

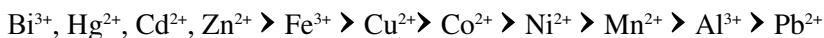
## Хроматографічне розділення та виявлення іонів на папері

Хроматографія на папері – це, в основному, розподільна хроматографія, що ґрунтується на розподілі речовин між двома рідкими фазами. Одна рідка фаза є рухливою (органічний розчинник), друга – нерухомою (вода).

Розподіл методом паперової хроматографії проводять у циліндрах з кришками, до яких прикріплюється за допомогою гачка смужка паперу шириною 2 см і довжиною 17-20 см.

На відстані 2 см від краю паперової смужки олівцем проводять стартову лінію. На лінії старту накреслюють розмір плями (коло 5-7 см). Капілярно у центр кола наносять краплину досліджуваного розчину, притискуючи капіляр до паперу. У циліндр наносять розчинник не більше, як на 0,5 - 1 см висотою, опускаючи смужку з нанесеною краплиною таким чином, щоб пляма не занурювалася у розчин.

Циліндр закривають кришкою. Можна помістити водночас декілька підготовлених паперових смужок. Через 30 хвилин їх дістають та підсушують. Проявляють хроматограму, користуючись відповідними проявниками. Для порівняння необхідно підготувати хроматограму для кожного іона, наявність якого припускається. Наприклад, при використанні як рухомого розчинника ацетону можна розділити цілий ряд катіонів. Вони розподіляються згідно з коефіцієнтом розподілу в наступному порядку:



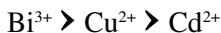
Верхня зона містить іони ртуті, кадмію, цинку, тому вони не можуть бути розділені в одному розчиннику. Після них розташовується зона заліза, міді, кобальту, нікелю, марганцю. Безпосередньо над плямою нанесеної досліджуваної речовини розташована зона алюмінію і в самій плямі залишається свинець.

**Реагенти. Розчинник:** суміш – 80% ацетону та 20% концентрованої хлороводневої кислоти.

**Проявники** для виявлення іонів:  
вісмуту – суміш 8-хіноліну та йодиду калію,

кадмію	–	сульфід натрію,
ртуті	–	йодид калію,
цинку	–	дитизон в чотирьохлористому вуглецю,
заліза	–	гексаціаноферат (II) калію,
міді	–	гексаціаноферат (II) калію,
кобальту	–	роданід калію, спиртовий розчин,
нікелю	–	диметилглюксим,
марганцю	–	бензидин,
алюмінію	–	алізарин S,
свинцю	–	йодид калію.

Застосовуючи як рухому рідину суміш третинного бутилового спирту, ацетону та ацетилацетону можна розділити  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Катіони розташовуються у такому порядку:



На лінію фронту розчинника знаходиться вісмут, трохи нижче – мідь, а над стартовою лінією – кадмій.

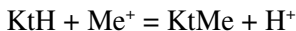
**Реагенти. Розчинник:** суміш 40 % третинного бутилового спирту, 40 % ацетону, 11% води, 4,5 % 6 н азотної кислоти та 4,5 % ацетилацетону.

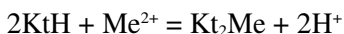
**Проявник:** вісмуту – суміш 8-оксихіноліну з йодидом калію; міді – гексаціаноферат (II) калію; кадмію – сульфід натрію.

### Іонообмінна хроматографія

Існують тверді, нерозчинні у воді речовини, здатні обмінювати іони, які містяться в них або на їх поверхні, на іони того розчину, у який вони занурені. Вони мають назву іонообмінних речовин або іонітів та розподіляються на два класи: катіонообмінні та аніонообмінні речовини.

Якщо катіоніт помістити в розчин електроліту, то він буде поглинати з нього катіони, виділяючи еквівалентну кількість інших катіонів (частіше за все  $\text{H}^+$  або  $\text{NH}_4^+$ ) за реакцією



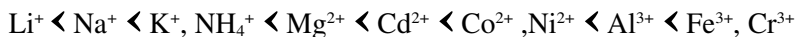


Аніони поглинають з розчину аніони:



як органічні, так я і неорганічні іони.

Різні іони з різною силою поглинаються різними іонами. Наприклад, катіони можна розташувати в такий ряд, у якому кожний наступний катіон поглинається сильніше за попередній.



Якщо, катіоном відновити іонообмінну колонку та пропустити через неї розчин, який містить декілька катіонів, то вони будуть поглинатися з різною силою, тому будуть виникати в колонці різні місця зверху вниз (у кожній частині розташовуються ті іони, які поглинаються слабкіше, у верхній – сильніше). Якщо катіони забарвлені, то в колонці одержуються забарвлені смуги – зони. Наприклад, у розчині знаходяться такі солі:

1.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
2.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{FeCl}_3$
3.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
4.  $\text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_3$
5.  $\text{NiCl}_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
6.  $\text{FeCl}_3 + \text{CuSO}_4$
7.  $\text{FeCl}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$

У колонці, яка наповнена катіоном (оксидом алюмінію) вносять 1 мл досліджуваного розчину. Як тільки верхній рівень розчину зрівнюється з верхнім рівнем катіоніту, додають у колонку 1 мл дистильованої води, після чого спостерігається утворення забарвлених зон окремих катіонів. Окремі катіони поглинаються катіоном, при цьому в розчин з катіоном переходить еквівалентна кількість одноіменно заряджених іонів (частіше за все  $\text{H}^+$ ). Процес обміну є оборотним, тому значення рН вихідного розчину є вирішальним.

При проведенні процесу катіонування слід враховувати наступні обставини:

1. Розчин повинен мати максимальне рН, але не вміщувати осаду основних солей. Перед пропусканням розчину через катіоніт слід розчинити осад у мінімальній кількості 2 н HCl, надлишок якої нейтралізувати декількома краплями NH<sub>4</sub>OH. Якщо в розчині знаходиться осад сульфідів катіонів, які необхідно попередньо доосадити та відокремити сульфати.
2. З метою здійснення повного контакту катіоніту з розчином треба, щоб катіоніт завжди був занурений у рідину, тобто рівень рідини в колонці не повинен бути менший за рівень катіоніту.
3. Досліджуваній та регенеруючій розчини та воду слід додавати в колонку невеликими порціями, спускаючи кожного разу рівень рідини до рівня катіоніту.
4. Після проведення дослідів катіоніт повинен бути відмитий 2 н соляною кислотою, а потім водою до негативної реакції на Cl<sup>-</sup> -іони.

Хроматографічне розділення можна застосувати для виявлення іонів кадмію в присутності іонів міді. Для цього слід розчин аміакатів міді та кадмію, отриманий у ході аналізу, підкислити оцтовою кислотою до рН = 4 - 5 та внести 3 – 4 краплі цього розчину до хроматографічної колонки, наповненої хроматографічним оксидом алюмінію. Як тільки верхній рівень розчину зрівняється з верхнім рівнем катіоніту, до колонки слід додати 3 – 4 краплі розчину ацетату натрію, а потім проявити хроматограму надлишком 1 % спиртового розчину рубеановодневої кислоти або сірководневою водою.

У першому випадку утворенню жовтої зони під чорною, яка відповідає рубеанату міді, вказує на присутність іонів кадмію.

Таблиця 1

## Групове екстракційне розділення за допомогою регулювання рН

Екстрагент	Елементи, що екстрагуються при рН			
	0 - 3	3 - 5	6 - 9	9
Оксіхінолін та його похідні у хлороформі	Al <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Ti <sup>IV</sup>	Be <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>
Купферон у хлороформі	Be <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	-
Бензоілацетон у бензолі	Ba <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>
Ацетил ацетон у бензолі	Be <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	-

Таблиця 2

## Розділення деяких іонів шляхом екстрагування

Іон, що екстрагується	Іони, від яких відокремлюються	Водна фаза	Екстрагент
$Al^{3+}$	$Ti^{IV}, Fe^{3+}$	8-оксихінолін, pH=6	Хлороформ
$VO_3^-$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	NaF, pH=3,5 - 4,5	Розчин 8-оксихіноліну в ізобутанолі
$Cr^{3+}$	$Al^{3+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$	2н HCl	Метилізобутилкетон
$Fe^{3+}$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$	8-оксихінолін, pH=2.2-5,5	Хлороформ
	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$	6н HCl	Метилізобутилкетон
	$Al^{3+}, Co^{2+}$	6н HCl	Диетиловий ефір
<b>Ni</b>	$Co^{2+}$ та ін.	Диметилглюксим, KOH, KCN	Хлороформ
<b>Cu</b>	$Fe^{3+}$	$KH_2PO_4$	Дифенілкарбазон у бензолі
<b>Zn</b>	$Pb^{2+}$	$HNO_3, NH_4SCN$	Диетиловий ефір
	$Sn^{2+}, Sb^{3+}$	Піридин, $NH_4SCN$	Хлороформ
<b>Sb</b>	$Cr^{3+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$	6н HCl	Етилацетат
<b>Bi</b>	$Sn^{2+}, Pb^{2+}$	$HNO_3$ , pH=1	Розчин тіосечовини у хлороформі

## Екстракційне розділення елементів

Метод екстракції ґрунтується на розділенні, частіше за все, комплексних іонів або їх сполук між двома незмішуваними рідинами. Одною з них за умов якісного аналізу є вода, другою – органічний розчинник.

При екстракційному розділенні елементів у вигляді комплексів, особливо з органічними реагентами, вирішальний вплив має рН середовища. Приклади екстракційного розділення елементів наведено у таблицях.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке хроматографія?
2. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу хроматографії?
3. Наведіть класифікацію хроматографічних методів.
4. Які особливості паперової хроматографії?
5. Яку величину використовують для ідентифікації речовини методом паперової хроматографії?
6. Що таке екстракція?
7. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу екстракції?