через колонку с анионитом в OH^- -форме. Определить, раствор какой соли ($NaCl$ или $NaNO_3$) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 10,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,0003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 85 мг.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Ионообменная хроматография основана на:

- 1) обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе на ионы, входящие в состав ионообменника
- 2) использовании специфического носителя – хроматографической бумаги
- 3) использовании металлических пластин, имеющих на своей поверхности тонкий слой неподвижной твердой фазы
- 4) последовательное образование осадков в тонком слое в колонке или на бумаге
- 5) изменении химического состава пробы

2. Бумажная хроматография основана на:

- 1) обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника
- 2) использовании специфического носителя – хроматографической бумаги
- 3) использовании металлических пластин, имеющих на своей поверхности тонкий слой неподвижной твердой фазы
- 4) последовательное образование осадков в тонком слое в колонке или на бумаге
- 5) изменении химического состава пробы

3. Ионообменная хроматография основана на:

- 1) различной растворимости осадков, образуемыми компонентами анализируемой смеси со специальными реактивами, нанесенными на высокодисперсное вещество
- 2) использовании ионообменных процессов, протекающих между подвижными ионами адсорбента и ионами электролита при пропускании раствора анализируемого вещества через колонку, заполненную ионообменным веществом (ионитом)
- 3) использовании различия коэффициентов распределения отдельных компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями
- 4) избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси соответствующими адсорбентами

- 5) использовании в качестве неподвижной фазы различных малолетучих растворителей, а в качестве подвижной фазы - газообразный азот, водород, гелий и т.д.
4. Какое из перечисленных соединений является катионитом?
- 1) RCl
 - 2) ROH
 - 3) RNH₃Cl
 - 4) RSO₃H
 - 5) RNH₃OH
5. Какое из перечисленных соединений является анионитом?
- 1) RNa
 - 2) RH
 - 3) RNH₃OH
 - 4) RSO₃H
 - 5) RSO₃Na
6. Виды ионитов, способных к катионному обмену называются:
- 1) элюентом
 - 2) эффлюентом
 - 3) катионитом
 - 4) анионитом
 - 5) специфическим реагентом
7. Виды ионитов, способных к анионному обмену называются:
- 1) элюентом
 - 2) эффлюентом
 - 3) катионитом
 - 4) анионитом
 - 5) специфическим реагентом
8. Вид хроматографического анализа, основанный на свойствах подвижных ионов сорбента обмениваться с ионами раствора, называется:
- 1) распределительной
 - 2) ионообменной
 - 3) адсорбционной
 - 4) осадочной
 - 5) газо-жидкостной

9. Виды ионитов, способных к катионному обмену называют:
- 1) элюентом
 - 2) эффлюентом
 - 3) катионитом
 - 4) анионитом
 - 5) специфическим реагентом
10. Виды ионитов, способных к анионному обмену называют:
- 1) элюентом
 - 2) эффлюентом
 - 3) катионитом
 - 4) анионитом
 - 5) специфическим реагентом
11. Какой из режимов хроматографирования используют в практике ионообменной хроматографии?
- 1) статический
 - 2) динамический
 - 3) одинаково практичны оба варианта
12. Для качественного хроматографического анализа в колоночной ионообменной хроматографии используют:
- 1) ширину пика у основания
 - 2) ширину пика на середине его высоты
 - 3) площадь пика или его высоту
 - 4) объем или время удерживания
13. Идентификацию веществ в ионообменной хроматографии проводят
- 1) по высоте пика
 - 2) по ширине пика
 - 3) по форме пика вещества
 - 4) по совпадению времен удерживания вещества
14. Хроматографический пик характеризуется:
- 1) высотой
 - 2) шириной
 - 3) площадью
 - 4) верно все выше перечисленное
 - 5) длиной

15. Высота хроматографического пика пропорциональна
- 1) концентрации аналита
 - 2) скорости подвижной фазы
 - 3) времени удерживания
 - 4) числу теоретических тарелок
16. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
- 1) высота
 - 2) ширина
 - 3) высота и ширина
 - 4) время выхода пика
17. Важной хроматографической характеристикой является:
- 1) время удерживания
 - 2) приложенное напряжение
 - 3) сила тока
 - 4) напряжение
 - 5) электрическая проводимость раствора
18. Параметр хроматографического пика, используемый в количественном анализе методом ионообменной хроматографии
- 1) высота пика
 - 2) площадь пика
 - 3) время удерживания
 - 4) ширина пика на половине его высоты
19. Основной характеристикой определяемого компонента на хроматограмме является
- 1) удерживаемый объем и соответствующее ему время удерживания
 - 2) ширина пика
 - 3) максимальная концентрация компонента
 - 4) время удержания
20. Скорость перемещения веществ по системе обратно пропорциональна
- 1) коэффициенту распределения
 - 2) концентрации вещества
 - 3) концентрации вещества в неподвижной фазе
 - 4) все варианты

21. Основными параметрами хроматографического пика являются
- 1) форма пика
 - 2) высота пика
 - 3) площадь пика
 - 4) время удерживания
22. Какие параметры можно определить по хроматограмме:
- 1) число теоретических тарелок (ЧТТ)
 - 2) высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)
 - 3) высота пика (H)
 - 4) площадь пика (S)
 - 5) время удерживания (t_R)
 - 6) фактор разрешения (R_s)
23. Что служит качественной характеристикой определяемых веществ?
- 1) число теоретических тарелок
 - 2) время удерживания (объем удерживания)
 - 3) величина R_s
 - 4) разность между t_{R2} и t_{R1}
24. Эффективность хроматографической колонки определяется параметрами:
- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1) α , R_s | 2) t_R , V_R |
| 3) t_R , V_R , R , k' | 4) N , H |
25. Каким параметром характеризуется эффективность хроматографической колонки?
- 1) числом теоретических тарелок (N)
 - 2) высотой эквивалентной теоретической тарелке (H)
 - 3) факторами 1 - 2
 - 4) временем удерживания вещества (t_R)
26. Что такое время удерживания (t_R)? Это время ...
- 1) от момента ввода смеси веществ до выхода последнего
 - 2) от момента ввода анализируемой пробы до регистрации пика
 - 3) интервал (в минутах) между пиками двух веществ
 - 4) пребывания вещества в подвижной фазе

27. Что показывает коэффициент удерживания t_R ? Время ...
- 1) нахождения вещества в подвижной фазе
 - 2) нахождения вещества в неподвижной фазе
 - 3) время необходимое для анализа
 - 4) время фиксирования на хроматограмме удерживаемого вещества.
28. Что характеризует понятие удерживаемый объем (V_R)? Объем элюента
- 1) в сорбенте
 - 2) объем необходимый для элюирования определяемого вещества
 - 3) приготовленного раствора
 - 4) все пункты 1 – 3 верны.
29. Что выражает коэффициент емкости в хроматографии? Эта величина показывает".
- 1) во сколько раз вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной
 - 2) во сколько раз концентрация вещества (X) больше в неподвижной фазе, чем в подвижной
 - 3) отношение концентрации определяемого вещества в сорбенте к ее концентрации в исходном растворе
 - 4) что на анализ потребуется мало времени.
30. По какой из приведенных формул можно рассчитать величину коэффициента удерживания по экспериментальным данным?
- 1) $R = t_m / t_R$
 - 2) $R = 1 / (1 + D \cdot V_S)$
 - 3) $R_S = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (w_{b1} + w_{b2})$
 - 4) $R = V_R / V_m$
31. Объем удерживания вычисляется по формуле:
- 1) $V_R = t_R \cdot V$
 - 2) $V_R = H \cdot V$
 - 3) $V_R = \mu \cdot V$
 - 4) $V_R = L \cdot V$
32. Мерой размывания хроматографической зоны является:
- 1) время удерживания t_R
 - 2) приведенный удерживаемый объем V_R
 - 3) высота, эквивалентная теоретической тарелке ВЭТТ
 - 4) степень (фактор) разделения α

33. Раствор разделяемых веществ непрерывно добавляют в систему при хроматографии
- 1) вытеснительной
 - 2) фронтальной
 - 3) элюентной
 - 4) все варианты
34. Хроматографический пик характеризуется:
- 1) высотой
 - 2) шириной
 - 3) площадью
 - 4) верно все выше перечисленное
 - 5) длиной
35. Важной хроматографической характеристикой является:
- 1) время удерживания
 - 2) приложенное напряжение
 - 3) сила тока
 - 4) напряжение
 - 5) электрическая проводимость раствора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В. П. Аналитическая химия. Ч. 2– М.: Дрофа, 2007. – 384 с.
2. Основы аналитической химии. 2 кн. /Под ред. Ю. А. Золотова – М.: Высшая школа, 2004. –359 с. (кн.1), – 503 с. (кн. 2)
3. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе.М.: 1990. – 200 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Предисловие	3
2.	Введение	4
3.	Основы ионообменной хроматографии	4
4.	Сорбенты и их физико-химические свойства	7
5.	Выбор подвижной фазы и условия разделения	10
6.	Обменная ёмкость ионитов	15
7.	Классификация ионитов	16
8.	Принципы разделения в ионной хроматографии	18
9.	Ионообменные равновесия и избирательность сорбции	22
10.	Хроматографические параметры удерживания	28
11.	Селективность разделения ионов	30
12.	Разрешение хроматографических пиков и эффективность колонки	31
13.	Кинетическая теория хроматографии	33
14.	Оптимизация разрешения хроматографических пиков	34
15.	Способы получения хроматограмм	36
16.	Практическое применение ионообменной хроматографии	37
17.	Лабораторные работы по теме ионообменная хроматография	39
18.	Контрольные вопросы по теме ионообменная хроматография	45
19.	Задачи для самостоятельного решения по теме ионообменная хроматография	46
20.	Тестовые задания для самостоятельной работы по теме ионообменная хроматография	56
21.	Список литературы	63

Учебное пособие

**БРЫНСКИХ ГАЛИНА ТИМОФЕЕВНА
МИХЕЕВА ЛАРИСА АЛЕКСЕЕВНА**

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - ОСНОВЫ МЕТОДА
Учебное пособие для студентов III курса экологического факультета

Директор Издательского центра Т.В. Максимова

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 29.10.2020

Формат 60 × 84/16. Гарнитура Times New Roman Cyr.

Усл. печ. л. 3,8. Тираж 50 экз.

Заказ № 82

Отпечатано с оригинал-макета
в лаборатории оперативной полиграфии
Ульяновского государственного университета
432970, г. Ульяновск, ул. Л.Толстого, 42