

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

# Хроматографические методы анализа

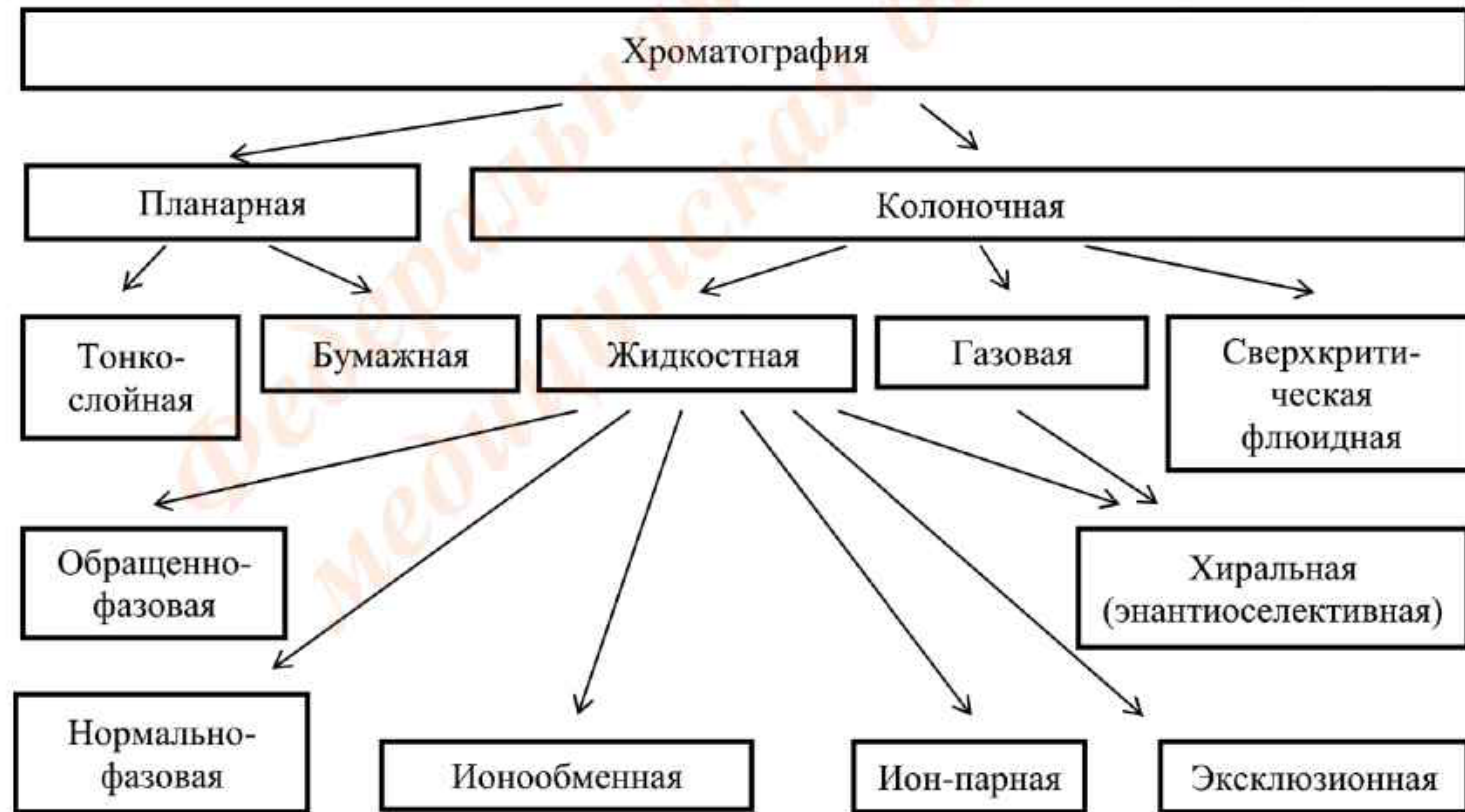
---

# Хроматография

---

**Хроматография** – метод разделения смесей веществ, основанный на их многократном перераспределении между двумя контактирующими фазами, одна из которых неподвижна, а другая имеет постоянное направление движения.

# Хроматографические методы анализа



| Общая классификация                                     | Метод разделения                        | Неподвижная фаза                            | Тип равновесия                                     |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Жидкостная хроматография<br>(подвижная фаза - жидкость) | Жидкость-жидкость,<br>разделительная    | Жидкость на поверхности<br>твердого тела    | Разделение между<br>несмешивающимися<br>жидкостями |
|                                                         | Жидкость-твердое тело,<br>адсорбционная | Твердое тело                                | Адсорбция                                          |
|                                                         | Ионный обмен                            | Ионообменные смолы                          | Ионный обмен                                       |
|                                                         | Эксклюзия по размеру                    | Жидкость в пустотах<br>полимерного вещества | Разделение                                         |
| Газовая хроматография<br>(подвижная фаза - газ)         | Газ-жидкость                            | Жидкость на поверхности<br>твердого тела    | Разделение между<br>газом и жидкостью              |
|                                                         | Газ-твердое тело                        | Твердое тело                                | Адсорбция                                          |

# Ионообменная хроматография

---

Метод основан на использовании явления **ионного обмена** между неподвижной твердой фазой – ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой – раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента.

**Ионный обмен** – это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор обратимо и стехиометрически обменивается одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами.

# Иониты

---

В качестве сорбентов используют **ионообменники** – иониты, представляющие собой нерастворимые в воде твердые фазы. Иониты состоят из матрицы, в которой распределены ионогенные группы, включающие фиксированные, прочно связанные в матрице, ионы и менее прочно связанные противоions (т.е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и переходу в раствор. Эти противоions могут обмениваться с одноименными (катионы – с катионами, анионы – с анионами) ионами раствора.

Иониты, обменивающиеся катионами раствора, называются **катионитами** (катионообменниками), а иониты, обменивающиеся анионами раствора, - **анионитами** (анионообменниками)

# Ионный обмен

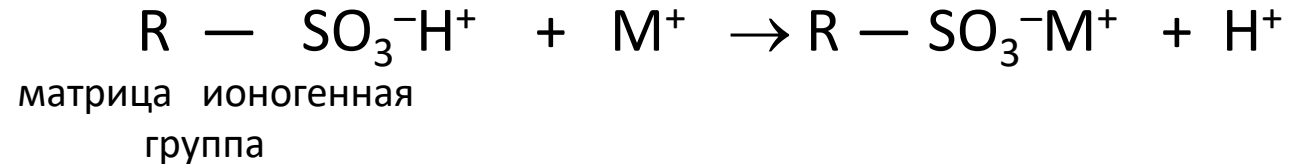
---

Разделение ионов осуществляется за счет различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом.

## Катионный обмен

Катионит в Н-форме

Катионит в солевой  
форме

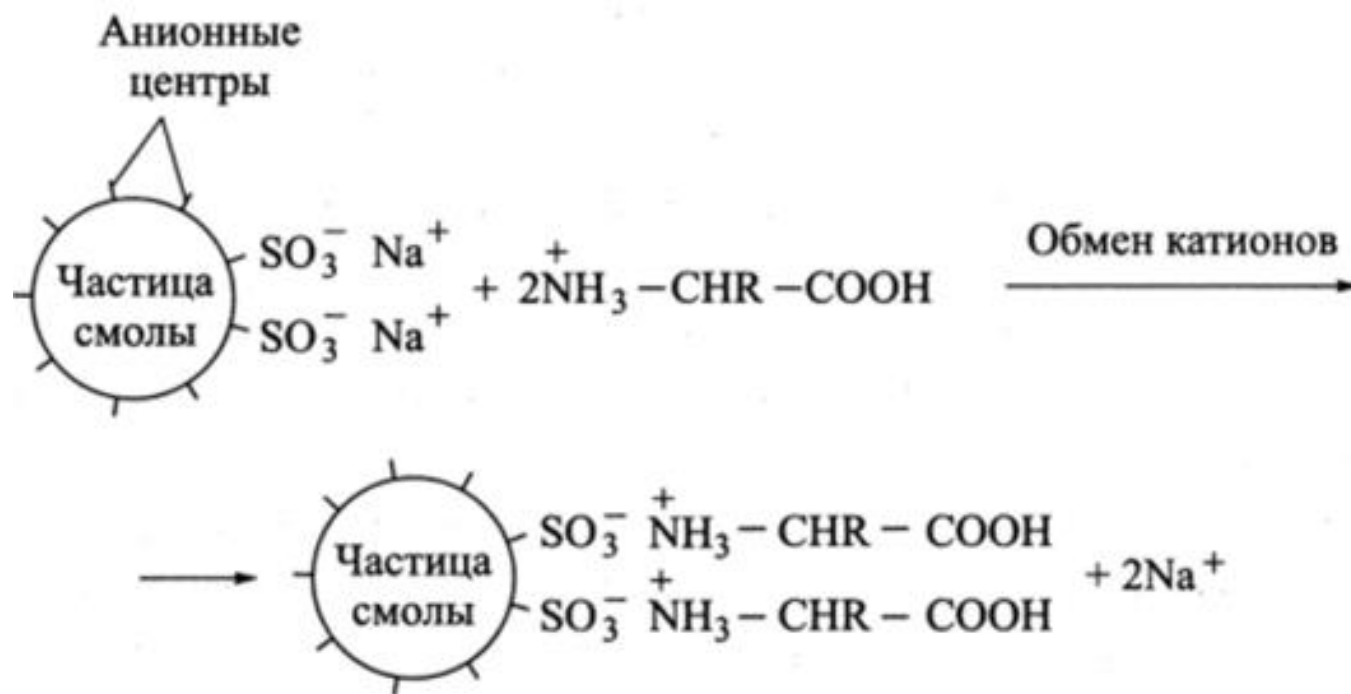


## Анионный обмен





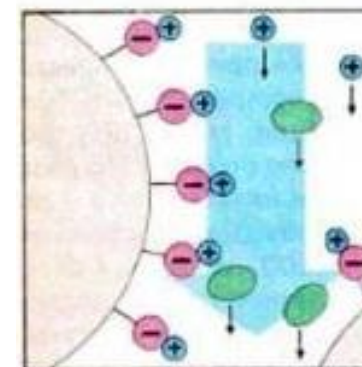
# Ионный обмен



1. Основы метода



1а. Низкие значения pH



1б. Высокие значения pH

# Иониты

| Тип сорбента             | Ионогенная группа                                  | Подвижные ионы | Интервал pH обмена | Марка сорбента  |
|--------------------------|----------------------------------------------------|----------------|--------------------|-----------------|
| Сильнокислотный катионит | $-\text{SO}_3\text{H}$                             | $\text{H}^+$   | 0-14               | КУ-1, КУ-2, СДВ |
| Среднекислотный катионит | $-\text{PO}(\text{OH})_2$                          | $\text{H}^+$   | 4-14               | КФ              |
| Слабокислотный катионит  | $-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$                      | $\text{H}^+$   | 7-14               | КБ-2, КБ-4      |
| Сильноосновной анионит   | $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ | $\text{Cl}^-$  | 0-14               | АВ-17, АВ-18    |
| Слабоосновной анионит    | $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$                        | $\text{OH}^-$  | 0-7                | АН-23, АН-2Ф    |

КУ – катионит универсальный;

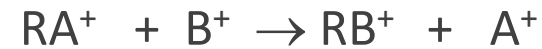
КБ – катионит буферный;

АВ – анионит высокоосновной;

АН – анионит низкоосновной

# Ионообменное равновесие

---



$$K_{B,A} = \frac{a_{RB^+} \cdot a_{A^+}}{a_{RA^+} \cdot a_{B^+}}$$

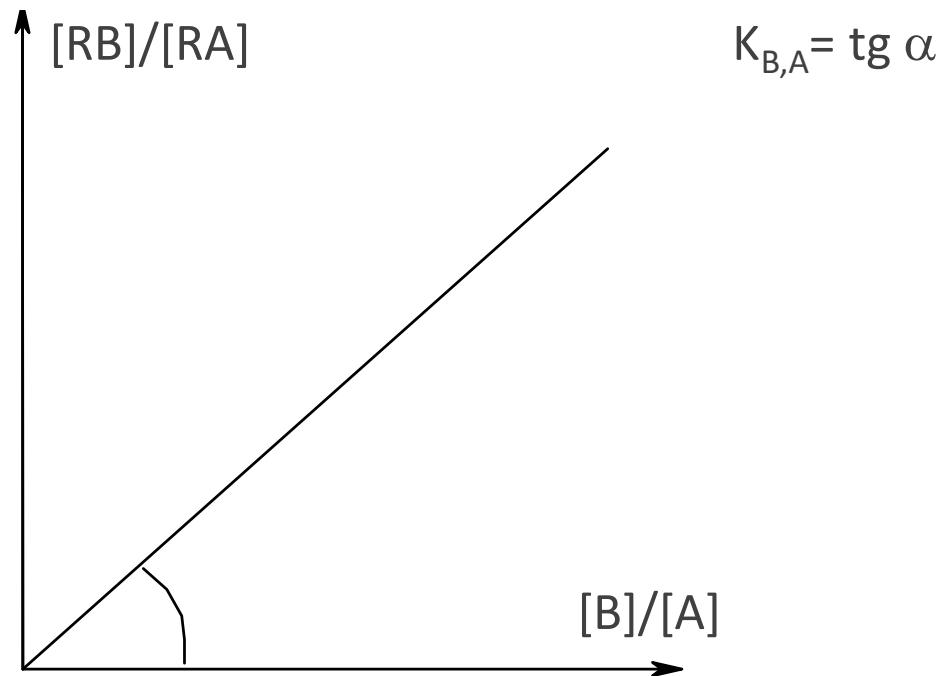
Для разбавленных  
растворов (f=1)

$$K_{B,A} = \frac{[RB^+] \cdot [A^+]}{[RA^+] \cdot [B^+]}$$

**Константа ионного обмена** позволяет дать количественную характеристику способности ионита к обмену с теми или иными ионами из раствора. Может быть названа **коэффициентом селективности**

# Ионообменное равновесие

---



# Ионообменное равновесие

---

$\alpha = 45^\circ$   $K_{B,A} = 1$  – сродство ионов к иониту одинаково, обмена не происходит

$\alpha < 45^\circ$   $K_{B,A} < 1$  – сорбируемость вытесняемого иона выше (равновесие смещено влево)

$\alpha > 45^\circ$   $K_{B,A} > 1$  – сорбируемость иона-вытеснителя больше (равновесие смещено вправо)

# Ионообменное равновесие

---

**Коэффициент распределения,  $K_r$**  – отношение концентрации иона (первоначально находившегося в растворе) в ионите к его концентрации в растворе к моменту достижения равновесия. Характеризует степень извлечения ионитом растворенного иона.

**Коэффициент разделения** – отношение коэффициентов разделения двух ионов, разделяемых в одинаковых условиях. Характеризует способность данного ионита к разделению смеси двух различных ионов в растворе.

# Иониты

---

Минеральные иониты – кристаллические силикаты

Синтетические неорганические иониты – активированный оксид алюминия, иониты на основе циркония и титана

Иониты на основе углей

Иониты на основе синтетических полимерных веществ – синтетические смолы

# Свойства ионитов

---

**Обменная емкость ионитов (удельная емкость)** – характеризует способность ионитов к ионному обмену. Она определяется числом ммоль обмениваемых ионов, приходящихся на 1 г сухого ионита или на 1 мл набухшего ионита. Зависит от природы и числа ионогенных групп в ионите, их способности к ионизации, температуры и некоторых других факторов.



# Регенерация ионитов

---

После завершения ионного обмена и разделения ионов иониты можно **регенерировать** – снова перевести в исходное состояние, в котором они находились до начала проведения ионного обмена. Регенерация ионитов основана на обратимости и стехиометричности ионного обмена.

Регенерация позволяет многократно использовать ионообменники

## Методы ионообменной хроматографии

---

**Статический** - ионит вводится непосредственно в анализируемый раствор, после поглощения ионитом анализируемого компонента, ионит удаляют из раствора, затем при помощи подходящего растворителя извлекают анализируемый компонент и проводят соответствующий анализ

**Динамический** (элюентная ионообменная хр.). Ионный обмен проводят в хроматографических колонках

# Хроматографическая колонка

---



Стеклянная трубка с краном в нижней части

Стеклянная вата

Ионит (промытый водой и выдержанный в растворе  $\text{HCl}$  несколько часов для набухания)

Зеркало (слой жидкости 1-1,5 см)

В слое ионита не должны находиться пузырьки воздуха

## Анализ в ионообменной хроматографии

---

**Разделение ионов при их элюировании подвижной фазой осуществляется вследствие** неодинакового сродства ионов к сорбенту, различий констант ионного обмена, коэффициентов распределения и связанной с этим разности скоростей перемещения зон, содержащих соответствующие ионы

**Глубина и скорость ионообменного разделения ионов зависят от** природы самих ионов, сорбента, подвижной фазы, температуры, размеров колонки, физического состояния ионита (размер зерен, степень набухания), скорости перемещения подвижной фазы

# Стадии анализа

---

Подготовка сорбента

Подготовка колонки

Приготовление анализируемого раствора

Проведение хроматографического процесса – фильтрация анализируемого раствора через колонку с ионитом

Анализ полученного фильтрата – количественное определение в нем вещества, полученного в результате ионного обмена подходящим методом

Расчеты и заключение о качестве

Регенерация ионита

# Применение ионообменной хроматографии

---

1. Разделения смесей электролитов
2. Очистки растворов электролитов от примесей
3. Концентрирования разбавленных растворов электролитов
4. Количественного определения электролитов