

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Т.М.Гиндуллина, Н.М.Дубова

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

*Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета

2010

УДК 543.544(076.8)

ББК 24.4я73

Г 34

Гиндуллина Т.М.

Г 34 Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие /Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.

В пособии изложены краткие сведения о теоретических представлениях в методе хроматографии, дана характеристика различных вариантов хроматографии, описаны аналитические возможности и области применения хроматографии, приведены вопросы для самоконтроля. Приведены методические указания к выполнению лабораторных работ по газожидкостной, тонкослойной, бумажной, ионообменной хроматографии. В приложении даны примеры решения типовых задач по хроматографии.

Учебно-методическое пособие соответствует рабочей программе дисциплины «Аналитическая химия и ФХМА», предназначено для студентов направления 240100– «Химическая технология и биотехнология».

УДК 543.544(076.8)

ББК 24.4я73

Рецензенты

Кандидат химических наук, доцент ТГУ

В.Н. Баталова

Кандидат химических наук, доцент СибГМУ

А.А. Блинникова

© Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., составление, 2010

© Составление. Томский политехнический университет, 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

ГЛАВА 1. ХРОМАТОГРАФИЯ

Введение

Хроматография – важнейший аналитический метод. Хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие, и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть неорганические вещества, например, ионы металлов, изотопы водорода, и органические – белки, синтетические полимеры и т.д. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в различных областях биохимии и медицины, в фармацевтике, криминалистике, пищевой промышленности, для мониторинга окружающей среды. Универсальность, экспрессность, чувствительность метода обуславливают частое использование хроматографии в аналитических целях.

Возникновение хроматографии как научного метода связано с именем русского ученого-ботаника М.С.Цвета, который впервые применил явление адсорбции для анализа зеленой части хлорофилловых пигментов листьев. В 1903 г. М.С.Цвет опубликовал статью, в которой сформулировал принцип нового метода и наглядно показал возможность отделения зеленой части хлорофилловых пигментов от желтой и оранжевой с помощью углекислого кальция (адсорбента). Однако метод хроматографии не использовался вплоть до 1930 года, когда немецкие биохимики Кун, Ледерер, Винтерштейн повторили опыты Цвета и успешно разделили каротин на отдельные изомеры, предсказанные Цветом. С этого времени хроматография стала развиваться в самых разнообразных направлениях.

Первые публикации, посвященные применению метода Цвета в неорганическом анализе, относятся к 1937 году и принадлежат Швабу и его сотрудникам. В этих работах приведена методика качественного анализа смесей некоторых катионов и анионов на стеклянной колонке с оксидом алюминия. С 1938 г. широкое распространение получил метод тонкослойной хроматографии, разработанный Н.А.Измайловым и М.С.Шрайбер.

Значительные успехи в разделении и анализе неорганических веществ были достигнуты в 50-х годах, когда в практику хроматографии были введены в качестве адсорбентов ионообменные смолы, что способствовало развитию ионообменной хроматографии. В 1941 году английские ученые Мартин и Синдж предложили метод распределительной хроматографии в жидкостно-жидкостном варианте.

В 1948 г. русские ученые Е.Н. Гапон и Т.Б. Гапон предложили осадочную хроматографию, основанную на различной растворимости осадков в подвижной фазе. Первая работа по газовой хроматографии в России была выполнена Н.М. Туркельтаубом в 1949г. В 1952 году Джеймс и Мартин применили газожидкостную хроматографию к анализу жирных кислот. Дальнейшему развитию газовой хроматографии способствовали работы русских ученых А.А. Жуховицкого, М.С. Вигдергауза, А.В. Киселева, Д.А. Вяхирева, А.В. Березкина и других. Более 10 работ (1957–1980), выполненных с применением хроматографических методов, были удостоены Нобелевских премий.

1. Сущность хроматографии

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. Хроматография – динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

С помощью хроматографии возможны: разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты, очистка веществ от примесей, концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

2. Классификация хроматографических методов

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- 3) способы проведения хроматографического анализа;
- 4) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 5) цель хроматографирования.

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

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). 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 взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

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). В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом

(насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают *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). Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т.п.

Классификация **по способам проведения анализа** подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный .

Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой (рис.1.1).

Фронтальный метод не нашел широкого применения в анализе, т.к. не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предпри-

ятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т.д.

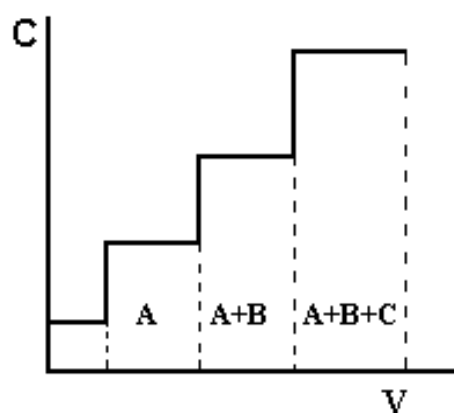


Рис.1.1. Выходная кривая фронтального анализа

A, B, C – разделяемые вещества

Проявительный (элюентный) метод выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов (рис.1.2).

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде, и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

Вытеснительный метод отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку

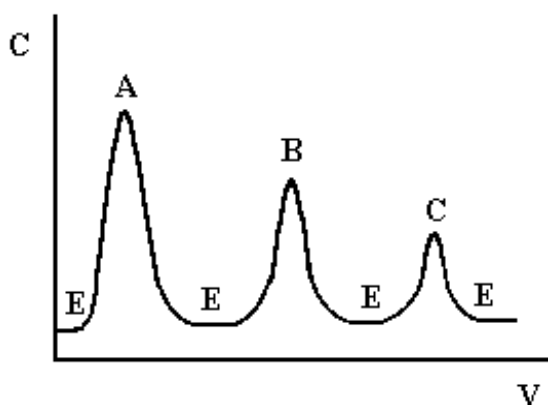


Рис. 1.2. Выходная кривая проявительного анализа

A, B, C – разделяемые вещества, E – растворитель (элюент)

промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество *C*, которое в свою очередь вытесняет вещество *B* и т.д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются в отличие от проявительного анализа.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования??
5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ?

6. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
7. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели ?
8. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газожидкостной хроматографии; б) распределительной жидкостной хроматографии; в) осадочной хроматографии; г) тонкослойной хроматографии; д) ионообменной хроматографии; е) эксклюзионной хроматографии?
9. Как влияет температура на хроматографический процесс?

3. Ионообменная хроматография

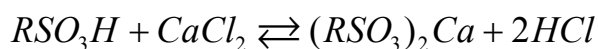
В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Иониты могут быть органические и неорганические, природные и синтетические. По знаку обменивающихся ионов различают катиониты (для обмена катионов) и аниониты (для обмена анионов).

К природным ионитам относятся алюмосиликаты, некоторые сорта каменных углей, мягкие и твердые угли даже без предварительной обработки.

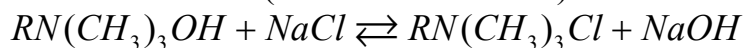
В аналитической практике широко используют синтетические иониты. Ионообменники получают реакциями поликонденсации либо полимеризации, линейные цепи полимеров разветвлены и связаны друг с другом «мостиками», например, молекулами дивинилбензола; в состав ионитов входят различные функциональные (ионогенные) группы, которые и определяют наиболее характерные свойства ионитов. Иониты нерастворимы в воде, кислотах, щелочах и во многих органических растворителях, но способны набухать в воде за счет гидрофильных ионогенных групп.

Органические катиониты содержат кислотные функциональные группы: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}^-$. Органические аниониты содержат группы основного характера: $-\text{NH}_2^+$, $=\text{NH}^+$, $\equiv\text{N}^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Катиониты представляют собой полиэлектролиты, диссоциирующие с образованием высокомолекулярного аниона (например, RSO_3^-) и подвижного катиона (например, H^+ -иона), легко обменивающегося на другие катионы. Аниониты диссоциируют на высокомолекулярный катион (например, RNH^+) и подвижный анион (например, OH^-), способный обмениваться на другие анионы (R – высокомолекулярный углеводородный радикал ионообменной смолы).

Реакции ионного обмена можно представить схематично следующим образом:



(катионный обмен)



(анионный обмен)

Реакции ионного обмена обратимы и в первом приближении подчиняются закону действующих масс.

Важной характеристикой ионита является его обменная емкость.

3.1. Обменная емкость ионитов

Обменная емкость (ОЕ) – количественная мера способности ионита поглощать противоионы. Численно обменную емкость выражают количеством поглощенных миллимоль эквивалентов ионов на 1г сухой смолы в H^+ -форме для катионита и Cl^- -форме для анионита.

Определение емкости можно отнести и к единице объема набухшего слоя ионита. Обменная емкость, полученная в статических условиях, когда навеску ионита помещают в раствор насыщающего иона определенной концентрации и выдерживают при встряхивании до полного насыщения ионита, называется статической (СОЕ). Величина ее отличается от величины обменной емкости, полученной в динамических условиях при пропускании насыщающего раствора через колонку с ионитом.

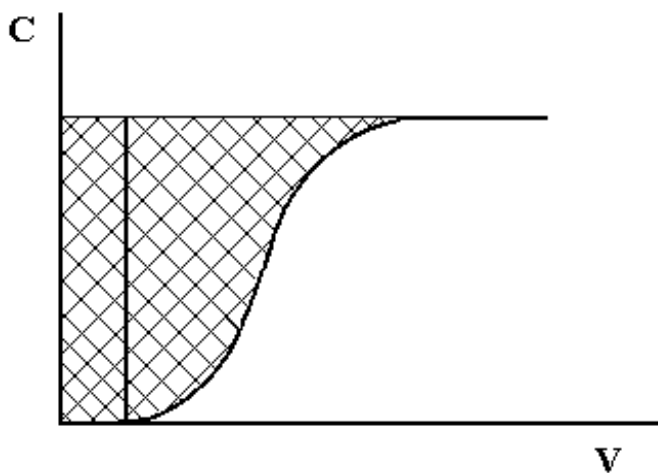


Рис.1.3. Выходная хроматографическая кривая

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ио-

нита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие можно пояснить графически на рисунке 1.3.

ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обмениваемого иона. ПДОЕ выражается площадью над выходной хроматографической кривой.

ДОЕ всегда меньше, чем полная динамическая обменная емкость, и зависит от ряда факторов: от типа ионита, состава раствора, размера зерен ионита и скорости протекания раствора.

3.2. Классификация ионитов

От вида функциональных групп, входящих в состав ионита, зависит, насколько сильно выражены кислотные или основные его свойства. В зависимости от этого различают четыре группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп сульфогруппу $-\text{SO}_3^-$ и фосфорную группу $-\text{PO}_3^-$. Они используются в кислых, нейтральных и щелочных средах. Это сульфокислотные катиониты полистирольного типа марок КУ-2, КУ-23, СДВ, СБС. К фосфорнокислым относятся катиониты марок КФ-2, КФ-11. Катиониты полистирольного типа выпускаются в виде сферических гранул и имеют либо янтарную, либо светло-желтую окраску.

Катиониты фенольного типа, например, КУ-1, окрашены в черный цвет, их частицы имеют неправильную форму. Такие катиониты бифункциональны, т.е. наряду с группой $-\text{SO}_3^-$ имеют в своем составе группу $-\text{OH}^-$. Преимущество полистирольных катионитов – их монофункциональность, высокая обменная емкость, высокая термическая устойчивость.

2. Слабокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп карбоксильные группы $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}^-$. Это катиониты марок КБ-1, КБ-4, КФУ-1. Катиониты с карбоксильными группами окрашены в белый или светло-зеленый цвет. Важным свойством подобных катионитов является их высокое сродство к иону водорода. Даже небольшого количества разбавленной соляной кислоты достаточно для полной регенерации катионита. Слабокислотные катиониты работают в щелочных и нейтральных средах.

3. Сильноосновные (высокоосновные) аниониты имеют в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые группы. Это аниониты марок АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20. Они могут применяться для хроматографирования в кислых, щелочных и нейтральных средах. Сильноосновные аниониты имеют желтую или светло-желтую окраску. Они часто используются для разделения большинства ионов металлов. Ион щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, никеля, меди и др. не сорбируются анионитами при любой концентрации соляной кислоты. Остальные ионы металлов в пределах концентрации HCl от 0,1 до 12 моль/л сорбируются анионитами в различной степени, т.к. образуют анионные хлоркомплексы, имеющие сильно отличающиеся константы нестойкости.

4. Слабоосновные (низкоосновные) аниониты в качестве функциональных групп имеют аминогруппы разной степени замещения:

– NH_2^+ , NH^+ , $\equiv \text{N}^+$. Это аниониты марок АН-2Ф, АН-1, АН-23 и др. Они работают в кислых и нейтральных средах. Анионит ЭДЭ-10П содержит несколько активных аминогрупп вторичного, третичного и четвертичного аммониевых оснований. Поэтому он обладает и слабоосновными, и в некоторой степени сильноосновными свойствами.

3.3. Практическое применение ионообменной хроматографии

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Простейшая методика разделения заключается в поглощении смеси компонентов и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем. Иониты используют также в водоподготовке (умягчение воды, опреснение морской воды); в гидрометаллургии и гальванотехнике (селективное извлечение ценных металлов из производственных растворов и сточных вод; в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т.д.); в медицине и фармацевтической промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

Рассмотренные области применения ионообменных смол не исчерпывают всего многообразия, однако они показывают широкие возможности, которые открывают использование ионитов в аналитической химии и технологии.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность метода ионообменной хроматографии?
2. Как подготовить ионообменную смолу к работе?

3. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол? Какие типы катионитов и анионитов Вам известны?
4. Что такое «обменная емкость» ионита, в каких единицах измеряется?
5. Как определяют: а) статическую обменную емкость ионита; б) динамическую обменную емкость ионита?
6. Зависит ли селективность ионообменника от его емкости?
7. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников? Напишите уравнения реакций.
8. Каковы области применения, достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

4. Плоскостная хроматография

К плоскостным видам хроматографии относят бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ). Эти два вида жидкостной хроматографии просты по технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием хроматографических систем жидкость–твердый сорбент и жидкость–жидкость–твердый сорбент, поэтому выделяют адсорбционную, распределительную, обращенно-фазовую и ионообменную плоскостную хроматографию. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

4.1. Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии был разработан Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер еще в 1938 г. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза (силикагель, оксид алюминия, порошок целлюлозы) тонким слоем наносится на стеклянную, пластмассовую или металлическую пластинку. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов – водные буферные растворы, создающие постоянное значение рН. В ТСХ чаще используют *восходящий* способ получения хроматограммы. Раствор образца наносят микропипеткой на небольшом расстоянии от края пластинки на стартовую линию, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капилляр-

ных сил растворитель поднимается вверх по пластинке и с разной скоростью переносит за собой компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Чтобы растворитель не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна). Хроматографирование продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта около 10 см до так называемой линии фронта. После этого пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе и определяют положение пятен.

В *нисходящей* хроматографии растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил. *Горизонтальная* хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В *круговой* хроматографии в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

Схема разделения смеси веществ методом тонкослойной хроматографии приведена на рис.1.4. Пятна характеризуют положение компонентов А, В, С на пластинке в конце опыта.

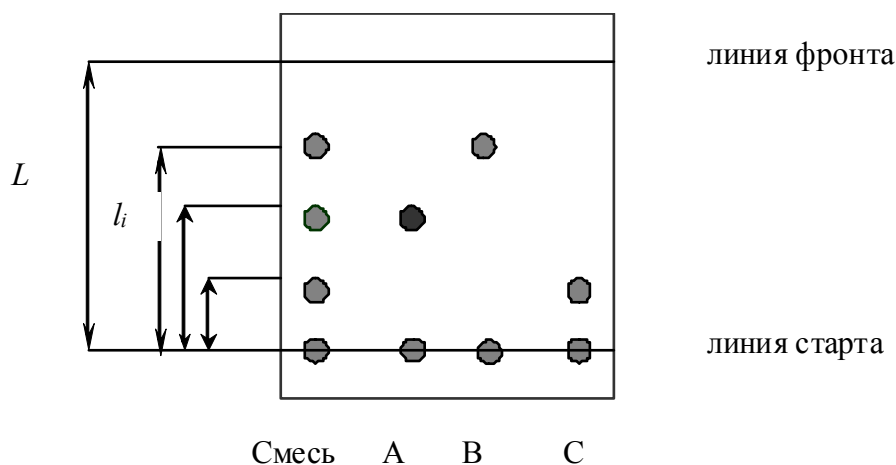


Рис.1.4. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис.1.4.):

$$R_f = \frac{l_i}{L} \quad (1.1),$$

где l_i – расстояние от стартовой линии до центра пятна, L – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии до границы фронта растворителя.

R_f характеризует положение пятна на хроматограмме. Это константа для данного вещества на данном сорбенте в данной системе растворителей. На величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество и природа растворителя, техника эксперимента (способ нанесения пробы, способ детектирования) и другие факторы. На практике часто пользуются относительной величиной

$$R_{f,отн} = \frac{R_{f,i}}{R_{f,см}} \quad (1.2)$$

Где $R_{f,см}$ также рассчитывают по уравнению (1.1).

Разделение двух веществ с $R_{f,1}$ и $R_{f,2}$ практически возможно, если $R_{f,1} > R_{f,2}$ и $\Delta R_f \geq 0,1$. Эффективность выбранного варианта ТСХ (адсорбционного, распределительного, ионообменного) и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения (селективности) двух веществ с разными коэффициентами распределения:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\left(\frac{1}{R_{f,2}} - 1 \right)}{\left(\frac{1}{R_{f,1}} - 1 \right)} \quad (1.3)$$

Качественный анализ. Проще всего идентификация вещества может быть сделана, если пятно определяемого вещества имеет характерную окраску. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами, как правило, групповыми. По характерной окраске образующихся цветных зон судят о составе анализируемой пробы. При обработке пластинки, например, парами иода четко проявляются отдельные соединения; при опрыскивании пластинки тиоцианатом кобальта амины образуют голубые пятна на розово-белом фоне. В физических методах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием УФ-излучения.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта; более надежно использовать значения $R_{f,отн}$.

Самым надежным способом является метод свидетелей (стандартных веществ). Стандартное вещество в том же растворителе наносится

на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях (рис.1.4).

Таблица 1.1

Подвижные фазы, проявители, величины R_f некоторых катионов при разделении на микрокристаллической целлюлозе методом ТСХ

Катион	Подвижная фаза, %	Проявитель	R_f
Hg(I)	н-бутанол–вода (85:15); рН 3,0 (CH ₃ COOH)	Водный раствор K ₂ CrO ₄	0,13
Ag(I)			0,11
Pb(II)			0,05
Zn(II)	Этанол–5 М HCl(90:10)	Дитизон	0,93
Fe(III)		Самоидентификация	0,80
Co(II)		1-Нитрозо-2-нафтол	0,33
Ni(II)		Диметилглиоксим	0,33
Ca(II)	Изопропанол–вода– 1 М HCl (40:20:20)	Ализарин	0,73
Sr(II)		Родизонат калия	0,66
Ba(II)		Родизонат калия	0,55

По окончании хроматографирования и проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ. Совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ.

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, в этом случае каким-либо способом измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества. Применяется также прямое спектрофотометрирование пластинки по спектрам отражения и по спектрам поглощения (фотоденситометрия), для количественных расчетов предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна. Наиболее точным считается метод, когда анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами.

Метод ТСХ прост по методике выполнения и аппаратуре, экспрессен и не требует для анализа больших количеств вещества. Метод широко используется для идентификации компонентов лекарств, биохимических препаратов, неорганических веществ.

4.2. Бумажная хроматография

Вместо пластинок с нанесенным тонким слоем сорбента можно использовать специальную хроматографическую бумагу в виде листов или полосок. Хроматографическая бумага должна быть химически чистой,

нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижной фазе и быть однородной по плотности; имеют значение структура молекул целлюлозы в бумаге, ориентация волокон и другие свойства, влияющие на скорость движения подвижной фазы. Основные операции в бумажной хроматографии проводятся примерно так же, как и в тонкослойной.

Для разделения водорастворимых веществ, например, неорганических ионов, в качестве подвижной фазы обычно берут органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду (бумагу заранее смачивают водой). Для разделения компонентов, хорошо растворимых в органических растворителях, гидрофильную бумагу превращают в гидрофобную, пропитывая ее растворами органических веществ (парафина, растительного масла и др.), а в качестве подвижной фазы используют воду, водный раствор какой-либо кислоты или щелочи, буферный раствор.

Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Индивидуальные растворители используются достаточно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и др.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: *одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую*. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование проводят дважды: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов смеси. Специфическим приемом является сочетание БХ и электрофореза. Для этого к влажному листу хроматографической бумаги прикладывают постоянное электрическое напряжение. Дополнительное воздействие электрического поля приводит к более четкому разделению, особенно для ионов с разными зарядами. Электрофорез можно проводить одновременно с хроматографированием, а также до или после хроматографирования.

Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии так же, как и в ТСХ, может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по численному значению R_f каждого компонента. Количественные определения в БХ выполняются по хроматографическим характеристикам (по площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски) или по-

сле вымывания подходящим физико-химическим методом. Отметим, что метод бумажной хроматографии, предложенный в 1941 г. Мартином и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы преимущества двумерной хроматографии перед одномерной бумажной или ТСХ?
2. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
3. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
4. Как определяют R_f в методе БХ и ТСХ? От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
5. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ или ТСХ?
6. Как выполняется качественный анализ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?
7. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в бумажной хроматографии?
8. Почему в методе ТСХ необходимо герметически закрывать камеру с растворителем и пластинкой во время подъема фронта растворителя?
9. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
10. Каковы области применения, достоинства и недостатки тонкослойной хроматографии?

5. Газовая хроматография

Газовая хроматография – это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газа-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на **газоадсорбционную**, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и **газожидкостную**, когда неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Этим методом можно проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ чаще используют как метод анализа органических соединений, хотя этим методом можно определять почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений.

5.1. Газотвердофазная хроматография

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/г), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами: необходимой селективностью, отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси, достаточной механической прочностью.

Основными адсорбентами, применяемыми в газо-адсорбционной хроматографии, являются активированные угли, силикагели, оксид алюминия. Неоднородность поверхности активных адсорбентов не дает возможности определять сильно адсорбирующиеся полярные молекулы,

однако, в последнее время промышленностью выпускаются адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, такие, как пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), позволяющие проводить анализ смесей сильнополярных веществ.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы, сорбенты, называемые порапакками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами – удобный и быстрый способ определения воды в неорганических и органических материалах.

5.2. Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз. В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5-30% от массы твердого носителя.

К жидкой фазе предъявляется ряд жестких требований:

1) способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро); 2) инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю; 3) малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки); 4) термическая устойчивость; 5) достаточно высокая селективность, т.е. способность разделять смесь компонентов; 6) небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии); 7) способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

Природа жидкой фазы является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки. В качестве жидких фаз применяются неполярные парафины (например, сквалан, вазелиновое масло, апиезоны), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидроксилламины и др.)

Каждая жидкая фаза имеет температурные пределы применения. Нижний температурный предел – минимальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы. Обычно выбирают мини-

мальную рабочую температуру колонки выше точки застывания жидкой фазы на 10-15°С. Верхний температурный предел – максимальная допустимая рабочая температура (МДРТ) жидкой фазы, выше которой она начинает разрушаться, при этом образуются летучие соединения, уносимые из колонки. Практика использования жидких фаз для анализа показывает, что необходимо работать с ними при температурах на 20-30°С ниже МДРТ жидкой фазы.

Наибольшим температурным диапазоном использования в газожидкостной хроматографии обладают кремнийорганические полимеры, например, метилсиликоны – жидкости при комнатной температуре, а МДРТ их достигает 300-350°С. Наиболее термостабильными жидкими фазами являются карборан-силоксановые полимеры, в которые входят атомы бора, кремния и углерода. МДРТ этих соединений достигает 400°С.

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке – удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки. В связи с этим твердый носитель должен иметь значительную удельную поверхность (0,5-10 м²/г), причем она должна быть макропористой во избежание адсорбции компонентов пробы. Кроме того, твердый носитель должен обладать следующими качествами: отсутствием каталитической активности, достаточной механической прочностью, стабильностью при повышенных температурах, однородностью пор по размерам, максимальной однородностью размера зерен. Однако до настоящего времени не создано универсального носителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям.

В качестве твердых носителей в газожидкостной хроматографии используются диатомиты (кизельгур, инфузорная земля), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели), полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т.д. Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

Для проведения газо-хроматографических анализов применяются специальные приборы – газовые хроматографы.

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. Это хроматографы марок ХЛ-3, ЛХМ-8МД, ЛХМ-80, модели лабораторных хроматографов, объединенных общим названием «Цвет-100». В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет-500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Милихром АО2».

Кроме аналитических имеются **промышленные хроматографы** двух типов: автоматические – для контроля производственных процессов (ХТП-63, ХПА-4, ХП-499) и препаративные – для получения чистых веществ (Эталон-1).

Промышленные газовые хроматографы отличаются от лабораторных устройством для автоматического ввода пробы, а также наличием устройства-преобразователя выходного сигнала прибора в форму, удобную для представления оператору. Промышленные хроматографы выполняются в виде двух самостоятельных блоков, один из которых устанавливается в производственном помещении вблизи точки отбора пробы. Второй блок может быть размещен на большом расстоянии от первого на пульте контрольно-измерительных приборов.

Промышленные хроматографы применяются для контроля процессов выделения и очистки (например, в производстве легких бензинов, синтетического каучука, этилового спирта), для контроля реакционных процессов, таких как полимеризация, пиролиз, синтез разнообразных продуктов (например, синтез формалина, аммиака, окиси этилена), для контроля токсических веществ в воздухе промышленных предприятий и т.д.

В настоящее время промышленные газовые хроматографы получили всеобщее признание как основное техническое средство контроля и регулирования технологических процессов химических и нефтехимических предприятий.

5.3.1. Основные узлы газового хроматографа

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис.1.5):

1. Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).
2. Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.
3. Устройство для ввода пробы и для ее испарения – дозатор-испаритель.

4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.

5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.

6. Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.

7. Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; цифropечатающее устройство, дисплей.

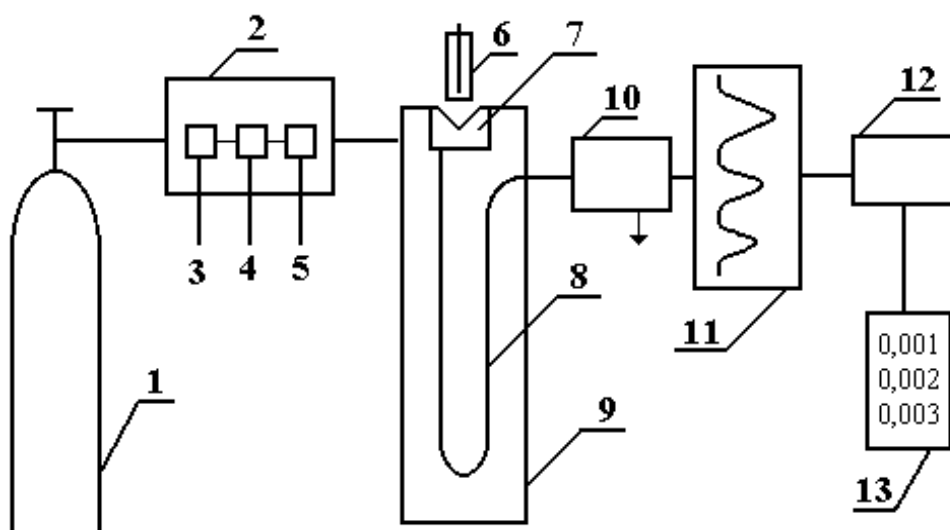


Рис. 1.5. Блок-схема газового хроматографа

1 – баллон со сжатым газом; 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – самописец; 12 – интегратор; 13 – цифropечатающее устройство

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. В каждом хроматографе дозатор-испаритель устанавливается непосредственно у входа в хроматографическую колонку. Он представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом хроматографической колонки и снабженную самоуплотняющейся термостойкой резиновой мембраной.

В дозаторе следует поддерживать такую температуру, при которой происходило бы полное и быстрое испарение жидкого образца. Жидкую

пробу дозируют микрошприцем, выпуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. В зависимости от концентрации и числа разделяемых компонентов объем вводимого газообразного образца колеблется от 1 до 10 мл, а объем жидкого образца – от 0,1 до 10 мкл.

Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция.

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W - образные колонки длиной от 2 м и менее до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок обычно от 3 до 6 мм. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются. Обычно термостатирование производится при температурах, значительно превышающих комнатные, однако в некоторых случаях создаются температуры ниже 0 °С при разделении низкокипящих газов.

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Последний непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

5.3.2. Детекторы

Одним из наиболее распространенных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при постоянных условиях, зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно велика. Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надежность в работе. Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется для определения микропримесей.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный, позволяющий обнаружи-

вать до 10^{-12} г. В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Недостатком данного детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ, а к неорганическим, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т.д., чувствительность детектора резко падает.

Таблица 1.2

Сравнительные характеристики хроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5
Пламенно-ионизационный	10^{-12} г/с	10^7
Электронного захвата	10^{-14} г/мл	10^4
Термоионный	10^{-15} г/с	10^3
ИК-спектрометр	>1 мкг	10^3
Масс-спектрометр	$10^{-14} - 10^{-12}$ г	10^4

Очень высокой чувствительностью обладает аргонный детектор, ионизация в котором происходит при столкновении молекул определяемого вещества с метастабильными атомами аргона, образующимися под действием радиоактивного β -излучения.

В термоионном детекторе в пламя горелки вводят соли щелочных металлов. При попадании в такое пламя соединений фосфора появляется ионный ток, пропорциональный содержанию атомов фосфора. Это селективный фосфорный детектор высокой чувствительности.

Известны другие типы детекторов: термохимические, пламенно-фотометрические, микрокулонометрические, ультразвуковые и т.д.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль подвижной фазы в газовой хроматографии?
2. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в газовой хроматографии?
3. Какое практическое значение имеет газовая хроматография?
4. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
5. Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Какие устройства используют в качестве дозаторов?

6. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газожидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы? В качестве твердого носителя?
7. В каком хроматографическом методе основной фактор, определяющий удерживание компонента – растворение в неподвижной фазе?
8. Назовите три способа детектирования в газовой хроматографии.
9. Какова роль основных узлов в газовом хроматографе?

5.4. Характеристики удерживания

Если поток газа-носителя, содержащий десорбированное вещество, проходит через чувствительный элемент прибора, фиксирующего мгновенное изменение концентрации вещества в газе (детектор), то на записывающем устройстве этого прибора получается кривая, называемая хроматографическим пиком или кривой элюирования.

На рисунке 1.6. изображена типичная кривая элюирования. По оси абсцисс отложен объем элюата (можно отложить время хроматографирования). Ее параметры, называемые *характеристиками удерживания*, могут служить средством идентификации компонентов разделяемой смеси.

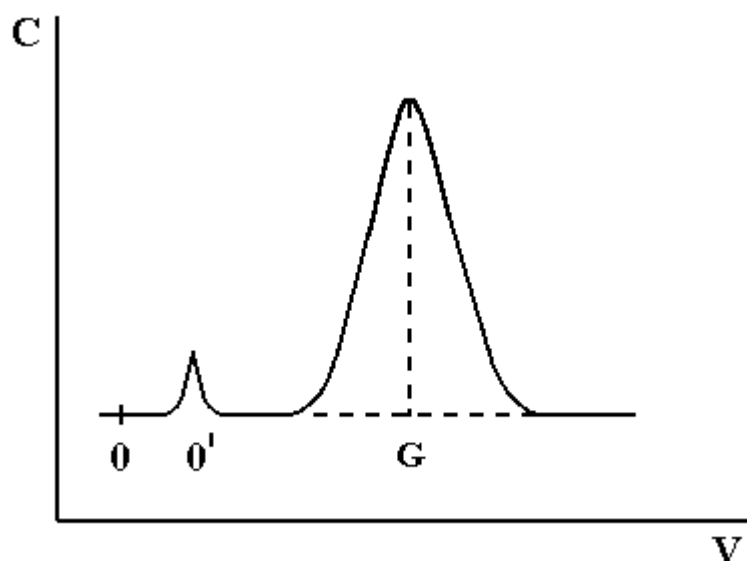


Рис.1.6. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют *временем удерживания* (элюирования) t_R . (отрезок OG на графике). Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной и непод-

вижной фазах. Первое фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента (отрезок OO' на графике). Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента, скорости потока газа-носителя, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности следует ввести исправленное время удерживания t_R'

$$t_R' = t_R - t_0 \quad (1.4)$$

Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является *удерживаемый объем* V_R – это объем газа-носителя, который должен быть пропущен от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме.

$$V_R = F \cdot t_R \quad (1.5),$$

где F – объемная скорость потока, мл/с.

Объем для вымывания несорбируемого компонента V_0 включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом

Приведенный удерживаемый объем V_R' равен:

$$V_R' = V_R - V_0 \quad (1.6)$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения характеристик удерживания строго воспроизводимы могут быть использованы для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

Рассмотренные характеристики удерживания называются абсолютными. Кроме того, в хроматографии часто используют относительные характеристики удерживания.

При расчете относительного времени удерживания приведенное время удерживания какого-либо вещества относят к приведенному времени удерживания стандартного вещества:

$$t_{отн} = \frac{t_R'}{t_{см}'} \quad (1.7)$$

В качестве относительных параметров удерживания широко используют индексы Ковача. В отличие от относительных объемов индекс удерживания при выборе стандарта связан не с произвольно выбранным веществом, а с веществами, к которым предъявляют определенные требования. Во-первых, стандарт может представлять собой лишь нормальный алкан. Во-вторых, за стандарт берутся два соседних алкана,

один из которых элюируется до, а другой после анализируемого соединения.

Индекс удерживания I какого-либо компонента рассчитывается по формуле:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R,i} - \lg t'_{R,z}}{\lg t'_{R,z+1} - \lg t'_{R,z}} + 100z \quad (1.8),$$

где $t'_{R,i}$ – приведенное время удерживания анализируемого i -го компонента; $t'_{R,z}$ и $t'_{R,z+1}$ – приведенные времена удерживания n -алканов, z – число углеродных атомов.

5. 5. Теоретические представления в газовой

хроматографии

В процессе хроматографического разделения часто происходит размывание пиков. Это явление обусловлено процессами, протекающими в колонке, например, медленностью сорбции и десорбции и др. Это приводит к тому, что разделение компонентов может вообще не произойти при значительной разнице в коэффициентах распределения.

Для объяснения специфического для хроматографии процесса размывания обычно используют теорию эквивалентных теоретических тарелок Мартина и Синджа и диффузионно-массообменную (кинетическую) теорию Ван-Деемтера.

5.5.1. Теория эквивалентных теоретических тарелок

По аналогии с теорией дистилляционных колонн хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней-тарелок, через которые периодически проходят порции газа. Каждая тарелка содержит подвижную (газовую) и неподвижную (жидкую или твердую) фазы. Предполагается, что за время нахождения порции газа на тарелке успевает установиться равновесие между подвижной и неподвижной фазами для всех компонентов. Таким образом, хроматографический процесс – многоступенчатый и состоит из большого числа актов сорбции и десорбции (в газо-адсорбционной хроматографии) или растворения и испарения (в газо-жидкостной хроматографии), а сама колонка рассматривается как система, состоящая из совокупности многих ступеней-тарелок.

Длина участка колонки, на которой достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах,

называется условно **высотой, эквивалентной теоретической тарелке** (ВЭТТ). Существует простая зависимость:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.9),$$

где L – длина хроматографической колонки, см; N – число теоретических тарелок; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см.

Для вычисления числа теоретических тарелок (ч.т.т.) измеряют ширину хроматографического пика на половине высоты, $w_{1/2}$. Тогда

$$N = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{V'_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (1.10),$$

где $w_{1/2}$ – ширина полупика, выраженная в единицах времени (мин) или объема, мл.

Количественной мерой размывания хроматографических полос, т.е. **эффективности колонки** является ВЭТТ. С увеличением числа т.т. эффективность хроматографической колонки возрастает.

В теории теоретических тарелок реальный хроматографический процесс заменен идеальным, по которому хроматографическая полоса размывается вследствие равновесных процессов между подвижной и неподвижной фазами. Такое рассмотрение размывания хроматографической полосы не вскрывает сущности процесса и не дает информации о том, как подобрать такие условия, которые позволили бы уменьшить величину H и тем самым повысить эффективность хроматографической колонки.

5.5.2. Кинетическая теория

В теории скоростей не делается допущений о наличии равновесных условий в колонке. Эта теория рассматривает динамику процесса распределения вещества между двумя фазами. Согласно упрощенному уравнению Ван-Деемтера, величина H зависит от ряда параметров хроматографической колонки:

$$H = A + \frac{B}{F} + CF \quad (1.11),$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см; F – линейная скорость прохождения газа-носителя через колонку, см/с; A , B , C – константы.

Согласно этому уравнению, размывание хроматографической полосы, а следовательно, и снижение эффективности разделения связаны с тремя основными факторами:

1. Вихревая диффузия (слагаемое A). Хроматографическая колонка заполняется твердым зерненным сорбентом, поэтому газ-носитель пе-

ремещается по колонке через множество взаимосвязанных каналов. Одни молекулы могут продвигаться более короткими путями, другие – более длинными. Время пребывания последних молекул в колонке соответственно возрастает, что приводит к размыванию хроматографического пика. Вихревая диффузия уменьшается, если частицы твердого сорбента имеют одинаковые размеры и правильную форму и колонка плотно упакована.

2. Молекулярная диффузия. Слагаемое B/F характеризует размывание пиков, вызываемое диффузией анализируемого вещества в газе-носителе. (Диффузия в жидкой фазе ничтожно мала.) При бесконечно малой скорости газа-носителя вещество перемещается вниз по колонке под действием собственной молекулярной диффузии. Величина B/F , а следовательно, и H в этом случае бесконечно большие.

3. Сопротивление массопередаче (член CF). Эта величина характеризует скорость распределения вещества между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой. Чем меньше толщина слоя жидкости на твердом носителе и чем меньше вязкость этой жидкости, тем быстрее устанавливается равновесие.

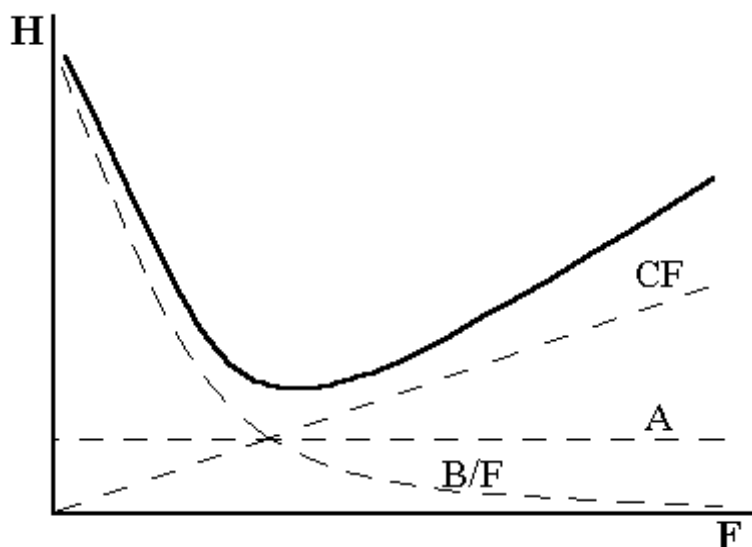


Рис.1.7. Графическое изображение уравнения Ван-Деемтера

Влияние каждого слагаемого уравнения (1.11) на величину H в зависимости от линейной скорости подвижной фазы показано на рисунке 1.7.

При выборе колонки необходимо решать, уменьшить ли величину H или уменьшить время разделения, повышая скорость потока газа-носителя, но сохраняя приемлемо малое значение H . Член A не зависит от скорости газа-носителя и он весьма низкий в хорошо заполненной

колонке. Член V/F с ростом скорости газа-носителя уменьшается, а CF , наоборот, увеличивается. Поэтому стараются подобрать такую скорость F , при которой V и C компенсировали бы друг друга, а величина H была минимальной.

5.5.3. Оценка эффективности, селективности и разделительной способности хроматографических колонок

Одна из основных задач газовой хроматографии состоит в том, чтобы получить хорошее разделение.

Для оценки хроматографического разделения компонентов пользуются тремя группами критериев.

Первая группа критериев зависит от природы сорбента и сорбата, от температуры колонки и характеризует качество разделения в зависимости от различия адсорбируемости или растворимости разделяемых веществ. К критериям этой группы относятся степень разделения α_{21} , и критерий селективности жидкой фазы K_C .

$$\alpha_{21} = \frac{V_{R,2} - V_0}{V_{R,1} - V_0} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} = \frac{l_{R,2} - l_0}{l_{R,1} - l_0} \quad (1.12)$$

Если $\alpha_{21} = 1$, то вещества не разделяются.

Критерий селективности определяется соотношением:

$$K_C = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{V_{R,1} + V_{R,1}} = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,1} + t_{R,1}} = \frac{l_{R,2} - l_{R,1}}{l_{R,1} + l_{R,1}} \quad (1.13)$$

Для неразделяющихся веществ $K_C = 0$ и стремится к 1 при полном разделении компонентов. Селективность жидкой фазы зависит от размеров колонки, природы газа-носителя, от количества введенной в колонку пробы.

Вторая группа критериев обусловлена кинетическими и диффузионными факторами, которые вызывают размывание хроматографических полос. К этим факторам относятся: размеры колонки, природа газа-носителя, скорость потока газа-носителя, температура колонки, количество вводимой в колонку пробы и т.д. Совокупность параметров хроматографического опыта, входящих во вторую группу, от которых так же, как и от селективности, зависит качество разделения, можно назвать общим термином - эффективность.

Эффективность хроматографической колонки выражается числом теоретических тарелок или высотой, эквивалентной теоретической та-

релке. Число теоретических тарелок зависит от длины колонки и свойств сорбента. ВЭТТ зависит только от типа сорбента и характера его упаковки в колонке.

Третья группа критериев учитывает как различие в адсорбируемости или растворимости, так и размывание хроматографических полос. Это так называемые обобщенные критерии. Предложен критерий разделения K , который связан как с селективностью жидкой фазы, характеризующей избирательность, так и с числом теоретических тарелок, характеризующим ее эффективность:

$$K = 0,212 \cdot K_C \sqrt{N} \quad (1.14)$$

При $K = 0,4$ достигается достаточно полное разделение. Если требуется лучшее разделение, то при той же скорости потока газа-носителя нужно применить более селективный сорбент.

Вопросы для самоконтроля

1. Что является наиболее важной причиной размывания хроматографического пика?
2. Какая из теорий хроматографии дает основу для оптимизации хроматографического процесса?
3. Нарисуйте зависимость ВЭТТ от скорости потока подвижной фазы в газовой хроматографии?
4. В чем состоит метод теоретических тарелок в хроматографии?
5. Какие основные величины входят в уравнение Ван-Деемтера?
6. Почему в хроматографическую колонку вводят обычно малые количества определяемых соединений?
7. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки? Как ее повысить?
8. Какие числовые значения может принимать величина H ? Какое теоретически минимальное значение?
9. Как влияет скорость потока на эффективность хроматографической колонки?
10. Какие хроматографические условия надо менять, чтобы уменьшить вклад в величину H в уравнении Ван-Деемтера?

5.6. Качественный анализ

Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определенных условиях проведения опыта служат удерживаемый объем и время удерживания. Качественный анализ основан на измерении и сопоставлении этих величин. Существует несколько методов идентификации на основе характеристик удерживания.

1. Применение индивидуальных эталонных веществ. Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации.

Другой вариант заключается в том, что в исследуемую смесь вводят эталонный компонент, наличие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика (без его расширения) по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона, может свидетельствовать о присутствии искомого соединения в анализируемой смеси.

Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками. Во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, полученные при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются по крайней мере два вещества, удерживаемые объемы которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки. Такими веществами вполне могут быть любой компонент смеси и эталон, нетождественные между собой.

2. Использование табличных данных о характеристиках удерживания. В настоящее время опубликовано много таблиц со значениями относительных удерживаемых объемов для самых различных веществ. Эти таблицы можно использовать при отсутствии необходимых эталонных соединений. Анализируемую смесь разделяют на колонке при условиях, указанных в соответствующей таблице, причем предварительно в смесь вводят небольшое количество веществ, служащих стандартами. На основе полученной хроматограммы рассчитывают относительные удерживаемые объемы, индексы удерживания или другие характеристики. Полученные значения сравнивают с табличными данными.

3. Использование графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и другими физико-химическими свойствами веществ. Известно, что логарифм удерживаемого объема, $\lg V_R$, в пределах гомологического ряда веществ может коррелировать с такими свойствами, как число углеродных атомов в молекуле (z), температура кипения (T) и т. д.

$$\lg V_R = a + bz \quad (1.15)$$

$$\lg V_R = a + bT \quad (1.16)$$

Соответствующие графики широко используют для идентификации компонентов анализируемых смесей. Если заранее известно, к какому гомологическому ряду принадлежит анализируемый компонент, то определенная по графику температура кипения (или число атомов углерода) достаточна для индивидуальной идентификации.

4. Нехроматографические методы идентификации. Эффективным оказалось сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования, например, с ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией. По каталогу спектров или по эталонным веществам идентифицируют анализируемые вещества.

Возможно использование также методов ядерного магнитного резонанса, пламенной фотометрии и других, включая и химические методы (например, с применением химических реакций до и после хроматографической колонки).

5.7. Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика (S). Для измерения площадей пиков существует несколько приемов. Упрощенный метод состоит в умножении высоты пика (h) на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты ($w_{1/2}$). Этот метод очень распространен и достаточно точен. Его применение возможно при условии получения симметричных пиков и при полном разделении веществ.

Основными методами количественного анализа являются следующие: метод абсолютной градуировки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки и нормировки с поправочными коэффициентами.

В методе **абсолютной градуировки** (внешнего стандарта) экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

Этот простой и точный метод является основным методом определения микропримесей. Кроме того, метод не требует разделения всех компонентов смеси, а ограничивается лишь теми, определение которых необходимо в данном конкретном случае.

Метод **внутреннего стандарта** основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В каче-

стве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Это вещество должно отсутствовать в исследуемой смеси и давать на хроматограмме пик, отдельный от других компонентов. После хроматографирования измеряют площади пиков анализируемого компонента (S_i) и стандартного вещества (S_{CT}). Массовую долю компонента (W_i , %) рассчитывают по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{cm}} \cdot r \cdot 100\% \quad (1.17),$$

где r – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы.

Достоинством метода внутреннего стандарта является хорошая воспроизводимость, высокая точность, отсутствие влияния на измеряемые величины небольших колебаний условий опыта.

К недостаткам относятся требование точной дозировки стандарта и хорошего отделения пика стандарта от пиков анализируемых веществ. Пользование калибровкой возможно только для той области концентраций, в которой сохраняется линейная зависимость между показаниями детектора и концентрацией определяемого вещества.

Метод **простой нормировки** чаще всего используют на практике. Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси; сумму площадей всех пиков принимают за 100 %. Тогда отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси.

Этот метод основан на том предположении, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика, независимо от их строения. Это приближенно выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа-носителя применяется газ с высокой теплопроводностью (водород или гелий).

Если чувствительность детектора различна по отношению к разделяемым компонентам смеси, то используют метод **нормировки с поправочными коэффициентами**. В этом случае расчет ведут по формуле (1.18), где k_i – поправочный коэффициент i -го компонента ($\text{мг}/\text{см}^2$):

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{\sum_{i=1}^n k_i S_i} \cdot 100 \quad (1.18)$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$k_i = \frac{S_{cm}}{S_i} \cdot \frac{c_i}{c_{cm}} \cdot k_{cm} \quad (1.19)$$

где C – концентрации определяемого и стандартных веществ. Метод нормировки требует полного разделения и идентификации всех компонентов смеси; необходимости в знании калибровочных коэффициентов для всех без исключения компонентов смеси. Ошибки в определении параметра пика или калибровочного коэффициента какого-либо одного компонента приводят к неверным результатам всего анализа. Поэтому метод нормировки применяется главным образом для рутинных анализов малокомпонентных смесей и для приближенных результатов.

5.8. Практическое применение газовой хроматографии

Газовая хроматография – один из наиболее перспективных физико-химических методов анализа. В настоящее время вряд ли существует научно-исследовательская или производственная лаборатория, занимающаяся анализом органических веществ, в которой отсутствовала бы хроматографическая аппаратура.

Методом газовой хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, металлоорганические соединения и т. д. Газовая хроматография используется в биологии, медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности.

Выпускаемая аппаратура позволяет анализировать не только вещества, представляющие собой в нормальных условиях газы, но и высококипящие соединения, фармацевтические препараты, различные пестициды и т. д.

Газовая хроматография применяется также для автоматизации производственных процессов. Датчик промышленного хроматографа используется не только как регистрирующий прибор, но и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать и регулировать важнейшие параметры технологического процесса: температуру, давление, расход сырья и т. д.

Из физико-химических применений газовой хроматографии следует отметить возможность изучения термодинамики сорбции, определения молекулярных масс, давления пара веществ, коэффициентов диффузии, поверхности адсорбентов и катализаторов.

Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения в различных продуктах микропримесей. В настоящее время методом газовой хроматографии удается определять концентрации порядка $10^{-10}\%$. Это делает метод незаменимым при анализе моно-

меров, используемых в производстве полимерных материалов, а также при исследовании биосферы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое: а) общее время удерживания; б) приведенное (исправленное) время удерживания; в) общий удерживаемый объем; г) приведенный (исправленный) удерживаемый объем?
2. В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?
3. Почему предпочитают использовать исправленный удерживаемый объем, а не объем удерживания?
4. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
5. Почему идентификацию компонентов не рекомендуется вести по абсолютным временам удерживания?
6. Какие другие способы идентификации компонентов применяют в хроматографическом анализе?
7. Можно ли сделать вывод о природе веществ на основании хроматографических данных?
8. Как зависит время (объем) удерживания от растворимости соединения в подвижной фазе?
9. Что такое относительный удерживаемый объем и относительное время удерживания?
10. В чем сущность основных методов количественной хроматографии: а) нормировки с поправочными коэффициентами; б) абсолютной калибровки; в) внутреннего стандарта?
11. Укажите возможности и ограничения различных количественных методов хроматографического анализа.
12. Как можно измерить площадь пика на хроматограмме? Какой зависимостью связана площадь пика с концентрацией вещества?
13. Почему способ абсолютной калибровки сравнительно редко применяют в хроматографических лабораториях?
14. Как повысить точность определения компонента по методу нормировки?
15. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
16. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? площадь пика?

6. Жидкостная колоночная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Метод ЖХ применим для разделения более широкого круга веществ, чем метод ГХ, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре. Жидкая подвижная фаза, в отличие от газа в ГХ, выполняющего только транспортную функцию, является активным элюентом. Молекулы жидкой фазы могут сорбироваться на поверхности неподвижной фазы. При прохождении через колонку находящиеся в элюенте молекулы интересующего нас компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхности сорбента. Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы.

В классическом варианте ЖХ в стеклянную колонку длиной 1–2 м, заполненную сорбентом (размер частиц ≥ 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна. Однако такой вариант ЖХ не требует дорогостоящего оборудования и до сих пор находит применение.

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим размером частиц (до 5–10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов произошел переход от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул. К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность. Это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов. ВЭЖХ находит применение и в неорганическом анализе для разделения ионов в зависимости от их размера.

6.1. Адсорбционная хроматография

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографии. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы. В ОФХ – неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы. Не-

подвижная фаза должна удерживать разделяемые компоненты. Подвижная фаза, т.е.растворитель, должна обеспечить различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

Неподвижные фазы. В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы.

Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Недостаток полярных сорбентов – высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях, приводящая к изменению свойств поверхности и невозможности получения результатов анализа. Для ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

Подвижные фазы. В ЖХ важен выбор подвижной фазы, поскольку она оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью, из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. Подвижная фаза должна быть инертна по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой.

Разделение компонентов достигают, меняя элюирующую силу растворителя.

Элюирующая сила растворителя показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например *n*-гептана.

Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбата) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому коэффициенты распределения сорбата низкие. Растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель–сорбат.

Элюирующая сила определяется полярностью растворителя. В НФХ с увеличением полярности растворителя элюирующая сила растворителя растет, в ОФХ – снижается. Часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Незначительные добавки другого рас-

творителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую силу элюента.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента может не разделить все компоненты пробы. В этом случае применяют метод ступенчатого или градиентного элюирования, применяя в процессе хроматографирования последовательно все более сильные элюенты. Установлены некоторые эмпирические правила, помогающие при выборе элюента. Сорбция, как правило, увеличивается с ростом числа двойных связей и ОН-групп в соединениях. Сорбция уменьшается в ряду органических соединений: кислоты–спирты–альдегиды–кетоны–сложные эфиры–ненасыщенные углеводороды–насыщенные углеводороды.

Для разделения веществ разной полярности и для разделения соединений разных классов применяют НФХ. В ОФХ неподвижная фаза сильнее адсорбирует неполярные компоненты из полярных элюентов, например из воды.

Метод адсорбционной ВЭЖХ – это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных, препаратов.

6.2. Распределительная хроматография.

Метод *распределительной, или жидкостно-жидкостной, хроматографии* основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно тому, как это происходит в многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент и заполняют им распределительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается. Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, то время удерживания компонентов значительно возрастает. Если растворимость пробы выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз. Например, к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляется спирт.

В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют следующие системы: полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. Полярной фазой в этом случае служат неполярные растворители – изооктан, бензол, и др.

В обращенно-фазовой распределительной хроматографии неполярный растворитель фиксируют на носителе, а в качестве подвижной фазы используют полярные растворители (вода, спирт, буферные растворы, сильные кислоты).

Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток – они быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности носителя, особенно, при использовании таких систем в ВЭЖХ, т. е. при повышенном давлении в колонке. Поэтому жидкие фазы прививают к носителю. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для НФРХ используют силикагели с привитыми нитрильными, аминными и другими группами. В обращенно-фазовом варианте используют силикагели с привитыми алкилсилильными группами. Механизм удерживания на таких сорбентах сложен.

Метод распределительной хроматографии применяют для разделения сильнополярных соединений, аминокислот, фенолов, фенилкарбонных кислот и др.

6.3. Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография – это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой, и удерживаются там, большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой. Вначале элюируются самые большие, затем средние и потом небольшие молекулы. Поэтому эксклюзионную хроматографию называют также молекулярно-ситовой. Эксклюзионная хроматография подразделяется на гель-проникающую и гель-фильтрационную. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то говорят о гель-фильтрационном варианте.

Каждый сорбент характеризуется объемом пор, следовательно, областью разделяемых молекулярных масс и градуировочным графиком,

который имеет сложный вид, характеризующий зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы или размера молекул. Надо подбирать сорбент и длину хроматографической колонки такими, чтобы разделение вещества протекало в пределах линейного участка градуировочного графика.

Неподвижные фазы в эксклюзионной хроматографии выбирают для конкретной аналитической задачи. Первоначально устанавливают, какая система растворителей может быть использована для анализа (водная или водно-органическая), что и определяет тип сорбента.

Подвижные фазы в эксклюзионной хроматографии должны удовлетворять определенным требованиям:

- полное растворение образца;
- хорошее смачивание сорбента;
- предотвращение адсорбции;
- низкая вязкость и токсичность.

Метод эксклюзионной хроматографии широко используют при исследовании полимеров, определении их молекулярных масс, а также в биологии и медицине для анализа белков, крови и других объектов.

6.4. Особенности жидкостных хроматографов.

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, градиентное устройство, насосы и измерители давления.

Градиентное устройство должно обеспечить отбор элюентов из двух-трех емкостей в смеситель, затем в колонку. Насосы должны иметь постоянную скорость потока от 0.1 до 10 мл/мин при давлении 400 атм. Кроме того, необходимо тщательное удаление газа из всех используемых растворителей, так как появление пузырьков газа в детекторе недопустимо. Проба вводится с помощью петлевых дозаторов или специальных микрошприцов через прокладку из специальных ненабухающих полимерных материалов.

В ВЭЖХ обычно используют прямые колонки длиной 10, 15, 25 см с внутренним диаметром 4–5,5 мм. В микроколончных хроматографах используют колонки длиной 5–6 см и диаметром 1–2 мм. Колонки изготавливают из стекла или нержавеющей стали.

В ионном хроматографе все соединительные трубки, колонки, краны выполнены из химически инертных материалов, что позволяет использовать сильноокислотные и сильноосновные элюенты.

Для непрерывного контроля элюата, вытекающего из колонки, обычно используют дифференциальные рефрактометры, люминесцентные, УФ-спектрофотометрические и кондуктометрические детекторы.

Дифференциальный рефрактометр – это универсальный детектор, который позволяет определять общий показатель преломления системы проба– элюент, т.е. сигнал дают все компоненты, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Чувствительность детектора – 10^{-6} г.

УФ-детектор работает при одной и той же длине волны, соответствующей наиболее интенсивной линии ртутной лампы низкого давления $\lambda = 253.7$ нм. УФ-детектор наиболее чувствителен, если молярные коэффициенты светопоглощения компонентов высоки, а элюент не поглощает в ультрафиолетовой области спектра. С помощью такого детектора можно определять любые ароматические соединения, большинство кетонов и альдегидов. УФ-детектор селективен, чувствительность его составляет 10^{-9} г.

Фотометры и спектрофотометры позволяют работать при любой длине волны (190-650 нм). Регистрируют изменение поглощения во времени при определенной длине волны или в остановленном потоке элюента снимают спектр. Быстрозаписывающий спектрофотометр позволяет записать всю спектральную область за 20с.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости раствора, пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Предел обнаружения с помощью такого детектора составляет порядка 10^{-3} мкг/мл. Использование концентрирующей колонки позволяет снизить предел обнаружения на 2–3 порядка.

В эксклюзионной хроматографии при анализе полимеров для определения средних молекулярных масс используют проточный нефелометр.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
2. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в жидкостной хроматографии?
3. Какова роль основных узлов в жидкостном хроматографе высокого давления? Что общего и каковы принципиальные отличия от газового хроматографа?
4. Назовите три способа детектирования в жидкостной хроматографии.

5. Почему в жидкостной хроматографии предпочитают подвижные фазы с низкой вязкостью?
6. Какие варианты используются в жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии?
7. Каковы особенности эксклюзионной хроматографии?
8. Как изменяется время (объем) удерживания молекул в эксклюзионной хроматографии с увеличением их размера?
9. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый варианты ВЭЖХ?

ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Газожидкостная хроматография

Работа 1. Определение качественного состава смеси на основе характеристик удерживания

Цель работы: Идентифицировать компоненты хроматографируемой смеси по объемам удерживания и для идентифицированных компонентов рассчитать удельные удерживаемые объемы.

Сущность работы: Газовая хроматография позволяет проводить индивидуальную и групповую идентификацию веществ (т.е. отнесение их к определенной группе соединений). Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующего приема: сравнивают характеристики удерживания компонентов анализируемой смеси с характеристиками удерживания стандартов, компонентов стандартных смесей или с табличными данными.

Характеристики удерживания

1. *Расстояние удерживания* l_R , мм – расстояние от момента ввода пробы на хроматограмме до максимума соответствующего пика. l_0 – расстояние удерживания несорбирующегося компонента, мм, определяется от момента ввода пробы до максимума пика несорбирующегося компонента;

2. *Исправленное (приведенное) расстояние удерживания*, l'_R – расстояние от вершины пика несорбирующегося компонента до максимума соответствующего пика, мм;

$$l'_R = l_R - l_0 \quad (2.1)$$

3. *Время удерживания* t_R , мин – время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика.

Время удерживания можно рассчитать, зная линейную скорость движения диаграммной ленты в потенциометре U_l , мм/мин:

$$t_R = \frac{l_R}{U_n} \quad (2.2)$$

(часто время удерживания измеряется непосредственно с помощью секундомера).

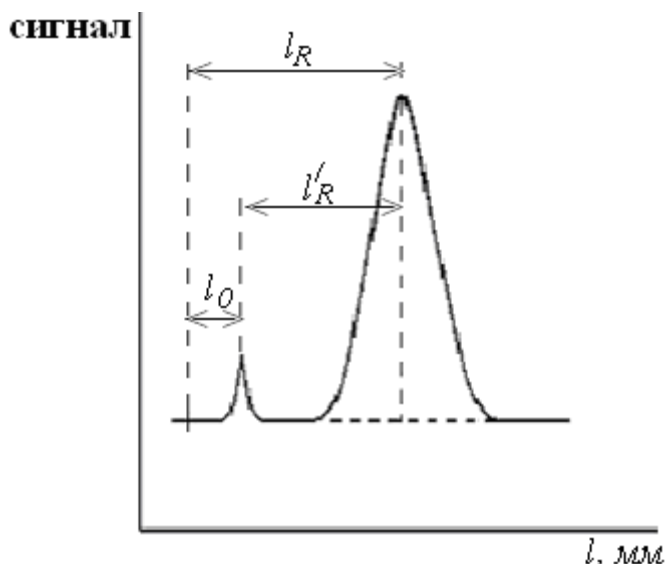


Рис. 2.1. Хроматограмма, иллюстрирующая расстояние удерживания

4. Исправленное время удерживания t'_R , мин – время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося компонента до появления максимума пика соответствующего соединения,

$$t'_R = t_R - t_0 = \frac{l'_R}{U_n} \quad (2.3),$$

где t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента.

Время удерживания есть функция длины колонки, скорости потока газа-носителя, сорбируемости, температуры. Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является объем удерживания.

5. Объем удерживания (удерживаемый объем), V_R , мл – объем газа-носителя при температуре колонки, прошедшего через колонку за время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума соответствующего пика хроматограммы.

$$V_R = F_C \cdot t_R \quad (2.4),$$

где F_C – исправленная объемная скорость газа носителя, мл/мин.

Объемная скорость газа-носителя F_R измеряется на выходе из

колонки жидкостным расходомером. Для расчета истинного (исправленного) значения, F_C , следует учитывать давление насыщенного пара рабочей жидкости расходомера (обычно воды), p_{H_2O} , при температуре расходомера T_P , тогда

$$F_C = F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{T_K}{T_P} \quad (2.5)$$

где F_R - измеренная объемная скорость расхода газа-носителя на выходе из колонки, мл/мин.; p_0 - давление газа на выходе из колонки, обычно 1 атм; T_K - температура колонки, К.

6. *Приведенный (исправленный) объем удерживания V'_R* , мл – объем удерживания с поправкой на объем удерживания несорбирующегося компонента (V_0). Рассчитывается по формуле:

$$V'_R = V_R - V_0 = F_C \cdot t'_R \quad (2.6)$$

7. *Эффективный (истинный) объем удерживания V_N* , мл – приведенный объем удерживания, исправленный с учетом перепада давления в колонке:

$$V_N = V'_R \cdot j = F_C \cdot t'_R \cdot j \quad (2.7),$$

где j – поправочный коэффициент, учитывающий сжимаемость газа носителя в колонке:

$$j = \frac{3 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1} \quad (2.8)$$

где P_i – давление газа-носителя на входе в колонку, атм; P_0 – давление газа-носителя на выходе из колонки, равное 1 атм.

Таким образом, истинный удерживаемый объем равен:

$$V_N = (t_R - t_0) \cdot F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{3 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1} \cdot \frac{T_K}{T_P} \quad (2.9)$$

6. *Удельный объем удерживания при температуре колонки, V_q^T* – истинный объем удерживания, отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке. Рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_N / q \quad (2.10),$$

где q – масса неподвижной жидкой фазы в колонке, г.

9. Удельный объем удерживания V_q^0 – удельный объем удерживания при температуре колонки, приведенный к 273 К, рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_N^T \cdot \frac{273}{T_K} \quad (2.11)$$

В газожидкостной хроматографии удельный удерживаемый объем представляет собой физико-химическую константу. Значение ее зависит только от природы жидкой фазы и не зависит от условий хроматографического разделения. Величина V_q^0 может быть использована для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

Выполнение работы. На газовом хроматографе снимают хроматограммы полученной контрольной смеси. Условия хроматографирования определяются природой анализируемой смеси. На полученных хроматограммах измеряют расстояния удерживания пиков отдельных компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают их объемы удерживания. Сравнивая V_R' компонентов смеси с V_R' индивидуальных веществ, идентифицируют пики контрольной смеси.

Для идентифицированных компонентов смеси рассчитывают удельные удерживаемые объемы. Результаты расчета сводят в таблицу.

Таблица 2.1

Расчет характеристик удерживания

№	Компонент	l_R' , мм	t_R' , мин.	V_R' , мл
1.				
2.				

Работа 2. Определение количественного состава

многокомпонентной смеси

Цель работы: Определить содержание отдельных компонентов контрольной смеси методом внутренней нормализации без учета калибровочных коэффициентов (методом простой нормировки).

Сущность работы: Для определения количественного состава анализируемой смеси используют зависимость между содержанием данного компонента в смеси и размерами соответствующего ему пика на хроматограмме. Чаще всего количественную оценку хроматограмм производят по площади пиков S . Упрощенный метод измерения

площади пика состоит в умножении высоты пика на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты.

Метод простой нормировки основан на предположении, что вещества, независимо от их строения, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика. Это приближено выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа – носителя применяется газ, теплопроводность которого приблизительно на порядок отличается от теплопроводности анализируемых веществ (детектор – катарометр). Такими обычно являются водород и гелий.

Площадь каждого пика рассчитывают путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на полувысоте пика:

$$S = h \cdot w_{1/2} \quad (2.12)$$

Расчет содержания данного компонента в анализируемой смеси проводят по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100 \quad (2.13),$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента, %; S_i – площадь пика i -го компонента, мм²; $\sum_{i=1}^n S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов, мм².

Метод простой нормировки не дает точных результатов в случае различной чувствительности детектора по отношению к разделяемым компонентам смеси.

Выполнение работы: На газовом хроматографе снимают 2–3 воспроизводимых хроматограммы контрольной смеси. Рассчитывают площади пиков отдельных компонентов и определяют содержание компонентов в смеси. Результаты оформляют в виде таблицы.

Таблица 2.2

Расчет состава смеси

№	Компонент	Высота пика, мм	Ширина полупика, мм	Площадь пика, мм ²	Содержание компонента, ω , %
1					
2					
3					

Работа 3. Определение критериев разделения

Цель работы:

1. Определить степень разделения 2-х компонентов и селективность жидкой фазы на 2-х колонках.
2. Определить эффективность хроматографических колонок (число теоретических тарелок и ВЭТТ) с различными жидкими фазами.
3. Определить критерии разделения и сравнить две хроматографические колонки по эффективности и селективности.

Сущность работы. Для оценки хроматографического разделения компонентов пользуются тремя группами критериев.

1. Первая группа критериев зависит от природы сорбента и сорбата (разделяемых компонентов), от температуры и характеризует качество разделения в зависимости от различия абсорбируемости или растворимости разделяемых веществ. К критериям этой группы относятся степень разделения α_{21} и критерий селективности жидкой фазы K_C , которые определяются соотношениями:

$$\alpha_{21} = \frac{V_{R,2} - V_0}{V_{R,1} - V_0} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} = \frac{l_{R,2} - l_0}{l_{R,1} - l_0} \quad (2.14),$$

$$K_C = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{V_{R,1} + V_{R,1}} = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,1} + t_{R,1}} = \frac{l_{R,2} - l_{R,1}}{l_{R,1} + l_{R,1}} \quad (2.15),$$

где V_R , t_R , l_R – объем, время, расстояние удерживания разделяемых компонентов смеси, соответственно; V_0 , t_0 , l_0 – объем, время, расстояние удерживания несорбирующегося компонента смеси.

Если $\alpha_{21} = 1$, то вещества не разделяются.

Для неразделяемых веществ $K_C = 0$, при полном разделении значение $K_C \rightarrow 1$. Селективность жидкой фазы не зависит от размеров колонки, природы газа-носителя, от количества введенной в колонку пробы.

2. Вторая группа критериев обусловлена кинетическими и диффузионными факторами, которые вызывают размывание хроматографических полос. К этим факторам относятся: размеры колонки, природа газа-носителя, скорость потока, температура колонки, количество вводимой в колонку пробы и др. Совокупность параметров хроматографического опыта, входящих во вторую группу, от которых так же, как от селективности, зависит качество разделения, можно назвать общим термином – эффективность.

Эффективность хроматографической колонки выражается числом теоретических тарелок N или высотой, эквивалентной теоретической тарелке, (ВЭТТ), H .

Процесс разделения смеси веществ в хроматографической колонке подобен разделению на тарельчатых ректификационных колонках. По аналогии с теорией дистилляционных колонн хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней – тарелок, через которые периодически проходят порции газа. Предполагается, что за время нахождения порции газа на тарелке успевает установиться равновесие между подвижной и неподвижной фазами для всех компонентов. Таким образом, хроматографический процесс многоступенчатый и состоит из большого числа актов сорбции и десорбции или растворения и испарения, а сама колонка рассматривается как система, состоящая из совокупности многих ступеней – тарелок.

Длина элементарного участка колонки, на котором достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах, называется условно **высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)**.

Существует простая зависимость:

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.16),$$

где L – длина хроматографической колонки, см;

N – число теоретических тарелок

Число теоретических тарелок связано с параметрами хроматографического пика соотношениями:

$$N = 5,54 \left(\frac{l'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{V'_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (2.17),$$

где l'_R , t'_R , V'_R – приведенные (исправленные) расстояние, мм, время, мин, объем удерживания, мл, соответственно; $w_{1/2}$ – ширина хроматографического полупика (ширина пика, измеренная на $1/2$ его высоты), мм.

Число теоретических тарелок зависит от длины колонки и свойств сорбента. ВЭТТ зависит только от типа сорбента и характера его упаковки в колонке. Чем больше N и меньше ВЭТТ для колонки, тем эффективнее происходит разделение на колонке.

Выполнение работы: На газовом хроматографе в идентичных условиях, но с разными хроматографическими колонками поочередно снимают хроматограммы полученной контрольной смеси. Условия

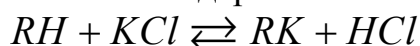
хроматографирования определяются природой анализируемой смеси. На полученных хроматограммах измеряют расстояния удерживания пиков отдельных компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают их объемы удерживания (времена удерживания). Затем рассчитывают число теоретических тарелок N , высоту, эквивалентную теоретической тарелке H , критерии разделения α_{21} и K_C и оценивают эффективность колонок. Результаты оформляют в виде таблицы.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

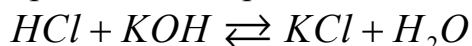
Работа 1. Определение содержания в растворе нейтральных солей

Цель работы: определить содержание в растворе нейтральных солей с применением катионита.

Сущность работы. Определение основано на том, что при пропускании раствора нейтральной соли (например, KCl , $NaNO_3$, K_2SO_4 и др.) через колонку с сильнокислотным катионитом в H^+ -форме катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется сильная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе:



Количество выделившейся кислоты в элюате (элюат – раствор, вытекающий из колонки) определяют титрованием щелочью:



В качестве сильнокислотного катионита можно использовать в этом случае катионит марки КУ-2 в H^+ -форме.

Выполнение работы

1. Готовят колонку с катионитом к работе, проверяя элюат из колонки на нейтральность. Для этого отбирают в маленькую пробирку вытекающий из колонки раствор и прибавляют индикатор метилоранж. Если при этом окраска раствора в пробирке станет желтой, то считают, что элюат имеет нейтральную среду, и колонка с катионитом готова к проведению дальнейших работ. В случае, если метилоранж в элюате окрашен в розовый или оранжевый цвет, через колонку с катионитом пропускают небольшими порциями по 10-15 мл дистиллированную воду до тех пор, пока среда элюата не станет нейтральной.

2. Анализируемый раствор нейтральной соли, помещенный в мерную колбу вместимостью 100мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через подготовленную колонку с катионитом со скоростью примерно 2 капли в 1 секунду. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу. Для полного вымывания выделившейся

кислоты через колонку пропускают дистиллированную воду небольшими порциями по 10-15 мл, **собирая промывные воды в ту же коническую колбу**, до тех пор, пока среда в элюате не станет **нейтральной** (проверяют по метилоранжу, отбирая небольшие порции элюата в пробирку). Затем содержимое конической колбы оттитровывают 0,01н раствором КОН в присутствии метилового оранжевого (раствор титранта готовят заранее в мерной колбе вместимостью 100мл разбавлением 0,1н КОН). Определение нейтральной соли проводят до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Содержание соли, m , мг вычисляют по формуле:

$$m = (C_H V)_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \quad (2.18),$$

где C – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента анализируемой соли, г/моль; $V_{\text{к}}$ – общий объем анализируемого раствора, мл; $V_{\text{а}}$ – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

Примечание: при выполнении работы следует помнить, что над слоем катионообменника все время должна находиться жидкость. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионообменник следует взрыхлить стеклянной палочкой.

Работа 2. Определение динамической обменной емкости катионита

Цель работы: определить динамическую обменную емкость катионита

Сущность работы. Свойство ионита поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуется обменной емкостью. Обменную емкость выражают количеством миллимоль-эквивалентов обменивающегося иона на единицу массы сухой смолы или объема набухшего ионита (мэкв/г или мэкв/мл).

В настоящее время ионный обмен широко используется для устранения жесткости природных вод, которая обусловлена наличием в воде солей кальция и магния. При пропускании такой воды через колонку с катионитом в Na^+ -форме, катионы магния и кальция поглощаются ионитом, а вместо них в элюат поступает эквивалентное количество ионов натрия. Определение обменной емкости катионита в этой работе практически сводится к фиксации момента проскока, когда часть ионов кальция и магния будет проходить в элюат, хотя пропускаемая через катионит жесткая вода еще будет обменивать ионы кальция и магния на ионы натрия.

При выполнении данной работы следует:

1. Определить жесткость пропускаемой через катионит исходной воды;
2. Определить динамическую обменную емкость катионита, пропуская исходную воду с установленной жесткостью через катионит в Na^+ -форме и фиксируя момент проскока ионов кальция и магния в вытекающем из колонки растворе (элюате)

Выполнение работы

1. Определение жесткости воды

В коническую колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл жесткой воды, приливают цилиндром 90 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, добавляют щепотку индикатора эриохром черного или хром темно-синего. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б, добавляя его по каплям до перехода фиолетово-красного в синий. Титрование повторяют до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Расчет жесткости воды проводят по формуле:

$$Ж(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_H \cdot V \cdot 1000}{10}, \text{ мэкв/л} \quad (2.19),$$

где V – средний объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; C_H – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л; 10 – объем воды (мл), взятой для титрования; 1000 – множитель для перехода единиц измерения от моль-экв к ммоль-экв (мэкв)

2. Определение ДОЕ катионита.

Через ионообменную колонку с катионитом в Na^+ -форме пропускают воду, жесткость которой предварительно определялась трилонометрически. Устанавливают момент проскока ионов кальция и магния в элюате. Для этого в маленькую пробирку вносят каплю раствора индикатора в аммонийном буфере и добавляют несколько капель вытекающей из ионообменной колонки воды. Если цвет содержимого пробирки голубой, проскока еще не произошло. Если у раствора наблюдается сиреневатый оттенок, то в элюате, вытекающем из колонки, уже появились ионы кальция или магния. При этом фиксируется объем пропущенной воды до проскока, т.е. объем умягченного элюата. Объем катионита вычисляют путем умножения площади сечения колонки на высоту слоя катионита. (При диаметре колонки в 2 см площадь сечения ее составляет 3.14 см^2).

Расчет динамической обменной емкости катионообменника проводят по формуле:

$$DOE = \frac{V_1 \cdot Ж(H_2O) \cdot 1000}{V_2}, \text{ мэкв/м}^3 \quad (2.20),$$

где V_1 – объем умягченного элюата, мл; V_2 – объем катионита, см³; $Ж(H_2O)$ – жесткость пропускаемой через колонки воды, мэкв/л; 1000 – множитель для перевода единиц измерения от мэкв/л к мэкв/м³.

Работа 3. Определение ионов никеля и цинка в смеси

с использованием разделения их на анионите

Цель работы: определить содержание никеля и цинка в смеси с использованием их предварительного разделения на анионите АВ-17 в Cl^- -форме.

Сущность работы.

Для разделения катионов $Zn(II)$ и $Ni(II)$ используют способность ионов цинка образовывать с HCl отрицательно заряженный хлоридный комплекс $[ZnCl_3]^-$. Ионы никеля таких комплексов не образуют. При пропускании через колонку с анионообменником в Cl^- -форме раствора, содержащего катионы никеля и отрицательно заряженные комплексные ионы цинка, происходит поглощение последних, а ионы никеля проходят через анионообменник в элюат.

Выполнение работы

1. Разделение цинка и никеля

В стакан емкостью 100мл помещают смесь из 1,5–3 мл 0,25 М раствора $ZnSO_4$ и 1,5–3мл 0,25 М раствора $NiSO_4$.

К анализируемому раствору добавляют 5 мл 6 М раствора HCl , при этом катионы цинка образуют хлоридные комплексные анионы $[ZnCl_3]^-$. Полученный раствор пропускают со скоростью 1 капля в 1 секунду через колонку с анионитом АВ-17 в Cl^- -форме. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы никеля, собирают в коническую колбу емкостью 250 мл. Для полного вымывания из анионита ионов никеля через колонку пропускают отдельными порциями по 10-15 мл около 100мл 2М раствора HCl .

Для извлечения ионов цинка анионит промывают 100мл дистиллированной воды со скоростью 2 капли в 1 секунду. Промывание проводят отдельными порциями по 10–15 мл дистиллированной воды так, чтобы каждая новая порция прибавлялась только после полного вытекания

предыдущей. Элюат, содержащий ионы цинка, собирают в другую коническую колбу емкостью 250мл.

Следует помнить, что над слоем анионита всегда должна находиться жидкость.

2. Определение никеля

Содержание ионов никеля в солянокислом растворе определяют комплексометрическим методом. Для этого в коническую колбу с ионами никеля добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 6М раствора NaOH и по каплям 12 % NH₄OH до изменения окраски красной лакмусовой бумаги в серо-голубой цвет (красную лакмусовую бумагу помещают в раствор и, не вынимая ее, следят за изменением цвета). После этого добавляют щепотку индикатора мурексида и титруют трилоном Б до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую.

Содержание никеля определяют по формуле:

$$m(Ni^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000} \quad (2.21),$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л ;
 V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; $M_{\text{э}} (Ni^{2+})$ – молярная масса эквивалента никеля в данной реакции, г/моль-экв;
 $m (Ni^{2+})$ – масса никеля в исследуемом растворе, г

3. Определение цинка

В коническую колбу, содержащую ионы цинка, добавляют по каплям из бюретки 12 % раствор аммиака до щелочной среды по красному лакмусу, 5 мл аммиачной буферной смеси, щепотку индикатора эриохрома черного или хрома темно-синего и титруют трилоном Б до изменения фиолетово-красной окраски в синюю.

Содержание цинка определяют по формуле:

$$m(Zn^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000} \quad (2.22),$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л;
 V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; $M_{\text{э}} (Zn^{2+})$ – молярная масса эквивалента цинка в данной реакции, г/моль-экв;
 $m (Zn^{2+})$ – масса цинка в исследуемом растворе, г

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Разделение и обнаружение галогенидов

Цель работы: разделить и идентифицировать галогенид-ионы методом одномерной восходящей тонкослойной хроматографии.

Сущность работы: В тонкослойной хроматографии (ТСХ) процесс разделения происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. В органическом анализе наибольшее распространение получила адсорбционная ТСХ (подвижная фаза – жидкость, неподвижная фаза – адсорбент).

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на пластинку сорбента на небольшом расстоянии от края наносят на линию старта каплю разделяемой смеси, пластинку подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по сорбенту, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид пятен, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения.

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ (рис. 1)

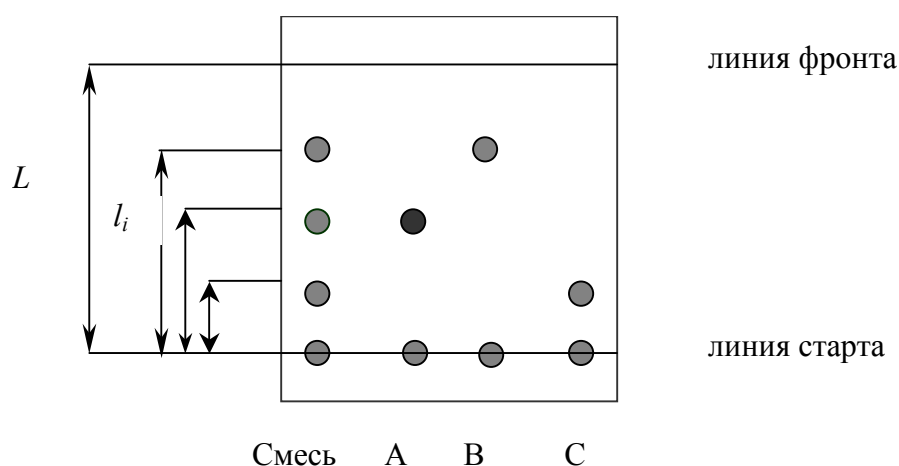


Рис.2.1. Плоскостная хроматограмма. Определение R_f

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (2.23),$$

где l – расстояние от линии старта до центра пятна компонента, см;
 L – расстояние, пройденное ПФ от линии старта до линии фронта, см.

Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по пластинке.

Величина R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и от присутствия других веществ, но зависит от природы вещества, природы ПФ и НФ и температуры.

Качественный анализ проводят, сравнивая R_f компонентов смеси и стандартных веществ.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор NaCl, 1 М.
2. Стандартный раствор KBr, 1 М.
3. Стандартный раствор KJ, 1 М.
4. Бромкрезоловый пурпурный, 0,1%-ный раствор в этаноле с добавлением 1 капли аммиака.
5. Подвижная фаза – смесь ацетона (65 мл), н-бутанола (20 мл), конц. аммиака (10 мл), дистиллированной воды (5 мл).
6. Хроматографическая пластинка марки «Silufol» или др.
7. Капилляры стеклянные
8. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На дно хроматографической камеры помещают подвижную фазу (высота слоя около 0,5 см), закрепляют на задней стенке камеры кусочек фильтровальной бумаги, смоченный в растворителе, затем закрывают крышкой и оставляют на 15–20 мин для насыщения камеры парами ПФ.

2. На хроматографической пластинке на расстоянии около 1 см от краев отмечают линию старта и линию фронта и с помощью капилляра наносят на стартовую линию каплю раствора разделяемой смеси, рядом наносят по капле растворов индивидуальных галогенидов, используемых в качестве стандартов.

3. Пластинку высушивают, помещают в хроматографическую камеру и плотно закрывают крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру. Анионы продвигаются по пластинке в виде аммонийных солей, катионы щелочных металлов остаются на старте.

4. Когда фронт ПФ пройдет заданное расстояние и произойдет разделение компонентов, пластинку вынимают, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к идентификации пятен.

5. Для обнаружения пятен хроматограмму опрыскивают раствором бромкрезолового пурпурного и подсушивают. Аммонийные соли дают желтые пятна, а ионы щелочных металлов – ярко-синие (на старте). После хроматографирования сопоставляют положение пятен исследуемой смеси и индивидуальных веществ, затем делают вывод о присутствии или отсутствии их в анализируемом растворе.

6. Для идентификации компонентов сравнивают рассчитанные величины R_f для компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают коэффициент разделения α для пар ионов как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения. Делают вывод о закономерности изменения величины R_f в ряду галогенид-ионов.

БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Разделение железа (III) и меди (II)

Цель работы: разделить и идентифицировать ионы железа и меди методом круговой бумажной хроматографии.

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом фильтровальная бумага.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (см. рис.2.2).

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см;
 L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

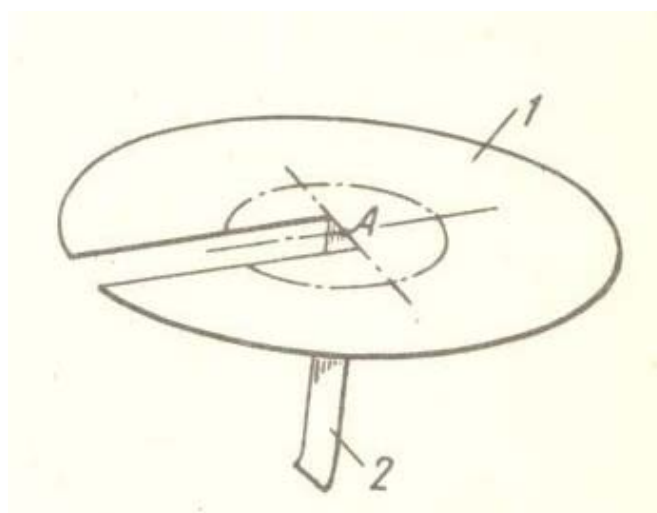


Рис.2.2. Круговая хроматограмма

1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора

Величина R_f каждого катиона не зависит от концентрации определяемого катиона, температуры, присутствия других катионов и природы аниона, с которым связан изучаемый катион, но зависит от состава и свойств используемой ПФ, а также сорта хроматографической бумаги. У катионов железа (III) и меди (II) значения R_f значительно отличаются по величине. Поэтому удастся их четкое разделение на бумаге.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор соли Fe^{3+} , 1 мг/мл
2. Стандартный раствор соли Cu^{2+} , 1 мг/мл
3. Раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10% -ный
4. Подвижная фаза – смесь этанола с 5М HCl (9:1) по объему
5. Обеззоленная фильтровальная бумага «синяя лента»
6. Капилляры стеклянные
7. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На круглом обеззоленном фильтре «синяя лента» диаметром 12,5 см простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.2).

2. На центр фильтра с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят простым карандашом, т.е. фиксируют его положение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. Кислоту добавляют к органическому растворителю, чтобы предотвратить адсорбцию ионов бумагой. На кристаллизатор сверху помещают фильтр, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет заданное расстояние, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} фильтр опрыскивают раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из стеклянного пульверизатора (*металлический непригоден!*). В результате на хроматограмме проявляется синяя зона $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и коричневая зона $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

5. Рассчитывают для обоих катионов значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения катионов.

Работа 2. Разделение смеси аминокислот

Цель работы: разделить и идентифицировать смесь простейших аминокислот – α -аланина и аспарагиновой кислоты методом круговой бумажной хроматографии.

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом хроматографическая бумага.

Разделению смеси аминокислот мешают следы металлов в бумаге для хроматографии, которые вымывают раствором 8-оксихинолина или комплексона III. Для этого из хроматографической бумаги № 1 или № 2 вырезают круглые листки диаметром 10–12 см и обрабатывают 0,1%-

ным раствором 8-оксихинолина, приготовленным на смеси н-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении по объему (8:1:1). Бумагу погружают на 1–2 мин в раствор 8-оксихинолина, затем подсушивают, помещают в хроматографическую камеру и пропускают ПФ до полного обесцвечивания темноокрашенных соединений 8-оксихинолина с катионами металлов. Затем бумагу многократно промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Эта подготовка выполняется заблаговременно.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (см. рис.2.2., предыдущая работа).

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см; L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

При этом в качестве подвижной фазы используют смесь н-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5), смесь тщательно взбалтывают и после расслоения берут верхний слой. Проявителем служит раствор с массовой долей нингидрина 0,25% в водонасыщенном н-бутиловом спирте. Нингидрин дает с аминокисло-

тами оранжево-коричневое окрашивание бумаги.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор α -аланина, 0,5 мг/мл
2. Стандартный раствор аспарагиновой кислоты, 0,5 мг/мл
3. Раствор нингидрина 0,25% в водонасыщенном н-бутиловом спирте
4. Подвижная фаза – н-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5)
5. Хроматографическая бумага № 1 или № 2
6. Капилляры стеклянные
7. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На предварительно подготовленной хроматографической бумаге простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.2).

2. На центр бумаги с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят простым карандашом, т.е. фиксируют его положение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. На кристаллизатор сверху помещают круг бумаги, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет расстояние, не доходя до края бумаги, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации аспарагиновой кислоты и α -аланина бумагу опрыскивают проявителем из стеклянного пульверизатора. Из появляющихся двух кольцевых окрашенных зон локализации первая принадлежит аспарагиновой кислоте, вторая – α -аланину.

5. Рассчитывают для обеих аминокислот значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения аминокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. П. Аналитическая химия. Ч. 2– М.: Дрофа, 2007. 384 с.
2. Основы аналитической химии. 2 кн. /Под ред. Ю. А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2004. –359 с. (кн.1), 503 с. (кн.2)
3. Ю.Я.Харитонов. Аналитическая химия. Аналитика. т. 1, 2.– М.: Высшая школа, 2001.– 615 с., 559 с.
4. Аналитическая химия. в 3-х т. /под ред. Л. Н. Москвина. – М.: Академия, 2008. Т. 1– 576 с., Т. 2– 304 с.
5. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т.: пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2009.– Т. 1. 623 с Т. 2. 504 с.
6. Отто М. Современные методы аналитической химии.– М.: Техносфера, 2008.– 543 с.
7. Васильев В. П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина.– 3-е изд., стер.– М. : Дрофа, 2006.– 414 с.
8. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа/Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
9. Основы аналитической химии.Практическое руководство. Под ред.Ю.А.Золотова. – М.: Химия, 2001.– 463 с.
10. Гольберт К. А. Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию.– М.: Химия, 1990. – 351 с.
11. Столяров Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: учебное пособие / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг.– Л.: Химия, 1988.– 335 с.
12. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский, В. В. Бражников, С. А. Волков и др.– М.: Химия, 1993.– 463 с.:
13. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983. – 250с.
14. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987. – 335с.
15. Дорохова Е. Н., Прохорова Т.В. Аналитическая химия. Физико- химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 256с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Газовая хроматография

Задача №1. Определить массовую долю (%) метана и этана в газовой смеси, если площади хроматографических пиков и поправочные коэффициенты этих компонентов равны, соответственно: 80 мм^2 и 1.23 мм^2 , 40 мм^2 и 1.15 мм^2 .

Решение. Массовую долю компонента ω_i (%) в методе внутренней нормализации рассчитывают по формуле:

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n K_i \cdot S_i} \cdot 100$$

$$\text{Тогда, } \omega(\text{метана}) = \frac{1,23 \cdot 80}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 68,14 (\%).$$

$$\omega(\text{этана}) = \frac{1,15 \cdot 40}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 31,86 (\%).$$

Следует заметить, что при правильном расчете суммарное содержание определяемых компонентов в газовой смеси составляет 100%:

$$68,14 + 31,86 = 100 (\%).$$

Задача №2. Реакционную массу 12.7500 г после нитрования толуола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта в количестве 1.2500 г . Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим данным:

Компонент	Толуол	Этилбензол
Площадь пика, мм^2	307	352
Поправочный коэффициент	1,01	1,02

Решение. В методе внутреннего стандарта массовую долю компонента (ω) рассчитывают по формуле:

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i}{K_{ст.} \cdot S_{ст.}} \cdot \frac{m_{ст.}}{m_{пр.}} \cdot 100(\%)$$

где K_i и $K_{ст.}$ – поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта; S_i и $S_{ст.}$ – площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта; $m_{ст.}$ – масса внутреннего стандарта, г; $m_{пр.}$ – масса анализируемой пробы, г.

$$\text{Тогда, } \omega(\text{толуола}) = \frac{1,01 \cdot 307}{1,02 \cdot 352} \cdot \frac{1,25}{12,75} \cdot 100 = 8,47(\%).$$

Задача №3. Рассчитать время удерживания и удерживаемый объем компонента, элюирующегося из колонки, имеющей 200 теоретических тарелок, при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм. Объемная скорость газа-носителя равна 30 мл/мин.

Решение: 1. Число т.т. (N) связано с полушириной хроматографического пика ($b_{0,5}$) следующей формулой:

$$N = 5.54 \cdot \left(\frac{\ell_R}{b_{0,5}} \right)^2, \text{ т.е. } 200 = 5.54 \cdot \left(\frac{\ell_R}{3} \right)^2, \text{ откуда } \ell_R = 18 \text{ мм.}$$

2. Рассчитаем время удерживания t_R , зная скорость движения ленты

самописца, $U_{л}$ ($U_{л} = \frac{720}{60} = 12$ мм/мин): $t_R = \frac{\ell_R}{U_{л}}$, т.е.

$$t_R = \frac{18}{12} = 1.5 \text{ мин}$$

3. Зная объемную скорость газа-носителя (F_R), измеренную с помощью расходомера на выходе из колонки, можно вычислить удерживаемый объем компонента (V_R) по формуле: $V_R = F_R \cdot t_R$, т.е.

$$V_R = 30 \cdot 1.5 = 45 \text{ (мл)}.$$

Ионообменная хроматография

Задача №1. Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропустили 20,00 мл раствора KCl . Элюат оттитровали 15,00 мл 0.1 М раствора $NaOH$. Определить содержание KCl в анализируемом растворе.

Решение. При пропускании через катионит в H^+ – форме раствора KCl в результате ионообменной реакции ($RH + KCl \rightleftharpoons RK + HCl$) в элюате появляется соляная кислота, количество которой эквивалентно количеству соли, т.е. $(C_H \cdot V)_{HCl} = (C_H \cdot V)_{KCl}$. При титровании кислоты раствором щелочи справедливо равенство: $(C_H \cdot V)_{HCl} = (C_H \cdot V)_{NaOH}$ или

$(C_H \cdot V)_{KCl} = (C_H \cdot V)_{NaOH}$. Тогда, содержание KCl в анализируемом растворе рассчитывают следующим образом:

$$m(KCl) = (C_H \cdot V)_{NaOH} \cdot M_{\text{Э}}(KCl) = 15 \cdot 0,1 \cdot 74,5 = 118,8 \text{ мг} = 0,1188 \text{ г.}$$

$$M_{\text{Э}}(KCl) = 74,5 \text{ г/моль экв.}$$

Задача №2. Какая масса Co^{2+} останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ – форме, пропустили 200,0 мл 0,1 н раствора $CoCl_2$. Полная динамическая емкость катионита равна 1,60 мэкв/г.

Решение. 1. Рассчитаем количество миллимоль эквивалентов Co^{2+} – ионов, пропущенных через колонку с катионитом:

$$n_1 = (C_H \cdot V)_{Co^{2+}} = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ (мЭКВ)}.$$

2. Количество миллимоль эквивалентов Co^{2+} – ионов, поглощенных 5 г катионита вычисляем из формулы:

$$\text{ДДЕ} = \frac{n}{m(\text{ионита})} \left(\frac{\text{мЭКВ}}{\text{г}} \right); n_2 = 1,6 \cdot 5 = 8 \text{ (мЭКВ)}$$

3. Количество миллимоль эквивалентов Co^{2+} – ионов, оставшихся в растворе, равно: $n_3 = n_1 - n_2 = 20 - 8 = 12 \text{ (мЭКВ)}$.

4. Масса Co^{2+} – ионов, оставшихся в растворе, составляет:

$$m(Co^{2+}) = n_3 \cdot M_{\text{Э}}(Co^{2+}) = 12 \cdot 29,47 = 353,60 \text{ мг} = 0,3536 \text{ г.}$$

$$M_{\text{Э}}(Co^{2+}) = M(Co^{2+}) \cdot f_{\text{ЭКВ}} = 58,93 \cdot 1/2 = 29,47 \text{ (г/моль экв)}.$$

Задача №3. Для определения полной динамической емкости (ПДДЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в H^+ – форме пропустили 350,0 мл 0,05 н раствора $CaCl_2$. При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,0030; 0,0080; 0,0150; 0,0250; 0,0400; 0,0500 и 0,0500 моль экв/л. Определить ПДДЕ катионита по кальцию.

Решение. 1. Вычислим количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+} – ионов, пропущенных через катионит:

$$n_1 = (C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{Ca}^{2+}} = 350 \cdot 0,05 = 17,50 \text{ (мЭКВ)}.$$

2. Рассчитаем количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+} – ионов, содержащихся в элюате:

$$n_2 = \sum_{i=1}^n (C_{\text{H}} \cdot V)_i, \text{ т.е.}$$

$$n_2 = 0,003 \cdot 50 + 0,008 \cdot 50 + 0,015 \cdot 50 + 0,025 \cdot 50 + 0,04 \cdot 50 + 0,05 \cdot 50 = 10,90 \text{ (мЭКВ)}.$$

3. Количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+} – ионов, поглощенных катионитом, равно: $n_3 = n_1 - n_2 = 17,50 - 10,90 = 6,6 \text{ (мЭКВ)}$.

4. Полная динамическая емкость катионита составляет:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{n_3}{m(\text{ионита})} = \frac{6,60}{5} = 1,32 \text{ (мЭКВ/г)}$$

Плоскостная хроматография

Задача №1. При идентификации аминокислот в концентрате из белкового гидролизата фронт растворителя (смесь н-бутанола, уксусной кислоты и воды) переместился от центра хроматографической бумаги на 55 мм. После опрыскивания хроматограммы раствором нингидрина получили три синих концентрических кольца с центрами, удаленными от стартовой линии на 20, 25 и 45 мм. В идентичных условиях хроматографировали растворы аминокислот и получили следующие коэффициенты подвижности: аспарагиновая кислота – 0,24, глутаминовая кислота – 0,36, лизин – 0,46, валин – 0,64, аланин – 0,82, тирозин – 0,90. Какие аминокислоты содержатся в концентрате из белкового гидролизата?

Решение. 1. Вычислим значения R_f для компонентов смеси:

$$R_f = \frac{l_i}{L},$$

где l_i – расстояние от стартовой линии до центра пятна, L – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии до границы фронта растворителя.

$$R_{f,1} = \frac{20}{55} = 0,36; \quad R_{f,2} = \frac{25}{55} = 0,46; \quad R_{f,3} = \frac{45}{55} = 0,81;$$

3. Сравним рассчитанные значения R_f с величинами, полученными для аминокислот. Наиболее близкие значения соответствуют глутаминовой кислоте, лизину и аланину.

Задача № 2. При разделении смеси бензойной (1) и парааминобензойной кислот (2) методом хроматографии в тонком слое в потоке смеси гексана и ацетона установлены значения подвижностей R_f , равные 0,54 и 0,30, соответственно. Вычислить относительные значения коэффициентов подвижности обеих кислот, если для стандарта – ортохлорбензойной кислоты – $R_f = 0,48$.

Решение. Относительный коэффициент подвижности вычисляют по формуле:

$$R_{f,отн} = \frac{R_{f,i}}{R_{f,см}}$$

$$R_{f,1} = \frac{0,54}{0,48} = 1,13; \quad R_{f,2} = \frac{0,30}{0,48} = 0,63; \quad R_{f,3} = \frac{45}{55} = 0,81;$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Способы выражения концентрации

Основная задача химического анализа – определение количества вещества. За единицу количества вещества принят моль. 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ условных частиц (например, атомов).

В количественном анализе используется и дольная единица – миллимоль (моль), $1 \text{ моль} = 10^{-3} \text{ моль}$.

Концентрация раствора (c) – это отношение количества растворенного вещества (A) к объему раствора (V). Другими словами, $c(A)$ показывает количество вещества в единице объема раствора.

В системе СИ основной единицей выражения концентрации растворов является молярная концентрации (моль/м^3), на практике – моль/дм^3 , допускается моль/л .

Молярная концентрация $c(A)$, c_m – это количество моль вещества A , содержащегося в 1 л раствора:

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

где m – масса вещества, г; M – относительная молекулярная (молярная) масса вещества, г/моль; V – объем раствора, мл.

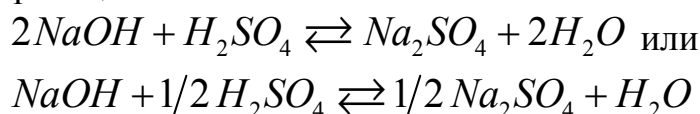
При этом используют следующие формы записи: например, 0,1 М HCl, или $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} = 0,1 \text{ ммоль/мл}$.

Молярная концентрация эквивалента c_n – это количество моль эквивалентов вещества, находящихся в 1 л раствора.

При этом применяют такие формы записи: например, 0,1 н H_2SO_4 , $c(H_2SO_4) = 0,1$ моль экв/л = 0,1 мэкв/мл; $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1$ моль/л, где 1/2 – фактор эквивалентности (f). Если $f=1$, то предпочтительнее использовать термин «молярная» концентрация.

Эквивалентом называется такая часть атома, иона или молекулы, которая химически равноценна (эквивалентна) одному иону водорода в данной кислотнo-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Единицей количества эквивалента вещества является моль.

Например, в реакции



эквивалент серной кислоты будет равен $1/2H_2SO_4$, где 1/2 – фактор эквивалентности.

Фактор эквивалентности (f) – это число, показывающее, какая часть моля вещества равноценна одному иону водорода в данной кислотнo-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности может быть равен 1 или меньше 1, например, $f(NH_4OH)=1$; $f(H_2SO_4)=1/2$; $f(KMnO_4)=1/5$ и т. д.

Для нахождения фактора эквивалентности вещества обязательно надо указывать реакцию, в которой данное вещество участвует. В реакциях кислотнo-основного взаимодействия фактор эквивалентности равен $f=1/[H^+]$, где $[H^+]$ – число ионов водорода, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом.

Для нахождения f в окислительно-восстановительной реакции составляют полуреакции и вычисляют его значение по формуле

$f = 1/z$, где z – число электронов, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом в данной полуреакции.

Например, в полуреакции $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ $f(I_2) = 1/2$, а $f(I^-) = 1$.

Молярной массой эквивалента вещества (M_3) называют массу одного моль эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества (M). Например:

$$M_3(H_2SO_4) = f(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль-экв};$$

$M_3(H_2SO_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента вычисляется по формуле

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_3 \cdot V}$$

Взаимосвязь между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента отражена в следующей формуле

$$C_M = f \cdot C_H.$$

Массовая концентрация – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

Численное значение этой концентрации выражается в г/л, мг/мл, г/мл. В титриметрическом анализе применяют единицу измерения массовой концентрации в г/мл. Это **титр раствора, T** .

Например, $T(\text{HNO}_3)=0,01232$ г/мл:

$$T = m/V$$

Титр рабочего раствора по определяемому веществу, $T(B/A)$, г/мл – это отношение массы $m(A)$ определяемого вещества к эквивалентному объему $V(B)$ рабочего раствора:

$$T(B/A)=m(A)/V(B)$$

Другими словами, $T(B/A)$ показывает, какая масса анализируемого вещества (A) реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества (B).

Зная $T(B/A)$ и объем (мл) рабочего раствора (B), затраченного на титрование, можно рассчитать массу (г) определяемого вещества:

$$m(A) = T(B/A) V(B)$$

Например, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl})$. Кроме того,

$$T(B/A) = c_n(B) \cdot M_n(A) / 1000$$

Массовая доля $\omega(A)$ вещества A – это отношение массы $m(A)$ вещества A к общей массе $m_{\text{общ}}$ раствора или смеси веществ:

$$\omega(A) = m(A) / m_{\text{общ}}$$

В количественном анализе массовую долю измеряют в процентах.

Она характеризует содержание компонента в твердом веществе или растворе:

$$\omega(A) = [m(A) / m_{\text{общ}}] \cdot 100(\%)$$

При этом возможны, например, следующие варианты употребления терминов: реактив чистотой 98 % (по массе); соль, содержащая по массе 3,1 % примесей, минерал с массовой долей SiO_2 8,4 %, $\omega(\text{SiO}_2)=8,4\%$; раствор плотностью 1,28 г/см³ с массовой долей H_2SO_4 37 % или $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=37\%$. Это означает, что 37 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, плотность которого равна 1,28 г/см³.

В справочных таблицах приведены для растворов кислот, оснований и некоторых солей соответствующие значения плотностей этих растворов (ρ в г/см³) и массовые доли (ω %) веществ. Используя эти величины, можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию вещества в растворе.

Пример 1. В 45,0 мл воды растворили 5,0 г КОН. Вычислить массовую долю растворенного компонента.

Решение: воспользуемся приведенной выше формулой:

$$\omega = 5 \cdot 100 / (5 + 45) = 10 \%$$

Масса полученного раствора равна 50,0 г, т. к. плотность воды при комнатной температуре равна 1,0 г/см³.

Взаимосвязь между молярной концентрацией, молярной концентрацией эквивалента и массовой долей растворенного компонента и титром приводится в формулах, приведенных в таблице.

Таблица

Формулы пересчета концентраций растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	ω	C_M	C_H	T
Процентная ω , %	$\frac{m_{\text{вещ.}} \cdot 100\%}{m_{\text{р-ра}}}$	$\frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_H \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная C_M , моль/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	моль/л	$C_H \cdot f_{\text{экв}}$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Нормальная C_H , моль экв/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f_{\text{экв}}}$	$\frac{C_M}{f_{\text{экв}}}$	моль экв/л	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{экв}}}$
Титр T , г/мл	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{C_M \cdot M}{1000}$	$\frac{C_H \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{1000}$	г/мл
Примечание	ρ – плотность раствора, г/см ³ ; $f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса, г			

При переходе от массовой доли растворенного компонента к молярной или молярной концентрации эквивалента необходимо учитывать плотность раствора. Между массой вещества (m), его плотностью (ρ) и объемом (V) существует следующее соотношение: $\rho = m/V$.

В справочных таблицах для растворов кислот, оснований и некоторых солей приведены массовые доли веществ (ω , %) и соответствующие значения плотностей этих растворов (ρ , г/см³). Используя эти величины, можно рассчитать молярную, молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию раствора.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Расчеты при приготовлении растворов

Стандартные растворы. В титриметрическом анализе растворы с точно известной концентрацией называют *рабочими*, или *стандартными*. Их можно приготовить несколькими способами: а) по точной навеске исходного вещества; б) по приблизительной навеске вещества с последующим определением точной концентрации (стандартизацией) приготовленного раствора по соответствующему стандартному раствору; в) по фиксаналу.

В первом способе в качестве исходных веществ для приготовления раствора можно применять только химически чистые, устойчивые соединения, состав которых строго соответствует химической формуле. Такие вещества называют *установочными*, или *первичными стандартами*. Стандартные растворы из таких веществ готовят введением *точной навески* в воде и разбавлением полученного раствора до требуемого объема. Зная массу (m) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) раствора, легко вычислить титр (T) и молярную концентрацию эквивалента (C_H) приготовленного раствора:

$$T = \frac{m}{V} \quad \text{г/мл} \quad (1)$$

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{э}} \cdot V} \quad (2)$$

Второй способ основан на приготовлении растворов из веществ, не удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. В этом случае сначала готовят раствор приблизительной концентрации по навеске вещества, взятой на технических весах. Параллельно с этим готовят стандартный раствор какого-либо подходящего установочного вещества (первичный стандарт). Далее первичный стандарт титруют раствором, приготовленным по приблизительной навеске, и, зная концентрацию стандартного раствора $C_H(A)$ вычисляют концентрацию приготовленного раствора $C_H(B)$ (формулы 3, 4). Титрованные растворы, концентрацию которых находят в результате титрования, называются *стандартизованными* (или титрованными) *растворами* (или вторичными стандартами), а установление точной концентрации раствора титрованием называют *стандартизацией раствора*.

$$(C_H \cdot V)_A = (C_H \cdot V)_B \quad (3)$$

$$C_H(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(A) \cdot V}, \quad (4)$$

Приготовление стандартного раствора из *фиксанала* сводится к то-

му, чтобы количественно перенести содержание ампулы, в которую за-
паяно точно дозированное количество или различных твердых веществ,
или растворов известной концентрации в мерную колбу определенной
емкости (чаще всего 1 л), после чего растворить вещество в дистилли-
рованной воде и полученный раствор разбавить водой до метки.

Приготовление растворов из концентрированных растворов разбавлением. При приготовлении растворов (например, кислот и ос-
нований) используется *разбавление*. В этом случае исходят из того, что
при разбавлении раствора его объем и концентрация будут изменяться,
а общее количество моль или моль эквивалентов растворенного вещест-
ва останется постоянным. Поэтому при разбавлении раствора справед-
ливо равенство:

$$(C_H \cdot V)_{\text{конц}} = (C_H \cdot V)_{\text{разб}} \quad \text{или} \quad (C_M \cdot V)_{\text{конц}} = (C_M \cdot V)_{\text{разб}} \quad (5)$$

Следовательно, зная молярную или нормальную концентрацию
концентрированного раствора, можно вычислить его объем, необходи-
мый для приготовления разбавленного раствора заданного объема и за-
данной концентрации.

Пример 1.

Сколько миллилитров конц. H_2SO_4 ($\rho=1,49$ г/см³), содержащей 60%
 H_2SO_4 , нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора?

Решение:

1. Вычислим молярную концентрацию эквивалента концентриро-
ванной H_2SO_4 :

$$C_H = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot f} = \frac{60 \cdot 1,49 \cdot 10}{49} = 18 \text{ н}$$

2. Если раствор разбавлять, то его объем и концентрация будут из-
меняться, но общее количество эквивалентов растворенного вещества
останется постоянным. Поэтому при разбавлении, как и при титрова-
нии, справедливо равенство: $(C_H \cdot V)_1 = (C_H \cdot V)_2$. Применяя его к рассмат-
риваемому случаю, получим: $18 \cdot V = 0,1 \cdot 500$, откуда $V_{\text{конц}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ мл.

Пример 2.

Рассчитать, какой объем 3 н H_2SO_4 следует прибавить к 1 л 0,6
н H_2SO_4 , чтобы получить 1,5 н раствор?

Решение:

$$(C_H \cdot V)_1 + (C_H \cdot V)_2 = (C_H \cdot V)_3$$

$$3V + 0,6 \cdot 1 = (V_1 + 1) \cdot 1,5$$

Решив полученное уравнение, получим $V=600$ мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Расчеты при определении результатов титриметрического анализа

Химические элементы и их соединения реагируют между собой в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам. Для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$(C_H \cdot V)_A = (C_H \cdot V)_B \quad \text{или} \quad \left(\frac{m}{M_{\text{э}}}\right)_A \cdot 1000 = (C_H \cdot V)_B \quad (6)$$

Соотношение (6) представляет собой следствие закона эквивалентов и является основным расчетным уравнением титриметрического анализа.

Метод отдельных навесок. При титриметрическом определении этим методом навеску вещества растворяют в небольшом произвольном объеме растворителя и проводят титрование всего раствора. Зная объем, $V(B)$, и нормальную концентрацию рабочего раствора, $C_H(B)$, израсходованного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом, можно определить содержание определяемого компонента $m(A)$ по формуле:

$$m(A) = \frac{(C_H \cdot V)_B \cdot M_{\text{э}}(A)}{1000}, (\text{г}) \quad (7)$$

Метод пипетирования. Обычно в титриметрическом анализе навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе определенного объема ($V_{\text{общ.}}$) и для титрования берут не весь раствор, а только часть его (V_a), аликвоту. Поэтому формула для расчета массы определяемого вещества имеет вид:

$$m(A) = \frac{(C_H \cdot V)_B \cdot M_{\text{э}}(A)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общ.}}}{V_a}, (\text{г}) \quad (8)$$

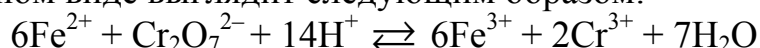
Для нахождения процентного содержания следует учесть массу навески m :

$$\omega = \frac{m_A}{m} \cdot 100\% \quad (9)$$

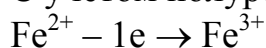
Пример. Навеску 0,1936 г железной руды перевели в раствор, восстановили железо до Fe(II) и довели объем раствора до 100 мл. Вычислить массовую долю Fe(II) в руде, если на титрование 10 мл полученного раствора в кислой среде израсходовано 8,75 мл 0,02н раствора $K_2Cr_2O_7$.

Решение. При титровании железа (II) раствором $K_2Cr_2O_7$ в кислой

среде протекает окислительно-восстановительная реакция, которая в ионном виде выглядит следующим образом:



С учетом полуреакции



находим фактор эквивалентности $f(\text{Fe}^{2+}) = 1$ и вычисляем молярную массу эквивалента железа:

$$M_{\text{э}}(\text{Fe}^{2+}) = f \cdot M(\text{Fe}^{2+}) = 55,85 \cdot 1 = 55,85 \text{ г/моль- экв}$$

Затем рассчитываем массу железа (II) в растворе и процентное содержание железа в руде:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{(C_H \cdot V)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{э}}(\text{Fe}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_a} = \frac{0,02 \cdot 8,75 \cdot 55,85}{1000} \cdot \frac{100}{10} = 0,0978 \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{m} \cdot 100\% = \frac{0,0978}{0,1936} \cdot 100 = 50,52\%$$

Способы титрования

В титриметрическом анализе различают прямое, обратное и косвенное титрование.

Прямое титрование. Прямое титрование основано на том, что к определенному объему определяемого компонента по каплям приливают из бюретки стандартный раствор реагента (титранта). Окончание реакции узнают по изменению окраски индикатора или другим способом. Зная концентрацию раствора титранта и его количество, израсходованное на реакцию с определяемым веществом, можно легко вычислить содержание вещества (формулы 7,8).

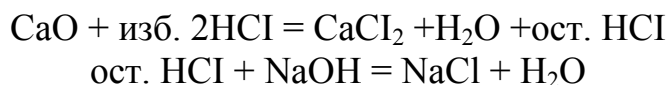
Обратное титрование. Этот прием состоит в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем стандартного раствора D , взятый в избытке. Избыток не вошедшего в реакцию стандартного раствора D оттитровывают стандартным раствором B (титрантом).

$$m(A) = \frac{[(C_H \cdot V)_D - (C_H \cdot V)_B] \cdot M_{\text{э}}(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (8)$$

Пример 2. При определении содержания CaO в образце мела навеску в 0,1500 г обработали 50,00 мл 0,0999 М HCl, остаток кислоты

оттитровали 10,00 мл NaOH ($K=1,01$). Вычислить массовую долю CaO в образце мела.

Решение:



Из условия задачи видно, что определение CaO проводилось методом обратного титрования. Поэтому для расчета массы CaO в образце мела выбираем формулу (6.3.3):

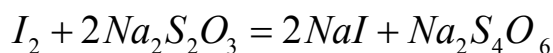
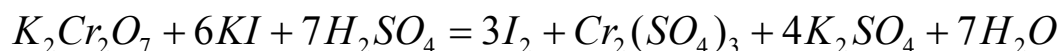
$$m(\text{CaO}) = \frac{[(c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{HCl}} - (c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{NaOH}}] \cdot M(\text{CaO}) \cdot f(\text{CaO})}{1000},$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{(50 \cdot 0,0999 - 0,1 \cdot 1,01 \cdot 10) \cdot 28}{1000} \cong 0,0980 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,0980}{0,1500} \cdot 100 \cong 65,33 \text{ \%}.$$

Косвенное титрование. В некоторых случаях прибегают к особому приему титрования, называемому косвенным, или титрованием заместителя. Сущность его заключается в том, что к определенному объему анализируемого раствора прибавляют какой-либо вспомогательный реагент, реагирующий с определяемым компонентом с выделением эквивалентного количества нового вещества (заместителя), которое оттитровывают раствором титранта.

Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяют путем добавления к его раствору KI и H_2SO_4 . Выделившийся в результате реакции I_2 (заместитель) титруют раствором титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При этом протекают следующие реакции:



Зная количество титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на реакцию с I_2 , количество которого эквивалентно количеству $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нетрудно вычислить содержание дихромата калия в анализируемом растворе:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot M_{\text{э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ХРОМАТОГРАФИЯ	3
Введение	3
1. Сущность хроматографии	4
2. Классификация хроматографических методов	5
Вопросы для самоконтроля	8
3. Ионообменная хроматография	9
3.1. Обменная емкость ионитов	10
3.2. Классификация ионитов	11
3.3. Практическое применение ионообменной хроматографии	12
Вопросы для самоконтроля	12
4. Плоскостная хроматография	13
4.1. Тонкослойная хроматография	13
4.2. Бумажная хроматография	16
Вопросы для самоконтроля	18
5. Газовая хроматография	18
5.1. Газотвердофазная хроматография	19
5.2. Газожидкостная хроматография	20
5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии	21
5.3.1. Основные узлы газового хроматографа	22
5.3.2. Детекторы	24
Вопросы для самоконтроля	25
5.4. Характеристики удерживания	26
5.5. Теоретические представления в газовой хроматографии	28
5.5.1. Теория эквивалентных теоретических тарелок	28
5.5.2. Кинетическая теория	29
5.5.3. Оценка эффективности, селективности и разделительной способности хроматографических колонок	31
Вопросы для самоконтроля	32
5.6. Качественный анализ	32
5.7. Количественный анализ	34
5.8. Практическое применение газовой хроматографии	36
Вопросы для самоконтроля	37
6. Жидкостная колоночная хроматография	38
6.1. Адсорбционная хроматография	38
6.2. Распределительная хроматография	40
6.3. Эксклюзионная хроматография	41
6.4. Особенности жидкостных хроматографов	42
Вопросы для самоконтроля	43
Литература	64
ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	45
Газожидкостная хроматография	45
Работа 1. Определение качественного состава смеси на основе характеристик удерживания	45
Характеристики удерживания	45
Работа 2. Определение количественного состава многокомпонентной смеси	48
Работа 3. Определение критериев разделения	50
Ионообменная хроматография	52
Работа 1. Определение содержания в растворе нейтральных солей	52
Работа 2. Определение динамической обменной емкости катионита	53

Работа 3. Определение ионов никеля и цинка в смеси.....	55
с использованием разделения их на анионите	55
Тонкослойная хроматография	56
Работа 1. Разделение и обнаружение галогенидов	56
Бумажная хроматография	59
Работа 1. Разделение железа (III) и меди (II).....	59
Работа 2. Разделение смеси аминокислот.....	61
Литература	65
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	64
Решение типовых задач.....	65
Газовая хроматография	65
Ионообменная хроматография	66
Плоскостная хроматография.....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	69
Способы выражения концентрации	69
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	73
Расчеты при приготовлении растворов	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	75
Расчеты при определении результатов титриметрического анализа	75

Учебное издание

Татьяна Михайловна Гиндуллина
Надежда Михайловна Дубова

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие по дисциплине
«Аналитическая химия и ФХМА» для студентов направления
240100– «Химическая технология и биотехнология»

Научный редактор
Доктор химических наук, доцент Е.И.Короткова

Подписано к печати .2010. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл.печ.л. . Уч.-изд.л. .

Заказ . Тираж 100 экз. Цена свободная.


Томский политехнический университет
Система менеджмента качества



Томского политехнического университета сертифици-
рована

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.