

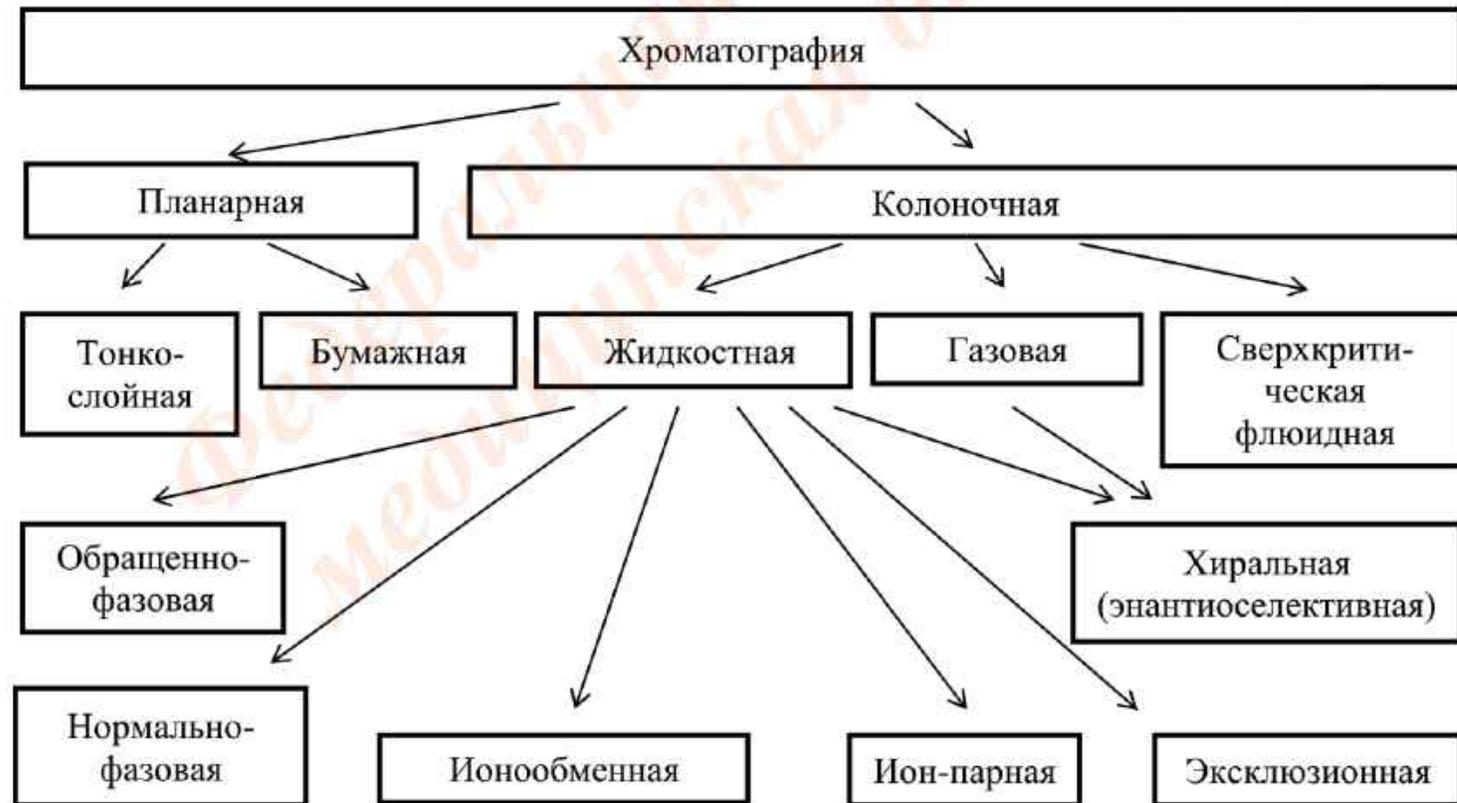
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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 (подвижная фаза - жидкость)	Жидкость-жидкость, разделительная	Жидкость на поверхности твердого тела	Разделение между несмешивающимися жидкостями
	Жидкость-твердое тело, адсорбционная	Твердое тело	Адсорбция
	Ионный обмен	Ионообменные смолы	Ионный обмен
	Эксклюзия по размеру	Жидкость в пустотах полимерного вещества	Разделение
Газовая хроматография (подвижная фаза - газ)	Газ-жидкость	Жидкость на поверхности твердого тела	Разделение между 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 противоионы (т.е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и переходу в раствор. Эти противоионы 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)

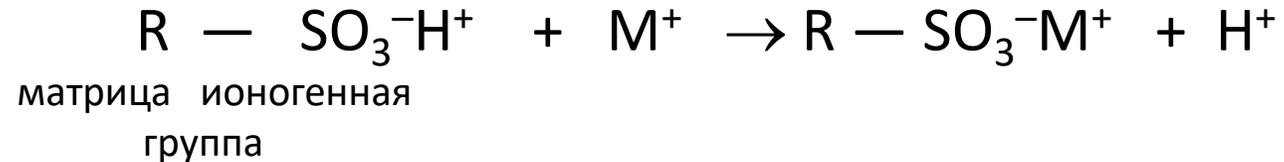
Ионный обмен

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

Катионный обмен

Катионит в Н-форме

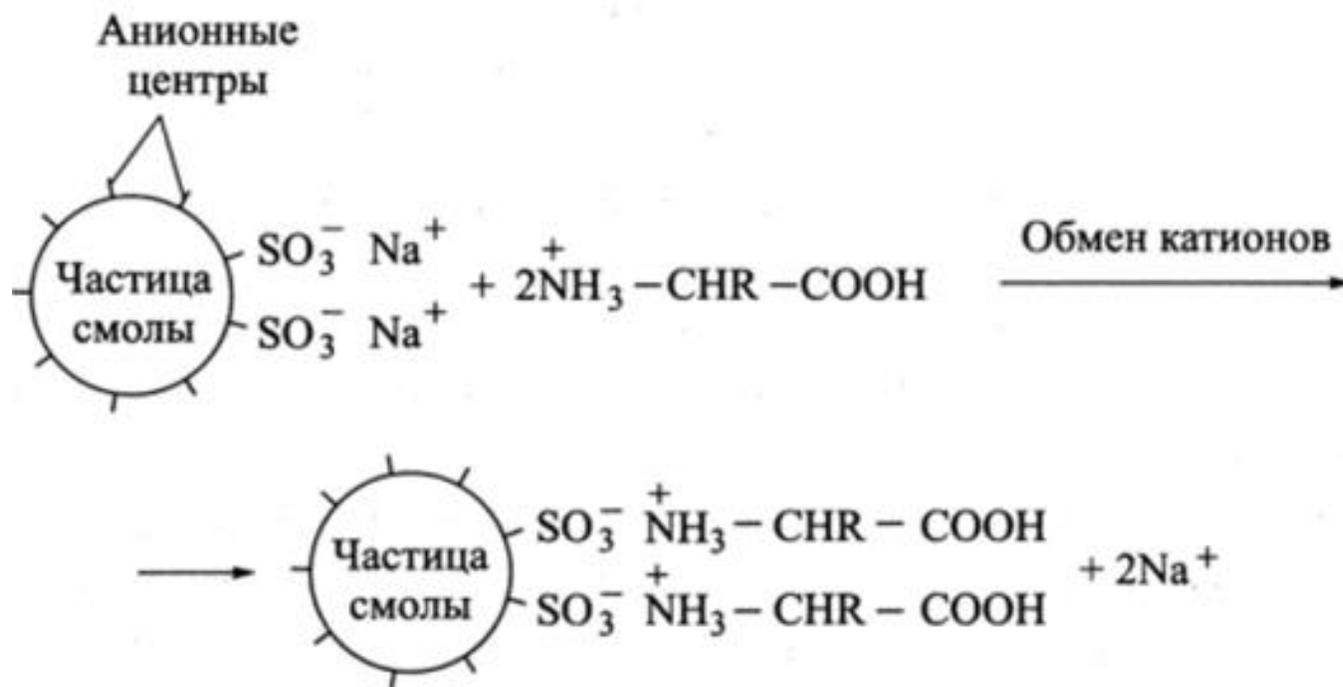
Катионит в солевой
форме



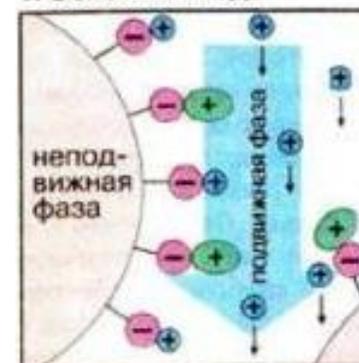
Анионный обмен



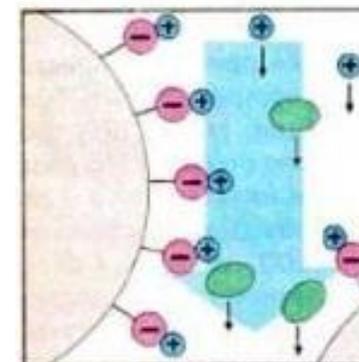
Ионный обмен



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	$-\text{SO}_3\text{H}$	H^+	0-14	КУ-1, КУ-2, СДВ
Среднекислотный катионит	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	H^+	4-14	КФ
Слабокислотный катионит	$-\text{COOH}$, $-\text{OH}$	H^+	7-14	КБ-2, КБ-4
Сильноосновной анионит	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	Cl^-	0-14	АВ-17, АВ-18
Слабоосновной анионит	$-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$	OH^-	0-7	АН-23, АН-2Ф

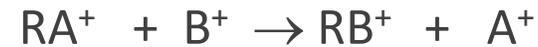
КУ – катионит универсальный;

КБ – катионит буферный;

АВ – анионит высокоосновной;

АН – анионит низкоосновной

Ионообменное равновесие



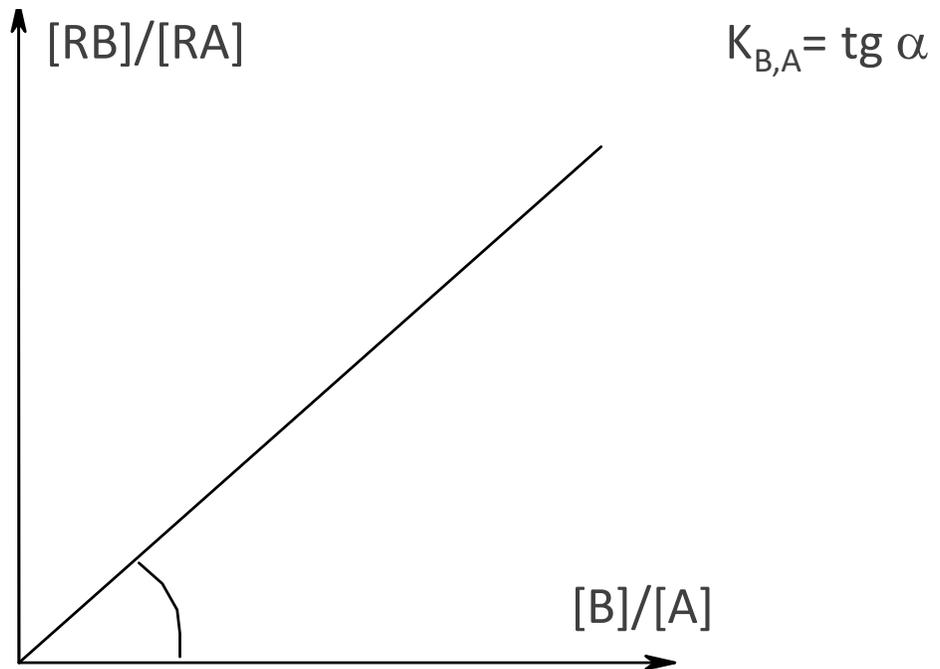
$$K_{B,A} = \frac{a_{RB^+} \cdot a_{A^+}}{a_{RA^+} \cdot a_{B^+}}$$

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 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