

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Органическая, биологическая и физколлоидная химия»

Методические указания к лабораторному практикуму по разделу

«ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ»

дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»
для студентов, обучающихся по специальности
240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов», дневной и заочной формы обучения

АВТОР: кандидат химических наук, доцент кафедры
«Органическая, биологическая и физколлоидная химия»
Пащенко Константин Петрович

Методические указания рассмотрены и одобрены
на заседании кафедры «Органическая, биологическая и физколлоидная химия»,
протокол № 8 от 16 сентября 2009 г.

РЕЦЕНЗЕНТ: кандидат химических наук, доцент
Шинкарь Елена Владимировна

АСТРАХАНЬ
2009

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Теоретические основы	2
1.1. Общие сведения о хроматографии.....	2
1.2. Классификация хроматографических методов.....	3
1.3. Иониты и процессы ионного обмена	4
2. Указания к выполнению лабораторных работ	8
Работа 1. Определение полной динамической обменной емкости ионита	8
Работа 2. Определение натрия и аммония при совместном присутствии	9
Работа 3. Раздельное определение цинка и кадмия	10
Работа 4. Определение хлоридов и сульфатов в минеральной воде...	10
Контрольные вопросы	11
Литература	12

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

1.1. Общие сведения о хроматографии

Хроматография – это физико-химический метод *разделения, обнаружения и определения* веществ, основанный на распределении компонентов между двумя несмешивающимися фазами – *подвижной* и *неподвижной*.

Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют *сорбентом*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество (*носитель*). Неподвижную фазу обычно помещают в стеклянную (или металлическую) трубку, называемую *колодкой*. Подвижная фаза представляет собой жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), протекающий через неподвижную фазу.

Из приведенного определения хроматографии следует, что она позволяет решать *три аналитические задачи*:

1. Разделение веществ.
2. Качественный анализ (обнаружение).
3. Количественный анализ (определение).

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси *сорбируются* на неподвижной фазе.

Каждый компонент сорбируется в соответствии со *сродством к материалу неподвижной фазы* (вследствие адсорбции или других механизмов).

Захваченные сорбентом молекулы (ионы) могут перейти в подвижную фазу и продвигаться вместе с ней дальше, затем снова сорбироваться. Таким образом, происходит *распределение частиц каждого компонента между двумя фазами*.

Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, и тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т.д. Таким образом, в зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью.

Итак, в хроматографическом процессе сочетаются *термодинамический* (установление равновесия между фазами) и *кинетический* (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

Хроматография – это наиболее распространенный, надежный и универсальный прием *разделения самых разнообразных смесей*.

Аналитические сигналы от разных веществ могут быть настолько сходными, что их нельзя отличить с помощью современных приборов. Поэтому прежде чем измерять сигнал, требуется провести одну или несколько операций разделения.

В отличие от других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, хроматография – это **динамический метод**, обеспечивающий многократность актов сорбции – десорбции компонентов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Этим обусловлена большая **эффективность** хроматографии по сравнению с методами сорбции и экстракции в статических условиях, поэтому хроматографическими методами возможно быстрое разделение сложных, многокомпонентных смесей.

Метод хроматографии предложен в 1903 г. русским ученым-ботаником и биохимиком Михаилом Семеновичем Цветом, который в своих работах заложил его теоретические основы, описал различные варианты метода, аппаратное оформление, области практического применения. Расцвет и бурное развитие хроматографии начались несколькими десятилетиями позже, в 1930-х гг., когда появились работы по теории адсорбции и процессов ионного обмена, были синтезированы новые органические и неорганические сорбенты. В 1952 г. британские исследователи А. Мартин и Р. Синдж за работы по развитию хроматографического метода были удостоены Нобелевской премии по химии.

Сегодня хроматография – это один из наиболее часто используемых аналитических методов. Современными хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, углеводороды, синтетические полимеры, белки и др. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. Хроматография, в особенности газовая – незаменимый метод анализа сложных смесей углеводородов (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла – тысячи), и, как следствие, она широко применяется в нефтехимии, в заводских лабораториях предприятий нефтегазовой отрасли.

Применение хроматографических методов для разделения белков оказало огромное влияние на развитие современной биохимии. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в самых разных областях биологии и медицины, в фармацевтике и криминалистике, в том числе для терапевтического мониторинга в связи с ростом нелегального употребления наркотиков, идентификации антибиотиков и отнесения их к той или иной группе антибактериальных препаратов, для определения наиболее важных классов пестицидов и для мониторинга окружающей среды.

Такие достоинства как **универсальность**, **экспрессность**, **высокая чувствительность**, **возможность автоматизации анализа** делают хроматографию важнейшим аналитическим методом.

1.2. Классификация хроматографических методов

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент – сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения хроматографического эксперимента), цель хроматографирования.

1. По **агрегатному состоянию** фаз хроматографию разделяют на **газовую** и **жидкостную**. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

2. По **механизму взаимодействия сорбента и сорбата** можно выделить несколько видов хроматографии:

- **распределительная** хроматография – основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- **ионообменная** хроматография – основана на разной способности веществ к ионному обмену;
- **адсорбционная** хроматография – основана на различии в адсорбируемости веществ на твердом сорбенте;
- **эксклюзионная (ситовая)** хроматография (англ. exclusion – исключение) – основана на различной способности молекул разделяемых веществ разного размера и формы проникать в поры неионогенного геля, который служит неподвижной фазой;
- **аффинная** хроматография (англ. affinity – сродство) – основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (существуют пары веществ, реагирующих в растворах с высокой избирательностью – антитело и антиген, фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор и т.п. – и если одно из соединений пары удерживается ковалентной связью на носителе, то последний можно использовать для избирательного извлечения второго соединения пары).

Этими основными видами не исчерпываются все механизмы разделения. Например существует **осадочная** хроматография, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом; **адсорбционно-комплексобразовательная**, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму весьма условна:

ее используют в том случае, если известен *доминирующий механизм*. Однако часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

3. По *технике выполнения* выделяют *колоночную* хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную* хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная хроматография*).

4. По *цели хроматографирования* выделяют *аналитическую* хроматографию (качественный и количественный анализ); *препаративную* хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Кроме того, хроматографию широко используют для исследования растворов, каталитических процессов, кинетики химических превращений и других целей.

1.3. Иониты и процессы ионного обмена

Ионы некоторых веществ способны к обмену с ионами того же заряда и знака, находящимися в растворе электролитов. Ионообменными свойствами обладают многие природные объекты, в частности, ионный обмен рассматривают как одну из причин поглотительной способности почв.

Вещества, способные к обмену ионами, называют *ионообменниками*, или *ионитами*; в зависимости от знака заряда обмениваемых ионов различают *катиониты* и *аниониты*.

Таким образом, ионообменная хроматография – это метод, основанный на динамическом стехиометрическом обмене ионов между анализируемым раствором и ионообменником (ионитом).

В настоящее время метод ионообменной хроматографии широко применяется при анализе, разделении и очистке органических и неорганических соединений, подвергающихся ионизации в водных и неводных растворителях.

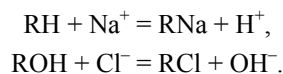
Ионный обмен и хроматографическое разделение выполняют, как правило, в *колоночном* варианте. Аппаратурное оформление зависит от условий решаемой задачи и физико-химических свойств исследуемого объекта. В аналитической практике применяются настольные лабораторные установки, автоматизированные системы хроматографического анализа, стационарные и переносные портативные (для работы в полевых условиях) ионные хроматографы.

В качестве ионитов, выполняющих функции неподвижной фазы, в хроматографии обычно используют синтетические полимерные вещества, нерастворимые в воде, называемые *ионообменными смолами*. Они состоят из полимерной матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. Катиониты содержат группы кислотного характера, например: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$,

$-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$. Химические формулы катионитов записывают в виде: RSO_3H или RH (для ионитов в H-форме), RSO_3Na или RNa (для ионитов в Na-форме).

Аниониты содержат в своей структуре активные ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ и др. Их химические формулы могут быть изображены как RNH_3OH или ROH (для ионитов в OH-форме), RNH_3Cl или RCl (для ионитов в Cl-форме).

Приведем примеры записи уравнений, соответственно, катионообменной и анионообменной реакций:



На рис. 1 и 2 приведены структуры катионита КУ-2 и анионита АВ-17 (фрагменты структуры с активными группами выделены квадратными скобками).

Известны также *амфотерные* ионообменники (*амфолиты*), содержащие в своей структуре одновременно кислотные и основные группы. Ионообменники, в состав которых входят одностипные кислотные или основные группы, называют *моnofункциональными*; ионообменники, содержащие разностипные группы (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$) – *полифункциональными*. Характер ионогенных групп устанавливают путем потенциометрического титрования (катионообменники титруют щелочью, анионообменники – кислотой). Кривые титрования ионитов аналогичны кривым титрования сильных или слабых кислот.

Полимерные синтетические ионообменные смолы получают по реакциям *поликонденсации* или *полимеризации*. Методом поликонденсации чаще синтезируют полифункциональные ионообменники, методом полимеризации – монофункциональные. При получении ионитов полимеризационного типа в качестве сшивающего агента, обеспечивающего межцепные поперечные связи, чаще всего применяют дивинилбензол (ДВБ). Пористость (сетчатость) ионообменника определяется степенью сшивания матрицы, которая характеризуется содержанием ДВБ в полимерной смеси стиролов, применяемых для синтеза. В аналитической практике обычно используют ионообменные смолы с массовой долей ДВБ от 4 до 10 %.

Особым структурным типом ионообменников являются *поверхностно-пленочные* ионообменники, твердая сердцевина которых изготовлена из сополимеров стирола и ДВБ, стекла или силикагеля и окружена тонкой пленкой ионообменника. Толщина пленки составляет 1 мкм, общий диаметр частицы – 40 мкм. Недостатком таких сорбентов является малая емкость из-за низкой удельной поверхности, что вынуждает работать с малыми пробами и высокочувствительными детекторами. Эти сорбенты достаточно быстро отравляются, их не регенерируют.

Помимо органических полимерных ионитов, существуют также неорганические иониты, к ним, в частности, относятся цеолиты. Основной недостаток

природных и синтетических цеолитов – малая стабильность (они устойчивы только в нейтральных растворах).

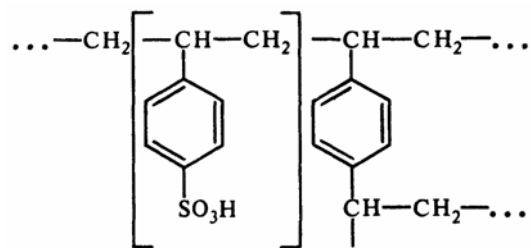


Рис. 1. Фрагмент структуры катионита КУ-2.

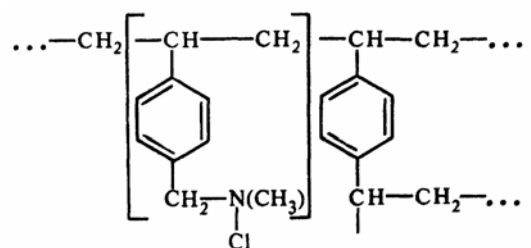


Рис. 2. Фрагмент структуры анионита АВ-17.

Подвижной фазой (**элюентом**) при хроматографическом разделении компонентов с применением ионообменников является чаще всего водный раствор, поскольку вода обладает уникальными растворяющими и ионизирующими свойствами. В водных средах проба и ее компоненты переходят в ионизированное состояние, ионогенные группы неподвижной фазы гидратируются и также переходят в частично ионизированную форму. Это обеспечивает быстрый обмен противоионов.

В результате элюирования – пропускания элюента через колонку – на выходе из колонки получают раствор, называемый **элюатом**.

На элюирующие свойства подвижной фазы основное влияние оказывают рН, ионная сила, состав буферного раствора, содержание органических растворителей и поверхностно-активных веществ.

Для селективного элюирования поглощенных ионов применяют воду, буферные растворы (фосфатный, ацетатный, боратный, гидрокарбонатный) с определенной ионной силой, растворы минеральных (хлористоводородной, азотной, серной, фосфорной) и органических (лимонной, молочной, винной,

щавелевой) кислот, а также комплексон III. Выбор элюента упрощается тем, что коэффициенты распределения большинства элементов между водными (водно-органическими) растворами многих комплексообразующих реагентов и ионообменниками стандартного типа определены и содержатся в справочной литературе.

Каждый ионит характеризуется **обменной емкостью**, т.е. количеством эквивалентов ионов, обмениваемых 1 г ионита. Обменная емкость определяется числом активных групп, участвующих в обмене ионов и приходящихся на 1 г сухого ионита, отмытого от посторонних сорбированных веществ. Емкости ионообменных смол находятся в пределах 1 – 10 ммоль-экв/г. Различают **динамическую** и **статическую** обменную емкость. Статическую емкость находят путем титрования продуктов ионного обмена в статических условиях. Динамическую емкость вычисляют по результатам титрования элюата после пропускания избытка раствора хлорида натрия через ионообменную колонку.

Ионообменники, как уже отмечалось, нерастворимы в воде, но если сухой ионообменник поместить в воду, он будет ее поглощать и, вследствие этого, набухать. Причиной набухания является наличие в структуре ионообменников гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, тем выше емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. Набухание зависит не только от числа ионогенных групп, но и от их природы, степени ионизации, заряда противоиона, концентрации внешнего раствора (чем она меньше, тем больше набухание). Влияет и плотность полимерной матрицы: чем она выше (то есть чем выше содержание ДВБ), тем меньше набухание ионообменника.

В аналитической практике набухание может играть отрицательную роль, так как нарушается упаковка колонки. Поэтому, например, в высокоэффективной ионообменной хроматографии применяют ионообменники малой емкости со сравнительно прочной структурой матрицы, практически ненабухающие.

Способность к обмену ионов в набухом и ненабухом состоянии зависит от структуры ионообменника. Так называемые **микросетчатые** ионообменники способны к обмену ионов только в набухом состоянии, **макросетчатые** – как в набухом, так и в ненабухом.

Подобно кислотам и основаниям, иониты различаются по силе в соответствии с константами ионизации. Например, сульфогруппа в катионите КУ-2 образуется под действием серной кислоты и придает смоле свойства сильного ионообменника. Обработка полимеров уксусным ангидридом применяется для получения слабых катионообменников.

Значения рН для ионообменного процесса выбирают в зависимости от характера ионогенных групп ионита, разделяемых ионов и природы матрицы.

Сильнокислотные (например, КУ-1, КУ-2) и сильноосновные (АВ-16, АВ-17) ионообменники эффективны в широком диапазоне рН (от 2 до 12), сла-

боксислотные (КБ-1, КБ-2) – в более узком интервале рН (от 5 до 12), слабоосновные (АН-1, ЭДЭ-10П) – только в кислой среде, при рН 2-6.

Сорбенты на основе кремнезема из-за растворения матрицы нельзя использовать при рН ≥ 9.

При разделении слабых кислот выбор рН осуществляют в соответствии с формулой:

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

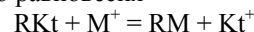
а при разделении слабых оснований – в соответствии с формулой:

$$\text{pH} = \text{pK} - 1,5,$$

где К – константа ионизации кислоты или основания соответственно.

Заметно влияет на емкость ионообменника ионная сила подвижной фазы. Обычно с увеличением ионной силы сорбция ионов уменьшается, элюирующая сила подвижной фазы возрастает. Поэтому в начале разделения подвижная фаза должна иметь малое значение ионной силы (0,05 – 0,1), конечное значение не должно превышать 2.

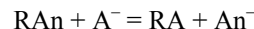
Ионообменное равновесие описывают так называемой **константой обмена**. Для катионообменного равновесия



выражение для константы обмена имеет вид:

$$K = \frac{a_{\text{RM}} a_{\text{Kt}}}{a_{\text{RKt}} a_{\text{M}}},$$

а для анионообменного равновесия



– соответственно,

$$K = \frac{a_{\text{RA}} a_{\text{An}}}{a_{\text{RAn}} a_{\text{A}}},$$

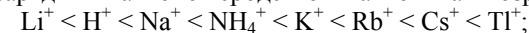
где a_{Kt} , a_{M} , a_{An} , a_{A} – активности ионов в растворе; a_{RKt} , a_{RM} , a_{RAn} , a_{RA} – активности ионов в фазе ионита.

При замене активностей концентрациями получают концентрационную константу, называемую **коэффициентом селективности**. Если концентрация одного из ионов в фазе ионита и в растворе велика по сравнению с другим (например, $[\text{Kt}] \gg [\text{M}]$ и $[\text{RKt}] \gg [\text{RM}]$), используют **коэффициент распределения** – отношение концентрации вещества в ионите и в растворе:

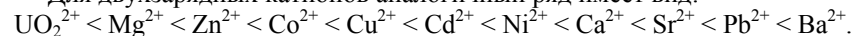
$$D = \frac{[\text{RM}]}{[\text{M}]}.$$

Коэффициент распределения определяют экспериментально. Чем больше значение D , тем сильнее ионит удерживает ион, и наоборот. Экспериментально установлены ряды относительного сродства, или селективности, ионов к ионитам.

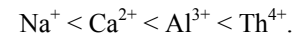
Для однозарядных катионов сродство к катионитам возрастает в ряду:



Для двухзарядных катионов аналогичный ряд имеет вид:



Многочаargedные ионы удерживаются ионитом сильнее, чем однозарядные, например:



Ряды сродства установлены и для анионообменников, например, для сильноосновного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в следующем ряду:



При определенных изменениях условий проведения реакции ионного обмена указанные выше последовательности могут изменяться (например, в присутствии комплексона III).

Для решения конкретных практических задач варьируют условия разделения компонентов путем подбора оптимального состава подвижной фазы (концентрация, рН, ионная сила). Способы достижения селективности могут быть весьма различны, например, в некоторых случаях применяется введение органического растворителя в состав подвижной фазы. Регулируя устойчивость и состав комплексов разделяемых компонентов, можно количественно разделять как неорганические, так и органические вещества, образующие ионы.

Повышения селективности ионообменников можно добиться, изменяя пористость сорбента, т.е. число поперечных связей в матрице. Таким путем создают ионитовые сита, проницаемые для одних ионов и способные к их обмену и непроницаемые для других.

Получены высокоселективные сорбенты, способные к избирательному химическому связыванию за счет комплексообразования в фазе ионообменников. К ним относятся хелатообразующие ионообменники, содержащие в своей структуре соответствующие группы органических реагентов диметилглиоксима, дитизона, 8-оксихинолина и др. Например, ионообменная смола, содержащая группы =N–ОН (глиоксимные группы), обладает повышенной селективностью по отношению к ионам Ni^{2+} .

Ионообменное равновесие, как **частный случай химического равновесия**, можно сдвигать в ту или другую сторону, добавляя избыток одного из ионов. Этим пользуются для разделения ионов методом элюирования.

Для разделения катионов сначала переводят катионит в Н-форму, пропуская раствор сильной кислоты, например соляной. Затем медленно пропускают раствор смеси ионов. Каждый ион задерживается на смоле согласно своей сорбируемости. Далее пропускают через колонку раствор кислоты. При этом ионы водорода обмениваются на сорбированные катионы, которые вместе с раствором выходят из колонки в порядке увеличения значения коэффициента

распределения D . На выходе из колонки фракции собирают или ведут автоматическую непрерывную запись какого-либо аналитического сигнала, например оптической плотности, электрической проводимости, на компьютере или самописце. В качестве примеров на рис. 3 и 4 приведены хроматограммы смесей веществ.

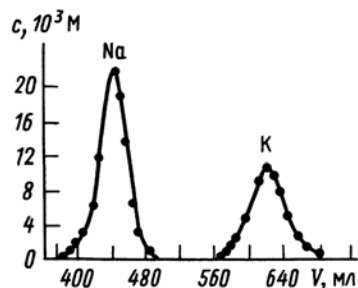


Рис. 3. Хроматограмма смеси солей натрия и калия, полученная методом ионообменной хроматографии при элюировании 0,7 М HCl (катионит Дауэкс-50).

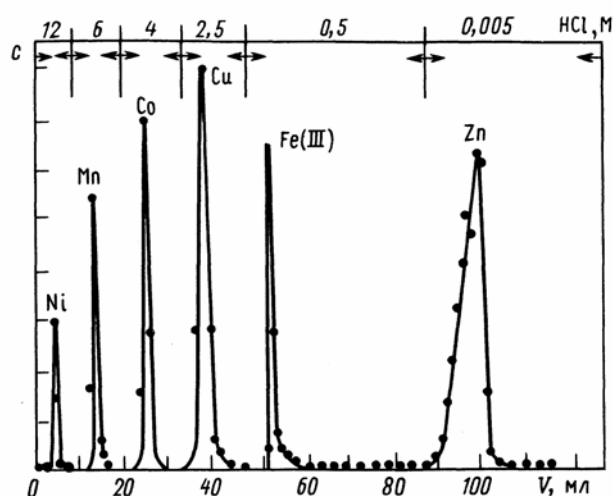


Рис. 4. Хроматограмма смеси катионов переходных элементов, полученная методом ионообменной хроматографии при элюировании раствором HCl с постоянно уменьшающейся концентрацией.

Для смещения ионообменного равновесия можно использовать все приемы смещения равновесий (варьирование кислотности, комплексообразование и т.д.) и добиваться тем самым хорошей селективности. Например, редкоземельные элементы были разделены на катионите при элюировании лимонной кислотой. Используя приемы смещения равновесия, методом ионообменной хроматографии удалось разделить 46 аминокислот, а в другом случае — смесь из примерно 100 соединений, содержащихся в моче.

При разделении сложных смесей применяют также **градиентное элюирование** — промывание колонки растворителем с непрерывно меняющимся составом (например, используют буферные растворы с увеличивающейся ионной силой).

Ионный обмен используют для отделения мешающих ионов, для обессоливания воды, концентрирования малых количеств веществ из разбавленных растворов. Например, обнаружению и определению многих ионов металлов мешает фосфат-ион, образующий с ними устойчивые комплексы или малорастворимые соединения. Для удаления фосфата раствор пропускают через колонку, заполненную катионитом в Н-форме; при этом катионы задерживаются на колонке, обмениваясь на ионы водорода, а фосфат-ионы проходят беспрепятственно. Промывая после этого колонку раствором сильной кислоты, получают раствор катионов, не содержащий фосфат-ионов.

Для обессоливания воды (очистки от растворенных солей) ее пропускают последовательно через катионит в Н-форме и анионит в OH⁻-форме; при этом катионы и анионы поглощаются ионообменными смолами, а выделяющиеся ионы водорода и гидроксида образуют воду.

Ионный обмен лежит в основе косвенного метода определения элементов, в частности щелочных металлов. Этот метод заключается в пропускании раствора щелочного металла через катионит в Н-форме, на котором происходит обмен ионов металла на эквивалентное количество ионов водорода. Получившуюся кислоту оттитровывают раствором щелочи. Этот прием позволил расширить круг стандартных веществ в титриметрии. Например, хлорид натрия, отвечающий всем требованиям к первичным стандартным веществам, можно использовать для стандартизации растворов щелочей, пропустив раствор хлорида натрия через катионит в Н-форме.

С точки зрения теоретических положений химической кинетики ионный обмен рассматривают как **чисто диффузионный процесс**, скорость которого определяется диффузией ионов как самой медленной стадией. При ионном обмене происходит перенос ионов в фазе ионообменника и в растворе — к границе раздела фаз и от нее. Переносу ионов в растворе к поверхности раздела фаз способствует перемешивание. Однако даже при самом эффективном перемешивании раствора зерно ионообменника окружено неподвижной жидкой пленкой раствора толщиной примерно 0,001 — 0,01 см. Процесс ионного обмена между

зернами ионообменника и хорошо перемешиваемым раствором сводится к трем последовательным стадиям:

- диффузия обменивающихся ионов через стационарную пленку, окружающую зерно ионообменника (пленка Нернста);
- диффузия ионов в зерне ионообменника;
- химический обмен.

Последняя стадия протекает практически мгновенно, поэтому скорость процесса ионного обмена лимитируется либо диффузией в пленке (*пленочная кинетика*), либо диффузией в зерне (*гелевая кинетика*).

На скорость ионного обмена влияет температура: при повышении температуры времени удерживания ионов на ионите уменьшаются, ионы быстрее покидают колонку. Для получения воспроизводимых результатов колонки ионных хроматографов термостатируют.

Процессы ионного обмена являются также предметом рассмотрения в курсах «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» (см., например, [6, 7]).

2. УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа 1. Определение полной динамической обменной емкости ионита

Важнейшая количественная характеристика ионита – полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ). Ее учитывают при расчете технологических параметров производства – емкости ионообменных колонн, количества теоретических тарелок, периодичности регенерации фильтров, производительности очистных установок, степени очистки сточных вод.

ПДОЕ зависит от продолжительности работы установки, количества циклов регенерации, степени старения ионообменных смол, агрессивности рабочей среды. Возможно только приблизительное вычисление ПДОЕ, точное значение этой характеристики устанавливают методом титрования.

Цель работы: получить динамическую характеристику поглотительной способности ионита, основанную на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Реактивы и оборудование: хроматографическая колонка; катионит КУ-2 или анионит АВ-17; аналитические весы; сушильный шкаф; эксикатор; бюксы с притертыми крышками – 4 шт.; бюретки вместимостью 25 см³ – 2 шт.; мерные колбы вместимостью 200, 250 и 500 см³ – по 2 шт.; пипетки вместимостью 25 см³ – 2 шт.; колбы для титрования вместимостью 100 см³ – 4 шт.; химические стаканы вместимостью 50 см³ – 2 шт.; хлористоводородная кислота, рас-

творы с концентрациями 0,1 и 1 моль/дм³; гидроксид натрия, растворы с концентрациями 0,1 и 1 моль/дм³; метиловый оранжевый, водный раствор с массовой долей 0,1%; фенолфталеин, раствор в этиловом спирте с массовой долей 0,1%; универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы.

1. Подготовка ионита. Навеску воздушно-сухого катионита КУ-2 или анионита АВ-17 (около 1 г), взятую на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в химический стакан и заливают дистиллированной водой. Через 30 мин набухший ионит переносят вместе с водой в хроматографическую колонку. Слой ионита в колонке не должен содержать пузырьков воздуха, если пузырьки появились, то их необходимо удалить встряхиванием или взрывлением ионита снизу вверх током воды.

Ионит в колонке переводят в Н-форму (катионит) или в ОН-форму (анионит) пропусканием через колонку в течение 30 мин 250 см³ растворов HCl или NaOH соответственно с концентрацией 1 моль/дм³. Затем ионит тщательно отмывают дистиллированной водой от избытка кислоты или щелочи (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге).

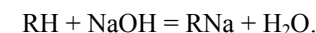
2. Определение влажности ионита. В бюкс с притертой крышкой помещают навеску (2-3 г) катионита или анионита, взятую на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Катионит высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при 105°C, анионит – при 75-80°C. Перед взвешиванием бюкс с ионитом охлаждают в эксикаторе.

Влажность ионита (w , %) вычисляют по формуле:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса ионита до сушки, г; m_2 – масса ионита после сушки до постоянной массы, г.

3. Определение ПДОЕ катионита. Через слой катионита в Н-форме пропускают в течение 1 ч точно 200 см³ раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³. Уровень раствора в хроматографической колонке поддерживают постоянным. При этом протекает реакция:



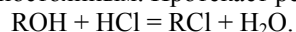
Затем катионит промывают дистиллированной водой до тех пор, пока вытекающий из колонки раствор не станет нейтральным (контроль pH по фенолфталеину). Элюат и промывную жидкость собирают в мерную колбу вместимостью 250 см³, содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и находят остаточное количество щелочи. Для этого 25 см³ раствора титруют раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³, индикатор – метиловый оранжевый.

Полную динамическую обменную емкость катионита (ммоль/г) вычисляют по формуле:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{M_1 \cdot 200 - M_2 \cdot V \cdot 10}{m},$$

где M_1 и M_2 – концентрации растворов NaOH и HCl, моль/дм³; V – объем раствора HCl, израсходованный на титрование 25 см³ элюата, см³; m – масса навески катионита в пересчете на абсолютно сухую массу, г.

4. Определение ПДОЕ анионита. Через слой анионита в OH-форме в течение 2 ч пропускают точно 400 см³ раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³ (отбирают пипеткой 100 см³ раствора HCl из мерной колбы вместимостью 500 см³, оставшийся раствор пропускают через колонку), уровень раствора над анионитом поддерживают постоянным. Протекает реакция:



Затем анионит промывают водой до нейтральной реакции элюата (контроль pH по метиловому оранжевому).

Элюат и промывную жидкость собирают в мерную колбу вместимостью 500 см³, содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и находят остаточное содержание HCl. Для этого 25 см³ полученного раствора титруют раствором NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³, индикатор – метиловый оранжевый.

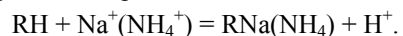
Полную динамическую емкость анионита (ммоль/г) вычисляют по формуле:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{M_2 \cdot 400 - M_1 \cdot V \cdot 20}{m},$$

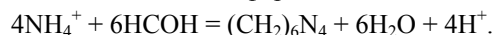
где M_1 и M_2 – концентрации растворов NaOH и HCl, моль/дм³; V – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование 25 см³ элюата, см³; m – масса навески анионита в пересчете на абсолютно сухую массу, г.

Работа 2. Определение натрия и аммония при совместном присутствии

При пропускании раствора, содержащего ионы натрия и аммония, через катионит в H-форме происходит реакция:



В результате в растворе, выходящем из колонки, вместо ионов натрия и аммония будет содержаться эквивалентное количество ионов H⁺, которые можно оттитровать раствором щелочи. При этом находят суммарный объем щелочи, пошедший на титрование обоих катионов V_1 . В другой аликвоте анализируемого раствора определяют ионы аммония формальдегидным методом:



Выделившиеся ионы водорода оттитровывают раствором щелочи в присутствии фенолфталеина (V_2).

Цель работы: освоить методику определения ионов натрия и аммония при совместном присутствии с использованием ионообменной хроматографии.

Реактивы и оборудование: гидроксид натрия, стандартный 0,1 М раствор; формальдегид, 20%-ный раствор; фенолфталеин или метиловый оранжевый; катионит КУ-2; хроматографическая колонка; химическая посуда для титрования (бюретка, колбы, пипетки); индикаторная бумага.

Выполнение работы. Заполняют хроматографическую колонку высотой 25 см катионитом в H-форме и промывают дистиллированной водой до тех пор, пока pH воды, выходящей из колонки, не достигнет ≈ 5 .

Вносят в колонку аликвоту анализируемого раствора (10 мл) со скоростью $\approx 1,5$ -2 мл/мин. Затем через колонку пропускают 20-25 мл H₂O небольшими порциями, с той же скоростью. В конце пропускания проверяют pH, значение этого показателя должно вновь достигнуть ≈ 5 . При необходимости пропускают дополнительно такое количество H₂O, чтобы указанное условие было выполнено. Весь выходящий из колонки раствор собирают в коническую колбу на 100 мл.

Полученный раствор титруют стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора – фенолфталеина или метилового оранжевого.

В другую коническую колбу помещают аликвоту (10 мл) анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора формальдегида и через 1-2 мин. – 2-3 капли раствора индикатора. Титруют стандартным раствором щелочи и находят его объем V_2' , пошедший на титрование.

Вносят поправку на муравьиную кислоту, содержащуюся в формальдегиде. Для этого титруют 5 мл раствора формальдегида стандартным раствором щелочи в тех же условиях. Получают объем щелочи V_3 .

Содержание ионов аммония и натрия рассчитывают по формулам:

$$m_{\text{NH}_4^+} = \frac{V_2 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NH}_4^+}}{V_a \cdot 1000} \text{ [г/мл]}; \quad m_{\text{Na}^+} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{Na}^+}}{V_a \cdot 1000} \text{ [г/мл]},$$

$$V_2 = V_2' - V_3,$$

где V_a – объем аликвоты, мл; M – молярная масса; C – молярная концентрация; V_1 – объем стандартного раствора щелочи, пошедший на титрование аликвоты, пропущенной через катионит; V_2 – объем стандартного раствора щелочи, пошедший на титрование аликвоты с формальдегидом, с учетом поправки на муравьиную кислоту.

Работа 3. Раздельное определение цинка и кадмия

Цинк, получаемый из полиметаллических руд, содержит микроколичества кадмия. Растворимые соли цинка и особенно кадмия характеризуются повышенной токсичностью. При недостаточной очистке сточных вод эти металлы попадают в природные водоемы и наносят серьезный ущерб окружающей среде и здоровью человека. Несмотря на известное сходство химических свойств, предельно допустимые концентрации цинка и кадмия в водных средах различаются на три порядка ($1,0$ и $0,001$ мг/дм³ соответственно).

Цель работы: освоить методику раздельного определения цинка и кадмия методом ионного обмена с последующим комплексонометрическим титрованием элюата.

Реактивы и оборудование: хроматографическая колонка; катионит КУ-2 в Н-форме; конические колбы для титрования вместимостью 200 см³ – 4 шт.; химический стакан вместимостью 500 см³; мерные колбы вместимостью 250 см³ – 2 шт.; мерные цилиндры вместимостью 10 см³ – 4 шт., 50 см³ – 1 шт.; бюретка вместимостью 25 – 50 см³; пипетки вместимостью 2 и 10 см³ – по 1 шт., 25 см³ – 2 шт.; хлороводородная кислота, растворы с концентрациями $0,5$; 1 и $2,5$ моль/дм³; аммиак, раствор с массовой долей 10% ; сероводородная вода; раствор дитизона; тетрахлорметан, ч.д.а.; ацетатный буферный раствор; комплексон III, раствор с концентрацией $0,01$ моль/дм³; эриохром черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении $1:200$.

Выполнение работы.

1. Концентрирование. В химический стакан получают контрольный раствор, содержащий соли цинка и кадмия. Раствор пропускают через колонку с катионитом в Н-форме со скоростью $2,5$ см³/мин. Сорбированную смесь катионов промывают небольшим объемом дистиллированной воды.

2. Элюирование кадмия. Через катионит пропускают раствор HCl с концентрацией $0,5$ моль/дм³ со скоростью $2,5$ см³/мин., элюат собирают в мерную колбу. Полноту вымывания Cd²⁺ контролируют качественной реакцией с H₂S. Для этого после добавления 20 см³ раствора HCl отбирают пробу элюата (2-3 капли) и проверяют присутствие Cd²⁺. Отсутствие желтого осадка CdS свидетельствует о полном извлечении Cd²⁺ из катионита.

Колонку после десорбции Cd²⁺ промывают 50 см³ дистиллированной воды. Элюат собирают в мерную колбу, доводят до метки и определяют содержание Cd²⁺ методом комплексонометрического титрования (индикатор – эриохром черный Т).

3. Элюирование цинка. Для вымывания Zn²⁺ через колонку со скоростью $2,5$ см³/мин пропускают раствор HCl с концентрацией $2,5$ моль/дм³, элюат собирают в мерную колбу. Полноту вымывания Zn²⁺ контролируют качественной реакцией с дитизоном. Для этого 3-4 капли раствора нейтрализуют аммиаком, прибавляют 1 см³ ацетатного буферного раствора и $1-2$ см³ раствора дитизона.

Полученную смесь встряхивают с $1-2$ см³ тетрахлорметана. В присутствии Zn²⁺ органический слой окрашивается в красный цвет.

Отсутствие красного окрашивания свидетельствует о полном извлечении Zn²⁺ из катионита.

Далее колонку промывают 50 см³ дистиллированной воды, промывные воды собирают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и определяют содержание Zn²⁺ методом комплексонометрического титрования (индикатор – эриохром черный Т).

4. Определение цинка и кадмия в элюате. Порцию элюата (25 см³) нейтрализуют аммиаком, прибавляют 10 см³ ацетатного буферного раствора, индикатор (эриохром черный Т) и титруют раствором комплексона III до перехода фиолетовой окраски в синюю.

Содержание цинка или кадмия (m , г) вычисляют по формуле:

$$m = \frac{C \cdot M \cdot V}{1000},$$

где C – концентрация раствора комплексона III, моль/дм³; M – молярная масса цинка или кадмия, г/моль; V – объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование, см³.

Работа 4. Определение хлоридов и сульфатов в минеральной воде

Хлориды и сульфаты – основные компоненты растворимых солей в составе многих минеральных вод. На долю солей кальция, магния и натрия приходится от 60 до 99% от общего содержания растворимых компонентов минеральных вод.

Минеральные и лечебно-столовые воды широко применяются для немедикаментозного лечения желудочно-кишечных заболеваний, отягченных нарушением обмена веществ. Продолжительность, условия хранения и медико-бактериологического применения вод во многом зависят от их анионного состава.

Раздельное определение хлоридов и сульфатов в водах осуществляют методом ионного обмена с применением катионита КУ-2 в Н-форме.

Цель работы: научиться определять хлориды и сульфаты в минеральной воде с использованием катионообменника.

Реактивы и оборудование: хроматографические колонки – 2 шт.; катионит КУ-2 в Н-форме; химический стакан вместимостью 150 см³; конические колбы вместимостью 250 см³ – 2 шт.; бюретка вместимостью 25 см³; пипетка вместимостью 10 см³; воронка диаметром 5 см; бумажный фильтр; гидроксид натрия, раствор с концентрацией $0,1$ моль/дм³; хлорид бария, раствор с концентрацией $0,1$ моль/дм³; метиловый оранжевый, водный раствор с массовой долей $0,1\%$; фенолфталеин, раствор в этиловом спирте с массовой долей $0,1\%$; анализируемая минеральная вода.

Выполнение работы. Если проба минеральной воды содержит взвеси, ее фильтруют. Отбирают пипеткой 10 см³ минеральной воды (или фильтрата) и пропускают через первую колонку с катионитом в Н-форме со скоростью 1-2 капли в секунду. Промывают колонку 50-80 см³ дистиллированной воды до нейтральной среды (контроль pH с помощью метилового оранжевого). Минеральную воду, вытекающую из колонки, вместе с промывными водами собирают в коническую колбу, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления устойчивой малиновой окраски.

Вторую пробу воды отбирают пипеткой в химический стакан и добавляют 5 см³ раствора хлорида бария. Раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают 20-30 см³ дистиллированной воды. Фильтрат и промывные воды собирают в химический стакан и полученный раствор пропускают через вторую колонку с катионитом в Н-форме со скоростью 1-2 капли в секунду. Колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (контроль pH по метиловому оранжевому). Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу. Содержимое колбы титруют раствором NaOH до появления устойчивой малиновой окраски в присутствии фенолфталеина.

Общее содержание солей в минеральной воде (Q , ммоль/дм³) вычисляют по формуле:

$$Q = C \cdot V_1 \cdot 100,$$

где C – концентрация титранта (NaOH), моль/дм³; V_1 – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование первой пробы минеральной воды, см³.

Содержание хлоридов (Q_{Cl} , ммоль/дм³) рассчитывают по формуле:

$$Q_{Cl} = (C \cdot V_2 - 2 C(BaCl_2) \cdot V(BaCl_2)) \cdot 100,$$

где V_2 – объем раствора NaOH, пошедший на титрование второй пробы минеральной воды, см³; $C(BaCl_2)$ – концентрация раствора BaCl₂, моль/дм³; $V(BaCl_2)$ – объем раствора BaCl₂, см³.

Содержание сульфатов (ммоль/дм³) находят по разности между Q и Q_{Cl} .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие аналитические задачи позволяет решать хроматография?
2. За счет чего в процессе хроматографирования происходит разделение компонентов исходной смеси?
3. В чем заключается значение хроматографии для химико-технологических процессов, в частности, процессов переработки углеводородного сырья?
4. Опишите общепринятые способы классификации хроматографических методов.
5. Какие вещества называют ионитами (ионообменниками)? В чем различие между катионитами и анионитами?
6. Что представляют собой иониты по химическому строению, какие функциональные группы они обычно содержат? Путем каких химических реакций их получают?
7. Что такое амфотерные, монофункциональные, полифункциональные ионообменники?
8. Что называют обменной емкостью ионита? Как проводят ее экспериментальное определение?
9. Что представляет собой константа ионного обмена? Чем она отличается от коэффициента селективности? Что называют коэффициентом распределения?
10. Какими способами добиваются повышения селективности ионного обмена?
11. Как зависит сродство иона к иониту от заряда и природы иона?
12. Как можно с помощью ионита разделить смесь ионов?
13. Что такое градиентное элюирование?
14. Каким образом ионообменная хроматография позволяет отделить анализируемое вещество от мешающих определению примесей?
15. Как можно с помощью ионита провести концентрирование ионов из разбавленного раствора?
16. Как с помощью ионитов проводят обессоливание воды? Напишите соответствующие ионообменные уравнения.
17. Какая стадия процесса ионного обмена является лимитирующей?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с. – Главы 13, 14.
2. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Под ред. *Ю.А. Золотова*. – М.: Высш. шк., 2000. – 352 с. – Глава 8.
3. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2000. – 336 с. – Глава 4.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. *О.М. Петрухина*. – М.: Химия, 1987. – 248 с. – Глава 3.
5. *Васильев В.П.* Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с. – Глава 24.
6. *Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.* Коллоидная химия. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с. – Глава 6.
7. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с. – Глава XI.