

Лекція 17. Хроматографія.

План

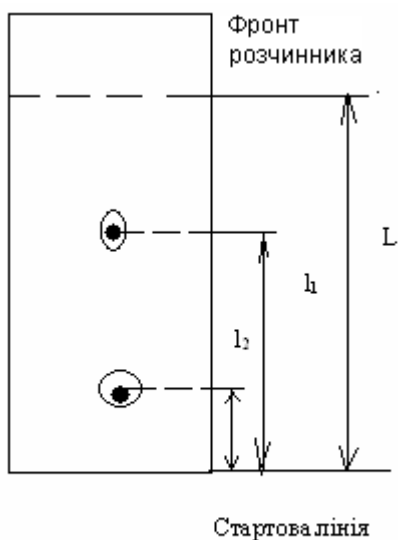
1. Паперова хроматографія.
2. Іонно-обмінна хроматографія.
3. Методика роботи.

1. 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 (l) 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 вибіркості та чуттєвості реакції, що використовуються для виявлення компонента. Зазвичай використовують реагенти, що утворюють з певними катіонами забарвлені сполуки.

Значення R_f деяких катіонів
(рухома фаза – суміш HCl та ацетону)

катіони	R_f	катіони	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

2. Іонно-обмінна 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:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a'_A a_B}{a_A a'_B}, \text{ де}$$

$a_A a_B$ – активності йонів у рухомій фазі;

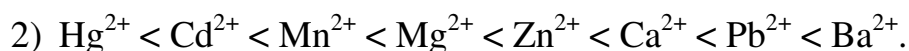
$a'_A a'_B$ – активності йонів у фазі йонообмінника.

Поміняв активності з рівноважними концентраціями, отримаємо:

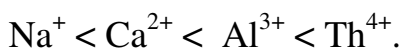
$$K_{\text{обм}} = \frac{[A'][B] \gamma'_A \gamma_B}{[A][B'] \gamma_A \gamma'_B} = K_{A/B} \frac{\gamma'_A \gamma_B}{\gamma_A \gamma'_B},$$

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:



Йони різних зарядів розміщені за спорідненістю в наступному порядку:



3. Методика роботи.

Мета роботи: на основі величини R_f та характерного забарвлення зон визначити катіони, що присутні в:

- 1) $Al^{3+} Mn^{2+} Pb^{2+}$;
- 2) $Cr^{3+} Al^{3+} Cu^{2+}$;
- 3) $Cr^{3+} Ni^{2+} Pb^{2+}$;
- 4) $Cr^{3+} Co^{2+} Cu^{2+}$;
- 5) $Mn^{2+} Co^{2+} Cu^{2+}$;
- 6) $Ni^{2+} Co^{2+} Cu^{2+}; Cd^{2+}$;
- 7) $Ni^{2+} Co^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+}$;
- 8) $Ni^{2+} Mn^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+}$;

В пробірку вносять по одній каплі розчинів хлоридів відповідних катіонів. Катіони свинцю вводять у вигляді розчину нітрата. Розчин може бути з осадом.

Розподілення методом паперової хроматографії проводять у зачинених камерах, так як необхідно уникати випаровувань розчинника з смуги паперу. Можна використовувати циліндр з притертою кришкою, до котрої за допомогою гачка прикріплюють хроматографічний папер шириною 2 см та довжиною 20 см.

Система розчинників (HCl-ацетон) повинна бути внесена в циліндр хроматографування для насичення атмосфери камери парами розчинника.

На відстані 2 см від краю паперової полоски олівцем проводять стартову лінію. З капіляра у центрі цієї лінії наносять краплю вивчаемого розчину чи розчина з осадом. При цьому не варто крапати, а необхідно прижати капіляр до паперу, тобто наносять розчин так, щоб крапля не розпливалась: чим менший розмір, тим більш чіткою буде хроматограма. Діаметр плями зазвичай складає 2-3 мм. Пляму обводять олівцем, висушують над пісчаною банею. Цю операцію повторюють 2-3 рази.

Потім смужку хроматографічного паперу опускають у циліндр так, щоб її кінець був занурений у розчинник не більше ніж на 0,5 см. Пляма не

повинна занурюватись у розчинник. Паперова смужка не повинна торкатися стінок циліндра. Час хроматографування складає приблизно 1,5 – 2 години. Процес завершують після того, як розчинник пройде від лінії старта не менше 10 см. Після цього паперову полоску виймають та ретельно висушують над пісчаною банею.

Вимірюють відстань між стартовою лінією та фронтом розчинника (L). Потім за табличним R_f та експериментальною величиною L розраховують висоту під'єму зони кожного катіона з заданою комбінацією.

Більшість катіонів утворюють невидимі зони, тому хроматограму проявляють дією певних органічних чи неорганічних реагентів – проявників (табл. 5).

Капіляром з реагентом для виявлення катіона торкаються тільки до ділянки хроматограми, відповідному розрахунковому значенню l розміщення зони даного катіона. Характерне забарвлення підтверджує наявність катіона в досліджуємому розчині.

Реагенти для виявлення катіонів

Катіони	Реагенти	Колірзони
Al^{3+}	алізариновий червоний, пари аміака	рожевий
Ni^{2+}	диметилглюксим, 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 M NaOH, 3% H_2O_2 ; бензидин	синій

