

## Лабораторная работа № 3 (часть 1) Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью ионообменных смол

**Цель работы:** Изучение принципов и процессов ионообменной хроматографии с использованием катионитов и определение полной обменной емкости катионита и константы ионного обмена.

### Задачи:

1. Подготовка необходимого оборудования для проведения ионообменной хроматографии, включая хроматографическую колонку, ионообменные смолы и другие инструменты.
2. Подготовка образца смеси ионов для разделения на основе катионита.
3. Определение полной обменной емкости катионита путем измерения количества ионов, которые способен поглотить катионит.
4. Определение константы ионного обмена в результате экспериментов с использованием стандартного раствора и определение скорости ионного обмена.
5. Мониторинг процессов ионообменной хроматографии и сбор данных о концентрации ионов в выходном потоке.
6. Обработка полученных данных, построение графиков и расчеты для определения полной обменной емкости и константы ионного обмена.
7. Анализ результатов и сравнение их с ожидаемыми значениями, сделанные выводы о процессах ионообменной хроматографии.
8. Оценка эффективности и точности определения полной обменной емкости и константы ионного обмена

**Оборудование:** воронка, ионообменная колонка, мерный цилиндр; штатив, фотометр КФК-3-01.

**Реактивы:** 3 М раствора HCl, 0,6 М раствор HCl, 3 М раствор HCl, 1,5 М раствора NaCl, 0,2 М NaOH, CuSO<sub>4</sub> (с концентрацией Cu<sup>2+</sup> 60 мг/мл), катионит сульфуголь.

### Теоретические сведения

Ионообменная хроматография относится к группе методов классической жидкостной хроматографии, в которых подвижной фазой является жидкость. Она основана на различной способности веществ к ионному обмену. В ионообменной хроматографии неподвижной фазой служит твердый адсорбент, способный обменивать свои функциональные группировки на ионы, находящиеся в подвижной фазе. В основе метода ионообменной хроматографии (ИОХ) лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку.

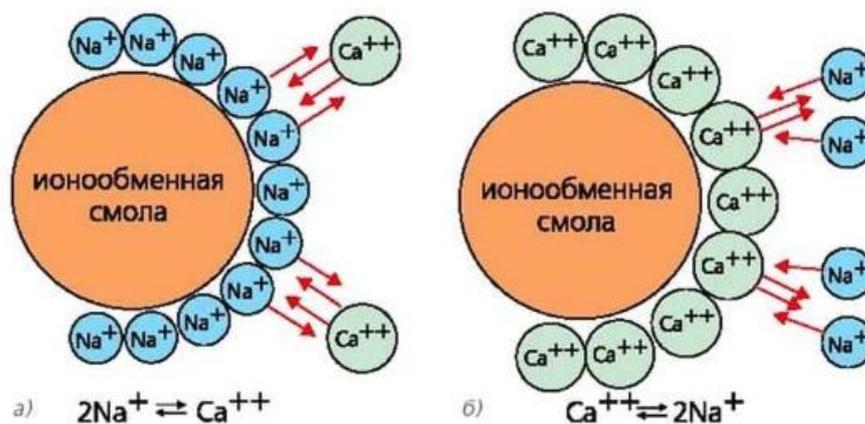
В качестве адсорбентов используются различные материалы: природные неорганические (глина, песок) и органические (целлюлоза), но, главным образом, синтетические органические смолы – иониты. Все иониты – нерастворимые высокомолекулярные полимеры, устойчивые к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей, набухают в водных растворах.

В качестве ионообменников или ионитов обычно используют синтетические полимерные вещества. Они состоят из матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. В зависимости от знака обмениваемых ионов различают катиониты и аниониты. Катиониты содержат кислотные группы различной силы, такие как сульфо-группы, карбоксильные, оксифенильные. Аниониты имеют в своем составе основные группы, например, алифатические или ароматические аминогруппы различной степени замещенности (вплоть до четвертичных).

Иониты могут находиться в Н и ОН форме, а также в солевой. В Н форме катиониты и ОН форме аниониты содержат способные к обмену ионы водорода и гидроксила соответственно, в солевых формах ионы водорода заменяются на катионами металла, анионы гидроксила – анионами кислот.

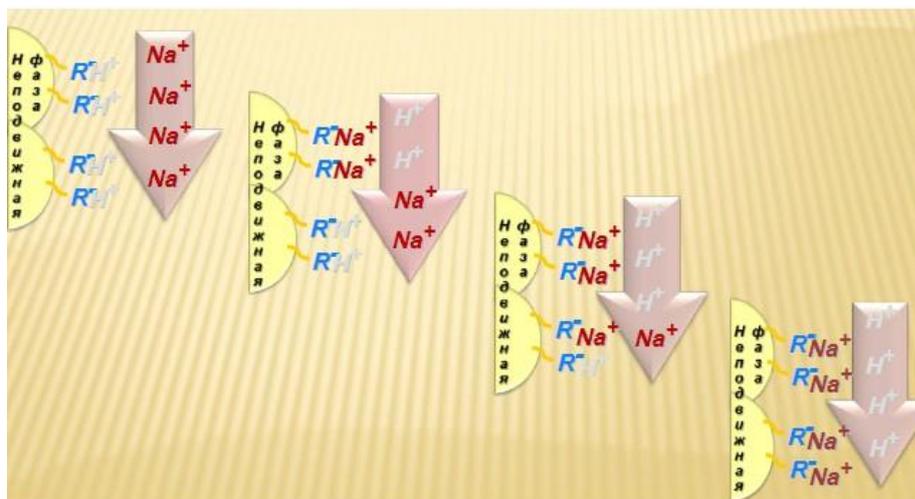
В зависимости от силы кислотных и основных групп в ионитах различают сильнокислотные (R–SO<sub>3</sub>H) и слабо кислотные (R–COOH) катиониты; сильноосновные (R–N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH) и слабоосновные (R–NH<sub>3</sub>OH) аниониты. Сильнокислотные и сильноосновные иониты способны к ионному обмену в широком диапазоне рН.

Процесс ионного обмена протекает стехиометрично. Механизм ионного обмена на рисунке:

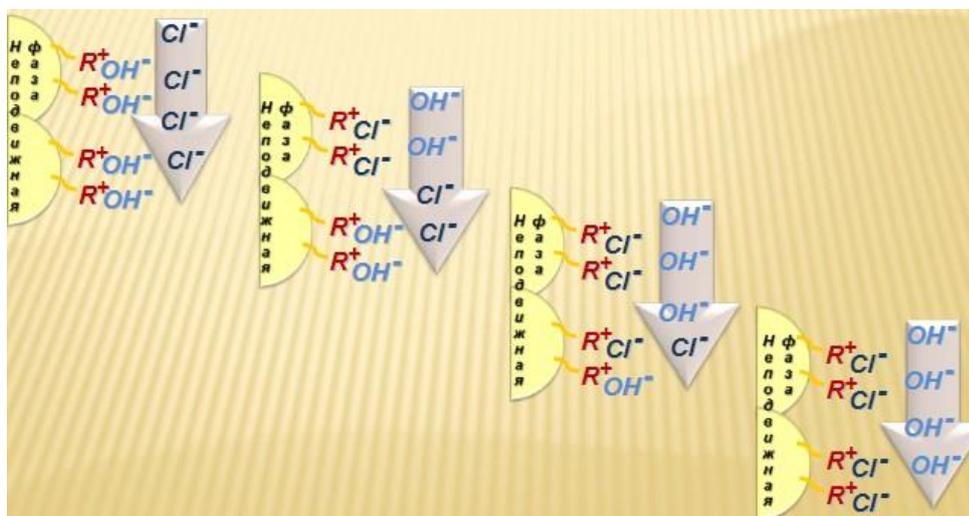


Механизм ионного обмена

При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступить во взаимодействие с противоположными заряженными группами сорбента. Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы:



Катионообменная хроматография



Анионообменная хроматография

Ионная хроматография – один из вариантов разделения на ионитах, характеризующийся более высокоэффективной техникой, чем обычно ионообменная хроматография. В методе ионной хроматографии используются поверхностно-слойные сорбенты с небольшой емкостью и малым размером частиц (5–50 мкл), повышенное давление на входе в колонку (2–5 МПа) и высокочувствительные детекторы с автоматической записью сигнала. Ионную хроматографию используют как экспрессный метод определения

органических и неорганических ионогенных соединений. Применяют двух и одноколоночные варианты.

**Двухколоночный вариант.** В разделительной колонке, заполненной ионообменником низкой емкости, проводится элюентное ионообменное разделение катионов или анионов. В подавляющей (компенсационной) колонке, заполненной ионообменником с высокой емкостью, осуществляется подавление фонового сигнала элюента; детекция ионов происходит на кондуктометрическом детекторе. В качестве элюентов при анализе анионов используются гидроксиды щелочных металлов или соли слабых кислот, при анализе катионов – азотная или другая минеральная кислота.

**Одноколоночный вариант.** При использовании элюентов с низкой электрической проводимостью кондуктометрический детектор присоединяют непосредственно к разделяющей колонке. В качестве элюентов применяют ароматические кислоты или их соли (бензойную кислоту, бензоат или фталат натрия); рН элюентов изменяются от 3 до 8. Используют и другие детекторы: спектрофотометрический, люминесцентный, полярографический. В этом одно из преимуществ одноколоночного варианта. Однако пределы обнаружения ионов при одноколоночном варианте ионной хроматографии обычно выше, чем при двух колоночном.

Методами ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде. Известны методы определения галогенидов, нитрита, нитрата, сульфата, ацетата и других ионов (всего свыше 70 анионов неорганических и органических кислот). Методами ионной хроматографии число катионов определяют значительно реже, главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Определение многих других катионов оказывается ненадежным, так как они выпадают в осадок в компенсационной колонке с сильноосновной смолой.

Таким образом, указанным методом определяются катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Метод также успешно применяется в анализе окружающей среды (атмосферы, воды и т. д.).

### **Рабочее задание**

Студент должен:

- 1) ознакомиться с основными понятиями по ионообменной хроматографии;
- 3) собрать лабораторную установку для определения объемной емкости катионита

- 4) провести ионирование стандартных растворов;
- 5) построить графические зависимости различных параметров от объема, вышедшего элюата;
- 6) подготовить отчет по работе.

### Методика выполнения работы

#### Опыт 1. Определение полной обменной емкости катионита

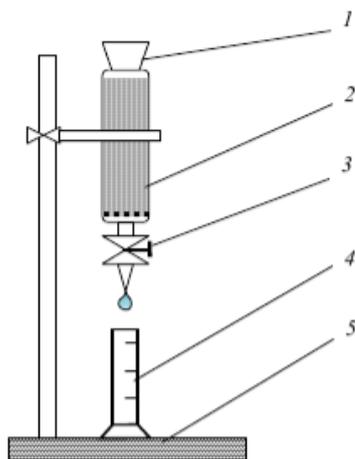


Схема лабораторной установки: 1 – воронка; 2 – ионообменная колонка; 3 – кран; 4 – мерный цилиндр; 5 – штатив

1. Взвесьте определенное количество катионита и поместите его в колонку.
2. Протрите колонку дистиллированной водой, чтобы удалить примеси и заставить ионит погрузиться.
3. Подготовьте стандартное растворное решение, содержащее ионы металла, который вы желаете исследовать.
4. Перегоните стандартный раствор через колонку с катионитом и соберите ионы металла в выходном потоке.
5. Сравните концентрацию ионов металла до и после процесса поглощения ионитом и рассчитайте обменную емкость и насыщение ионита.

Переведите ионогенные группы катионита в  $H^+$ -форму, пропуская через колонку 50 мл 3 М раствора  $HCl$  до  $pH$  2,0...2,5.

Промывайте ионит дистиллированной водой до тех пор, пока  $pH$  вытекающего раствора не будет иметь значение 3,5...4,0.

В воронку 1 налейте 100 мл 1,5 М раствора  $NaCl$ , откройте кран 3, установив скорость истечения/капля в секунду. Собирайте элюат порциями по 50 мл в мерные цилиндры. Отбор проб заканчивают при достижении  $pH$  2,7...3,0.

В каждой порции определите кислотность, для этого пипеткой отберите 10 мл элюата, перенесите в стакан и титруйте 0,2 М  $NaOH$  в присутствии

фенолфталеина. Результаты внесите в таблицу Оставшуюся жидкость соберите в общий стакан.

Постройте кривую зависимости концентрации кислоты от объема вышедшего элюата.

Из полученного в общем стакане раствора 10 мл, перенесите в стакан и титруйте 0,2 М NaOH в присутствии фенолфталеина. Вычислите концентрацию кислоты в растворе и суммарный объем вытесненной из смолы кислоты.

Количественной характеристикой ионита является полная обменная емкость (ПОЕ) Полную обменную емкость сульфогугля вычислите по формуле:

$$ПОЕ = \frac{V_{общ} \cdot c}{m}$$

где  $V_{общ}$  – суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту;  $c$  – концентрация кислоты;  $m$  – масса ионита смолы в колонке.

Результаты зависимости концентрации кислоты от объема элюата прошедшего через колонку занесите в таблицу:

№ опыта	Объем 0,2 М NaOH, V, мл	Концентрация элюата, с, г/мл
1		
n		

## Опыт 2. Определение константы ионного обмена

1. Проведите аналогичный эксперимент с использованием специфического иона и колонки с катионитом.
2. Измерьте скорость поглощения и выбывания ионов металла.
3. Постройте кривую зависимости концентрации ионов металла в растворе от времени.
4. Используя полученные данные, рассчитайте константу ионного обмена, отражающую скорость и эффективность ионного обмена.

В подготовленную колонку вносите 5 мл 0,6 М раствор HCl.

В воронку 1 налейте 100 мл дистиллированной воды. Собирайте элюат порциями по 10 мл в мерные цилиндры. Отбор проб заканчивают при достижении pH 2,7...3,0.

В каждой порции определите кислотность. Результаты внесите в таблицу:

№ опыта	Объем элюата $V$ , мл	pH
1		
N		

Постройте график зависимости pH от объема, вышедшего элюата. По минимальному значению pH определите свободный объем колонки  $V_0$ .

В воронку 1 внесите 10 мл  $\text{CuSO}_4$  (с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  60 мг/мл), кран 3 закройте и дайте впитаться в верхние слои смолы раствору соли в течение 5 мин.

В воронку 1 прилейте 3 М раствор HCl, откройте кран 3, установив скорость истечения жидкости через колонку 3 – 40 капель в минуту для элюирования адсорбированных в верхней части смолы ионов  $M^{2+}$ .

Элюат собирайте порциями по 50 мл в мерные цилиндры. Для каждой позиции определите оптическую плотность при помощи КФК-3 в кюветах 50 мм. Полученные результаты внесите в таблицу. Результаты зависимости оптической плотности от объема элюата прошедшего через колонку:

№ опыта	Объем элюата $V$ , мл	Оптическая плотность, A

Постройте график зависимости оптической плотности от объема элюата и по максимальному значению оптической плотности найдите объем элюата  $V_{\max}$ , вышедшего из колонки от начала элюирования до появления максимума на выходной кривой, и по уравнению рассчитывают значение  $V_{\max}$ :

$$V_{\max} = V_{\max} - V_0,$$

Рассчитайте константу ионного обмена, при этом за концентрацию  $[\text{H}^+]$  принимают концентрацию HCl в элюате; значение ПОЕ определяют в первой части работы.

### Требования к оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы,
- цель;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткие теоретические сведения по теме «Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью ионнообменных смол»;

- порядок и ход выполнения лабораторной работы;
- графики и расчеты для определения полной обменной емкости и константы ионного обмена;
- вывод.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое ионообменная хроматография и как она применяется для разделения ионов?
2. Каким образом определяется полная обменная емкость катионита и почему это важно для ионообменной хроматографии?
3. Какие шаги необходимо выполнить для определения полной обменной емкости катионита в лабораторных условиях?
4. Какие параметры могут влиять на результаты определения полной обменной емкости катионита?
5. Что представляет собой константа ионного обмена и как она связана с процессом ионного обмена?
6. Как измерить константу ионного обмена в лабораторной работе?
7. Как соотносятся полученные значения полной обменной емкости катионита и константы ионного обмена?
8. Какие типы ионов могут быть разделены с использованием этой методики в лабораторных условиях?
9. Как можно оценить эффективность и точность определения полной обменной емкости катионита?
10. Какие ограничения могут возникнуть при проведении лабораторной работы по определению полной обменной емкости катионита и константы ионного обмена?
11. Какие шаги рекомендуется предпринять для обеспечения точности и надежности результатов при проведении ионообменной хроматографии?
12. Почему важно провести анализ результатов и сделать выводы о полученных данных после проведения лабораторной работы?
13. Как можно использовать полученные значения полной обменной емкости и константы ионного обмена в практических приложениях?
14. В чем суть механизма ионообменной хроматографии и какие физико-химические законы лежат в ее основе?
15. Какие дополнительные исследования или эксперименты можно провести, основываясь на результатах этой лабораторной работы?