

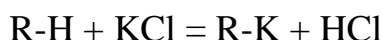
Практика 7

Хроматографические методы анализа

1. Ионообменная хроматография

Пример 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



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: $(C_H \cdot V)_{HCl} = (C_H \cdot V)_{NaOH}$

Таким образом $(C_H \cdot V)_{KCl} = (C_H \cdot V)_{NaOH}$.

Тогда, содержание KCl в анализируемом растворе рассчитывают следующим образом:

$$m(KCl) = (C_H \cdot V)_{NaOH} \cdot M_{\text{Э}}(KCl) = 15 \cdot 0.1 \cdot 74.5 = 111.8 \text{ мг} = 0.1118 \text{ г.}$$

Пример 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:

$$\text{ДОЕ} = \frac{n}{m(\text{ионита})} \left(\frac{\text{МЭКВ}}{\text{г}} \right); n_2 = 1.6 \cdot 5 = 8 \text{ (мЭКВ)}$$

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

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

$$m(\text{Co}^{2+}) = n_3 \cdot M_{\ominus}(\text{Co}^{2+}) = 12 \cdot 29.47 = 353.60 \text{ мг} = 0.3536 \text{ г.}$$

$$M_{\ominus}(\text{Co}^{2+}) = M(\text{Co}^{2+}) \cdot f_{\text{ЭКВ}} = 58.93 \cdot 1/2 = 29.47 \text{ (г/моль экв).}$$

Пример 3. Для определения полной динамической емкости (ПДОЕ) 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 ПДОЕ катионита по кальцию.

Решение.

1. Вычислим количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+} – ионов, пропущенных через катионит: $n_1 = (C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{Ca}^{2+}} = 350 \cdot 0.05 = 17.50$ (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: $n_3 = n_1 - n_2 = 17.50 - 10.90 = 6.6$ (мэкв).

4. Полная динамическая емкость катионита составляет:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{n_3}{m(\text{ионита})} = \frac{6.60}{5} = 1.32 \text{ (мэкв/г).}$$

2. Газовая хроматография

Пример 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%:

$$68.14 + 31.86 = 100 (\%).$$

Пример 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:

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

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;

$m_{ст.}$ – массы 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:

Число т.т. (N) связано с полушириной хроматографического пика ($b_{0.5}$) следующей формулой:

$$N = 5.54 \cdot \left(\frac{\ell_R}{b_{0.5}} \right)^2, \text{ т.е. } 200 = 5.54 \cdot \left(\frac{\ell_R}{3} \right)^2, \text{ откуда } \ell_R = 18 \text{ мм.}$$

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. $t_R = \frac{18}{12} = 1.5$ мин

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. $V_R = 30 \cdot 1.5 = 45$ (мл).

Задача №4. На колонке длиной 2 м расстояние удерживания одного из компонентов равно 20 мм, а полуширина хроматографического пика этого компонента – 4 мм. Рассчитать: а) число теоретических тарелок; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Решение:

Число теоретических тарелок определяем согласно формуле

$$N = 5.54 \cdot \left(\frac{\ell_R}{b_{0.5}} \right)^2 = 5.54 (20/4)^2 = 139 \text{ т.т.}$$

Высота эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) определяется как:

$$\text{ВЭТТ} = L / N = 2000 / 139 = 14.4 \text{ мм}$$