

Лекція 4. Методи розділення елементів та їх ідентифікація

План

1. Загальні положення
2. Класифікація хроматографічних методів.
3. Йонообмінна хроматографія
4. Розподільча хроматографія
5. Паперова хроматографія.

1. Загальні положення.

Хроматографія - універсальний та ефективний фізико-хімічний метод розділення сумішей сполук. Використовують у різноманітних областях науки та техніки для розв'язання наступних основних задач:

- 1) розділення складних систем різноманітного органічного та неорганічного характеру на складові компоненти (наприклад, виділення рослинних та тваринних пігментів);
- 2) концентрація речовин з дуже розведених розчинів (наприклад, мікроелементів з природною (морською) водою, ґрунтом, бідних гірських порід та інше);

Речовини при хроматографуванні не змінюються хімічно, що є важливим при багатьох біологічних дослідженнях. Засновником метода хроматографії був російський біолог М. С. Цвет, що розділив хлорофіл на складові. Сучасні хроматографічні методи дозволяють не тільки розділити речовини, але й виявити їх, ідентифікувати та визначати.

Будь - який хроматографічний метод заснований на розподіленні речовин між двома фазами, з котрих одна нерухома (стаціонарна), інша переміщується відносно першої (рухома). Компоненти суміші разом з рухомою фазою проходять через нерухому та, завдяки різниці в відносних швидкостях переміщення, розділяються. Розподілення речовин пов'язане з сорбційно-десорбційними процесами та можливе у тому випадку, якщо стаціонарна фаза-сорбент - володіє різноманітною сорбційною здатністю по відношенню до кожного компонента при цьому під сорбцією розуміють будь-який процес, пов'язаний з накопиченням того чи іншого компонента в нерухомій фазі чи на межі розподілу фаз. Таким чином, різновид в поведінці окремих компонентів полягає у тому, що вони переміщуються з неоднаковою швидкістю та, відповідно, за один і той самий час проходять різні проміжки шляху (тобто мають різний час утримування).

2. Класифікація хроматографічних методів.

Хроматографічні методи класифікують за різними чинниками (природі фаз, механізму розділення, техніки виконання та інше).

Нерухому фазою може бути тверда речовина, рідина, нанесена на твердий носій, чи гель. Рухомою фазою - рідина чи газ. За агрегатним станом

рухомої фази хроматографія розділяється на рідинну та газову. В залежності від природи твердої фази розрізняють газо-твердофазну та газо-рідинну хроматографію, а також рідинно-твердофазну та рідинно-рідинну.

За механізмом процесу розподілення розрізняють адсорбційну, розподільчу, йонообмінну, йонну, осадкову, та гель-фільтруючу хроматографію.

Хроматографічні методи з рідкою рухомою фазою на практиці розрізняють за технікою виконання, в залежності від того, поміщена нерухома фаза у колонку (колоночна хроматографія), нанесена у вигляді прошарку на пластину, (тонкошарова хроматографія) чи розподілена у вигляді плівки на папері (паперова хроматографія).

Розчинник, що проходить через колонку, називається елюентом, процес переміщення речовини з елюентом - елюєнтуванням. В результаті утворюються окремі хроматографічні зони компонентів суміші, тобто хроматограма.

3. Йонообмінна хроматографія

Йонообмінна хроматографія заснована на обмінній сорбції. При пропусканні розчину, що містить електроліти, через сорбент, має назву йонообмінника. Відбувається зворотній обмін йонів розчину, на йони, що входять до складу йонообмінника. Розділення йонів пов'язане з різною здатністю обміну йонів розчину, що проходить через йонообмінник. Йонообмінні матеріали можуть бути, як органічного так і неорганічного походження. Вони діляться на катіоно- та аніонообмінники, котрі здатні до обміну катіонів та аніонів, відповідно. Йонний обмін – це зворотній та стехіометричний процес. Реакцію обміну між йонами одного заряду схематично можна записати:



де А та В – йони рухомої форми,

А та В – у фазі йонообмінника.

У відповідності з законом діючих мас константа йонної рівноваги:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a'A aB}{aA a'B}, \text{ де}$$

$aA aB$ – активності йонів у рухомій фазі;

$a'A a'B$ – активності йонів у фазі йонообмінника.

Поміняв активності з рівноважними концентраціями, отримаємо:

$$K_{\text{обм}} = \frac{[A'][B] \gamma'A \gamma'B}{[A][B'] \gamma A \gamma' B} = K_{A/B} \frac{\gamma'A \gamma'B}{\gamma A \gamma' B},$$

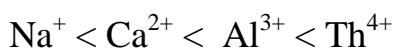
де $K_{A/B}$ – коефіцієнт селективності, що характеризує відносну спорідненість йонів до йонообмінника.

Встановлені ряди спорідненості йонів (сорбційні ряди) по відношенню до певного типу йонообмінників. Наприклад, для йонів

однакового заряду здібність сорбування збільшується зі зменшенням розміру гідратованого йона:

- 1) $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+$;
- 2) $\text{Hg}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Йони різних зарядів розміщені за спорідненістю в наступному порядку:



4. Розподільча хроматографія

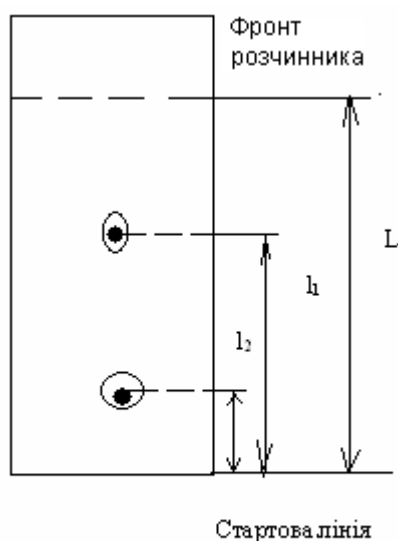
Розподільча хроматографія заснована на різниці розподілення окремих компонентів між двома незмішуваними рідкими фазами - рухомою та нерухою. Нерухома фаза утримується на поверхні інертного носія, поміщеного у колонку. Аналізуючу пробу вводять у колонку та здійснюють переміщення за допомогою рухомого компонента. При цьому відбувається перерозподілення кожного компонента між двома рідкими фазами у відповідності з його коефіцієнтом розподілення : $D = C_H/C_{II}$, де C_H та C_n - концентрації компонента в рухомій та нерухомій фазах, відповідно.

5. Паперова хроматографія.

Паперова хроматографія, відноситься до розподільчої хроматографії. Інертним носієм є спеціальна хроматографічна бумага з певними заданими властивостями. Стаціонарною фазою слугує вода, адсорбована на поверхні паперу, рухомою - зазвичай органічний розчинник, що не змішується з водою. Розподілення компонентів засноване на явищі адсорбції. Нанесені на папері розділені компоненти переходять у рухому фазу та внаслідок капілярності паперу переміщуються з різними швидкостями у відповідності з коефіцієнтом розподілення кожного з них. В початковий момент хроматографування деяка частина речовини з паперу переходить у рухому фазу. Коли органічний розчинник досягає ділянки паперу, що не містить розчиненої речовини, знову відбувається перерозподіл: з органічної фази речовина переходить у воду, фіксовану на папері. У результаті відбувається концентрування кожного компонента в окремій ділянці паперового листа - утворення відповідної зони окремого компонента на хроматограмі.

Переміщення зони хроматографованого компонента встановлюється за величиною коефіцієнта R_f , рівного відношенню швидкості руху зони до швидкості руху фронту розчинника.

На практиці величину R_f визначають як відношення зміщення зони (1) до зміщення фронту розчинника (L) (мал. 14).



Мал. 14 Схема хроматограми на папері

Величина R_f залежить від багатьох факторів: від типу хроматографічної паперу, від природи речовини, складу рухомої фази, умов експеримента та інше. При постійності усіх параметрів хроматографування значення коефіцієнта R_f визначається лише індивідуальними властивостями кожного компонента. Чим більша різниця у величинах тим ефективніше метод їх розподілення. Це може бути використане для розділення та виявлення катіонів в невеликих групах, що отримані методом осадження з використанням будь-яких схем. Необхідно знати лише значення величини R_f катіонів у системі розчинників (табл. 4). Ефективність паперової хроматографії

залежить також від вибірковості та чуттєвості реакції, що використовуються для виявлення компонента. Зазвичай використовують реагенти, що утворюють з певними катіонами забарвлені сполуки.

Т а б л и ц я 4
Значення R_f деяких катіонів
(рухома фаза – суміш HCl та ацетону)

катиони R_f	катиони R_f
Cr^{3+} 0,02	Pb^{2+} 0,70
Ni^{2+} 0,13	Cu^{2+} 0,77
Al^{3+} 0,15	Zn^{2+} 0,94
Mn^{2+} 0,25	Cd^{2+} 1,0
Co^{2+} 0,54	Fe^{3+} 1,0

Т а б л и ц я 5

Реагенти для виявлення катіонів

Катиони	Реагенти	Колір зони
Al^{3+}	алізариновий червоний, пари аміака	рожевий
Ni^{2+}	диметилгліоксим, пари аміака	червоний
Mn^{2+}	аміак, бензидин	синій
Co^{2+}	радонід калія, насичений розчин, сухий препарат, ацетон	синій
Cu^{2+}	гексаціаноферат (II) калія	буро-червоний
Pb^{2+}	йодид калія	жовтий
Zn^{2+}	дитізон у CCl_4	червоний
Cd^{2+}	сульфід натрія	жовтий
Cr^{3+}	2 М NaOH, 3% H_2O_2 ; бензидин	синій