

## Лабораторная работа № 3 (часть 2) Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью ионнообменных смол.

**Цель работы:** провести ионообменное разделение смеси ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **Задачи:**

1. Подготовить необходимые реактивы и оборудование для проведения ионообменной хроматографии.
2. Подготовить хроматографическую колонку с катионитом КУ-2 для разделения ионов.
3. Провести процесс хроматографии, равномерно подавая раствор цитрата натрия на колонку для разделения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .
4. Определить характеристики ионообменного разделения, такие как время удерживания каждого иона.
5. Собрать, анализировать и интерпретировать данные, полученные в результате ионообменной хроматографии.
6. Сделать выводы о процессе разделения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с использованием ионнообменных смол и оценить эффективность процесса разделения.

**Оборудование:** хроматографическая колонка ( $h = 300$  мм,  $d = 15$  мм) с катионитом КУ-2, микронасос для равномерной подачи жидкостей на хроматографическую колонку, автоматическая микробюретка, мерная колба вместимостью 250 мл, Пипетка вместимостью 25 мл - 2 шт.

**Реактивы:** 2 М раствор цитрата натрия, 2н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **Теоретические сведения**

Хроматография принадлежит к группе методов разделения, основанных на различных процессах распределения веществ между двумя фазами. Одной фазой является анализируемая жидкость, например, раствор или газ (смесь газов), другой фазой-твердый поглотитель (сорбент).

При контакте этих двух фаз происходит химическое взаимодействие, например, ионный обмен, или поглощение за счет сил Ван-дер-Ваальса, в результате чего вещества распределяются так, что концентрация анализируемых элементов в жидкости (или газе) уменьшается, происходит поглощение-сорбция анализируемых элементов твердым поглотителем.

При соответствующем изменении условий, например, при обработке поглотителя кислотой, другими растворителями или при нагревании, происходит обратный процесс-десорбция: поглощенные вещества переходят в жидкую или газообразную фазу, т. е. извлекаются из поглотителя. Поскольку различные вещества сначала при сорбции, а затем при десорбции, дважды по-

разному распределяются между двумя данными фазами, смеси веществ легко разделяются хроматографическим методом. Вместе с тем путем сорбции из большого объема и десорбции в меньший объем достигается концентрирование сорбированных веществ, что также используется в анализе. Хроматографирование проводится при помощи колонки, представляющей собой трубку, наполненную порошком поглотителя. Через эту колонку и пропускают растворы (или газы), проводя сначала сорбцию, а затем десорбцию.

Хроматографический метод был предложен в 1903 году русским ученым М.С. Цветом. Он писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты... расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расщепленный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим методом». На рисунке изображен опыт М.С. Цвета по разделению раствора хлорофилла. Работы М.С. Цвета послужили фундаментом для развития остальных видов хроматографии для разделения как окрашенных, так и неокрашенных соединений, осуществляемых в любых средах.



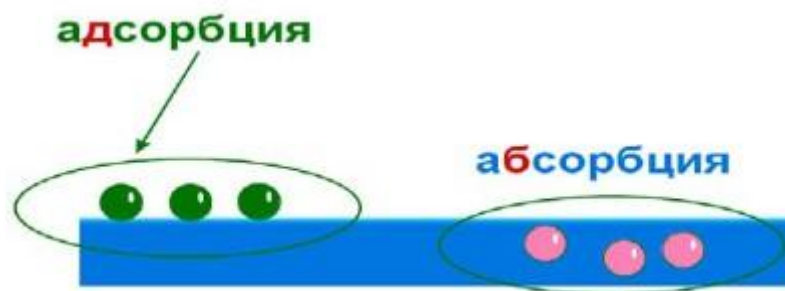
Разделение раствора хлорофилла

Основой хроматографических методов является процесс многократного повторения актов сорбции и десорбции вещества при его перемещении в

потоке подвижной фазы вдоль неподвижной. В качестве подвижной фазы используется газ-носитель или жидкость, в качестве неподвижной – твердое вещество или жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель.

Сорбция – это физико-химический процесс поглощения вещества, находящегося в жидкой или газовой фазе, другим веществом – твердым или жидким поглотителем, называемым сорбентом.

Сорбция происходит на неподвижной фазе и подразделяется на адсорбцию (поглощение поверхностью твердой фазы – адсорбентом) и абсорбцию (поглощение объемом жидкой фазы – абсорбентом). Обратный процесс называется десорбцией и осуществляется подвижной фазой. Вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называется адсорбатом, вещество, поглощенное жидкой неподвижной фазой – абсорбатом.



Процессы сорбции

Методы хроматографии можно классифицировать по разным признакам: технике проведения эксперимента, условиям проведения эксперимента, агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и т. д.

По технике проведения эксперимента методы подразделяются на колоночную и плоскостную (планарную) хроматографию. В колоночном варианте разделение проводят на хроматографических колонках, заполненных сорбентом. Плоскостная хроматография подразделяется на бумажную и тонкослойную.

В бумажной хроматографии роль твердой фазы выполняет хроматографическая бумага, обработанная специальным образом. В тонкослойной хроматографии разделение проводят в тонком слое мелкодисперсного сорбента, нанесенного на инертную подложку (носитель) – стеклянную или пластмассовую пластинку.

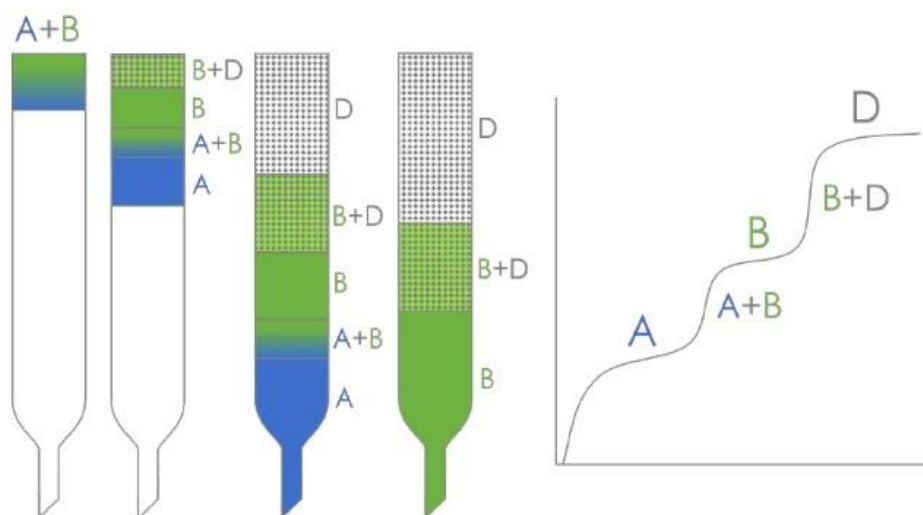
По условиям проведения эксперимента хроматография бывает статической и динамической. При проведении адсорбции в статических условиях навеску сорбента вносят в анализируемый раствор и выдерживают при непрерывном встряхивании, а затем анализируют жидкую фазу на остаточное содержание в ней адсорбата. Хроматографический анализ в динамических условиях проводят, пропуская разделяемую смесь компонентов в потоке жидкой или газовой фазы через слой сорбента, помещенного в колонку.

По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы подразделяются на:

1) газо-адсорбционные и жидкостно-адсорбционные, где неподвижной фазой является твердый сорбент, а подвижной – газ или жидкость. Приставка газо- или жидкостно- определяется агрегатным состоянием подвижной фазы;

2) газо-жидкостные и жидкостно-жидкостные, в этом случае неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность инертного твердого носителя.

Разновидностью жидкостно-твердофазной хроматографии является жидкостно-адсорбционная хроматография на колонке. Разделение смеси веществ в адсорбционной колонке происходит по причине различия их сорбируемости на данном адсорбенте (в соответствии с законом адсорбционного замещения, открытого М. С. Цветом).



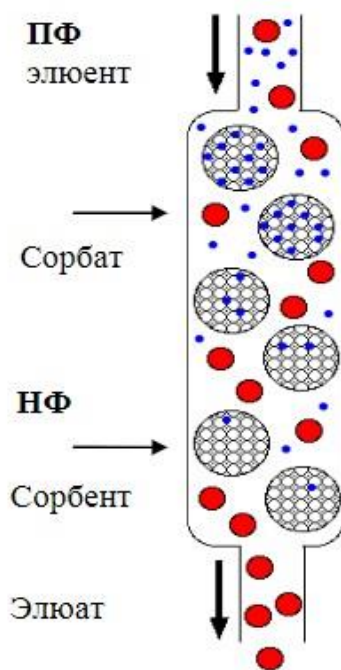
Разделение смеси веществ с различной сорбируемостью

Адсорбентами являются пористые тела с сильно развитой внутренней поверхностью, удерживающие жидкости с помощью межмолекулярных и поверхностных явлений. Это могут быть полярные и неполярные неорганические и органические соединения. К полярным адсорбентам

относятся силикагель (высушенная желатинообразная двуокись кремния), оксид алюминия, карбонат кальция, целлюлоза, крахмал и др. Не полярные сорбенты – активированный уголь, порошок резины и множество других, полученных синтетическим путем. К адсорбентам предъявляют следующие требования: они не должны вступать в химические реакции с подвижной фазой и разделяемыми веществами; должны обладать механической прочностью зерна адсорбента должны быть одинаковой степени дисперсности.

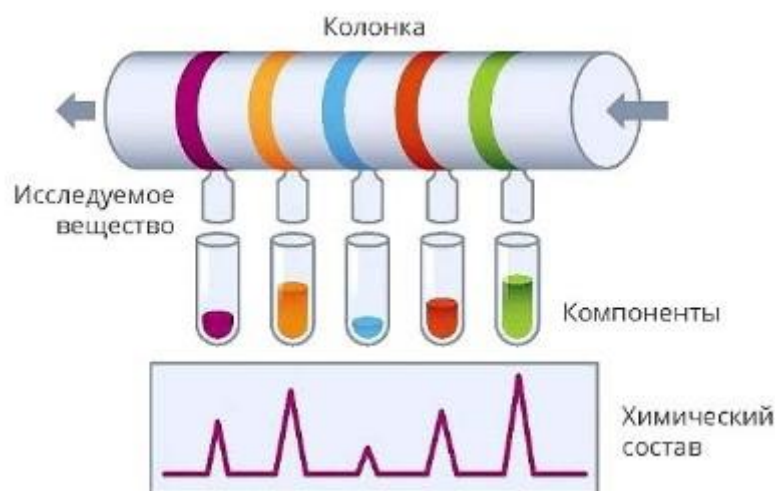
При выборе условий для хроматографического процесса учитывают свойства адсорбента и адсорбируемых веществ.

В классическом варианте жидкостной колоночной хроматографии (ЖКХ) через хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 0,5–5 см и длиной 20–100 см, заполненную сорбентом (НФ), пропускают элюент (ПФ).



Сорбция в колонке

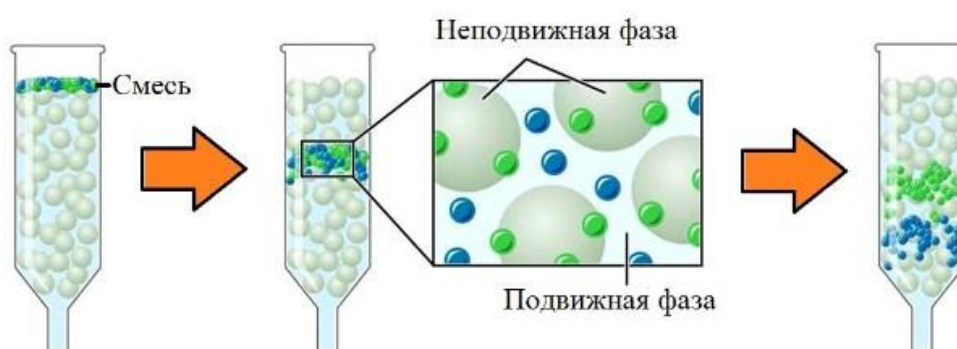
Под воздействием силы тяжести элюент движется; его скорость можно регулировать имеющимся в низу колонки краном. Анализируемую смесь помещают в верхнюю часть колонки. По мере продвижения пробы по колонке происходит разделение компонентов. Через определенные промежутки времени отбирают фракции выделившегося из колонки элюента, который анализируют каким-либо методом, позволяющим измерять концентрации определяемых веществ (рис. 38).



### Колоночная хроматография

Колоночная адсорбционная хроматография в настоящее время применяется главным образом не как самостоятельный метод анализа, а как способ предварительного (а иногда и конечного) разделения сложных смесей на более простые, т. е. для подготовки к анализу другими методами (в том числе и хроматографическими).

Колоночная адсорбционная хроматография в настоящее время применяется главным образом не как самостоятельный метод анализа, а как способ предварительного (а иногда и конечного) разделения сложных смесей на более простые, т. е. для подготовки к анализу другими методами (в том числе и хроматографическими).



### Разделение смеси двух веществ

Рассмотрим основные механизмы распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами на примере колоночной хроматографии.

Адсорбционная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое вещество, на активных центрах которого адсорбируются молекулы определяемых веществ. Разделение может быть основано на различиях их полярностей: чем полярнее вещество, тем сильнее оно адсорбируется на неподвижной фазе и дольше задерживается на ней.

Распределительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой текучее вещество, нанесенное на твердый носитель или химически связанное с ним. Компоненты смеси, пропускаемой через колонку, разделяются вследствие разной растворимости в неподвижной фазе. Как в газовой, так и в жидкостной распределительной хроматографии используют неподвижные фазы с разной полярностью и другими химическими свойствами, от которых зависит растворимость определяемых веществ. Одна из разновидностей распределительной хроматографии – газожидкостная хроматография (ГЖХ) с жидкой неподвижной фазой и газовой подвижной.

Вытеснительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое пористое вещество. Крупные молекулы разделяемой смеси не проникают в поры и, не задерживаясь в неподвижной фазе, увлекаются растворителем. Молекулы среднего размера застревают в некоторых порах и на какое-то время остаются в неподвижной фазе, а мелкие молекулы проникают во все поры и перемещаются очень медленно. Так происходит разделение молекул по размерам, а следовательно, по молекулярной массе. Методом вытеснительной хроматографии можно разделять вещества с молекулярной массой от 100 до 100000000.

### Рабочее задание

Студент должен:

- 1) ознакомиться с теоретическими основами «Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью ионнообменных смол»;
- 3) приготовить ионит, образец содержащий ионы  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ ;
- 4) провести ионообменное разделение ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ ;
- 5) подготовить отчет по работе.

### Методика выполнения работы

**Опыт. Ионообменное разделение ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в смеси.**

*Перевод КУ-2 в  $NH_4^+$  - форм.*

Опускают входной шланг микронасоса в склянку с раствором аммиака и включают микронасос; выходной шланг опускают в хроматографическую колонку.



После появления жидкости в выходном шланге устанавливают краном на колонке скорость вытекания таким образом, чтобы уровень жидкости в колонке был выше катионита на 2 см. При опускании жидкости ниже уровня катионита ионный обмен прекращается, что приводит к неверным результатам.

Вытекающую из колонки жидкость собирают в стакан и прекращают операцию перевода катионита в  $\text{NH}_4^+$ -форму, когда объем вытекающей жидкости составит 50 мл.

Для остановки процесса ионного обмена сначала перекрывают кран на колонке, а затем удаляют входной шланг из раствора аммиака. Катионообменник отмывают от ионов  $\text{NH}_4^+$  400-500 мл дистиллированной воды (скорость пропускания 2-3 капли/с.).

*Подготовка образца.* К раствору контрольной задачи, содержащей ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , приливают 10 мл 0,2 М цитрата натрия и 30 мл раствора аммиака. Затем содержимое колбы перемешивают. **ВНИМАНИЕ!** Последовательность приливания реагентов менять нельзя.

#### *Ионообменное разделение.*

В обработанный раствор контрольной задачи опускают входной шланг микронасоса и подают анализируемую смесь на колонку. Устанавливают краном колонки скорость вытекающей из колонки жидкости (элюата) 1-2 капли/с. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл. После перекачивания последних капель анализируемого раствора в колбу из-под контрольной задачи добавляют 80 мл водного раствора аммиака и продолжают его перекачивание через катионообменник. При этом элюат собирают в ту же мерную колбу. Данная операция позволяет достигнуть полного вымывания из входного и выходного шлангов, а также из пространства между зернами катионита, раствора цитрата железа (III).

Для элюирования с катионообменника ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в колбу из под контрольной задачи добавляют 100 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перекачивают его через колонку со скоростью вытекающего из колонки раствора 1-2 капли/с. Элюат собирают в другую мерную колбу вместимостью 250 мл. Затем через колонку пропускают 50 мл дистиллированной воды, тщательно собирая элюат в ту же мерную колбу.

### **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»;
- описание методики и ход выполнения лабораторной работы;
- представление полученных данных
- графики и их анализ, выводы и рекомендации для дальнейших исследований

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое ионообменная хроматография?
2. Какие типы ионообменных смол чаще всего используются в хроматографии?
3. Какое значение имеет заряд ионов при проведении ионообменной хроматографии?
4. Какие параметры влияют на скорость миграции ионов в процессе хроматографии?
5. Чем отличается катионит от анионита в ионообменной хроматографии?
6. Какие типы ионов могут быть разделены с использованием ионообменной хроматографии?
7. Какие реактивы и оборудование обычно требуются для проведения ионообменной хроматографии?
8. Какие методы обнаружения используются для мониторинга процесса ионообменной хроматографии?
9. Какие параметры могут влиять на разрешающую способность ионообменной хроматографии?
10. Какие факторы необходимо учитывать при выборе оптимальных условий для проведения ионообменной хроматографии?
11. Как определяется эффективность процесса ионообменной хроматографии?
12. Какие примеры применения ионообменной хроматографии в аналитической химии вы можете привести?
13. В чем заключается принцип выбора ионита для конкретного типа ионов при проведении ионообменной хроматографии?
14. Какие типы взаимодействия происходят между ионами и ионообменными смолами в процессе хроматографии?
15. Какие проблемы могут возникнуть при проведении ионообменной хроматографии и как их можно решить?