Методы и приборы контроля окружающей среды

Лекция №6

Тема: **Хроматографические методы анализа**. Хроматогра-фические методы ионообменная, осадочная, адсорбционная, и тонкослойная хроматография.

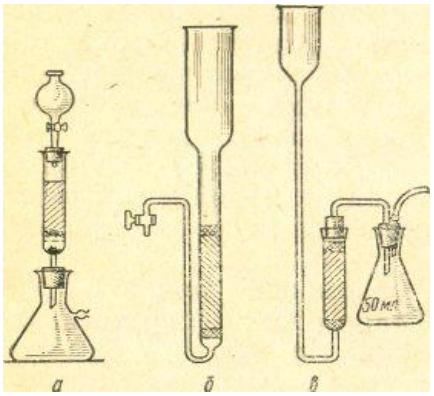
Калимолдина Л.М– к.т.н., сениор-лектор, кафедры ХХТиЭ,/ФПТ (29.04.2024г)

Хроматографический метод анализа был открыт в 1903 году русским ученым М.С. Цветом. Он изучал состав хлорофилла и сумел разделить его на слои с различной окраской, пропуская раствор хлорофилла через трубку с порошком мела. Цветовая гамма подсказала ему, вероятно, название метода (по-гречески «хрома» - «цвет», «графо» - «пишу»). В большинстве современных методик анализа цвет исследуемых образцов не играет никакой роли, но название этого способа исследования сохранилось.

Метод основан на распределении веществ между двумя фазами, из которых одна неподвижная (стационарная), а другая продвигается относительно первой (подвижная фаза).

Для разделения смесей используют различные механизмы сорбции и различные физико-химические свойства компонентов смеси: абсорбция и адсорбция компонентов смеси твердой или жидкой фазами; различная растворимость осадков; реакции ионного обмена; распределение между двумя несмешивающимися жидкостями. Во всех случаях разделения участвуют две фазы – твердая и жидкая, твердая и газообразная, две несмешивающиеся жидкости. Процессы сорбции, осаждения, ионного обмена, распределения между различными фазами протекают непрерывно, при последовательном многократном повторении.

Такой процесс осуществляется в хроматографической колонке (рис. 1). Анализируемую смесь в виде раствора (жидкая фаза) фильтруют через колонку с сорбентом (твердая фаза). Каждое из растворенных веществ адсорбируется на определенном участке и образует зоны адсорбции(первичная или фронтальная хроматограмма). Последующее промывание колонки чистым растворителем разделяет компоненты смеси. Хроматографические методами можно количественно разделить более десятка компонентов смеси, разделить органические соединения, имеющие сходные структуры, неорганические соединения с близкими химическими свойствами, разделять изотопы.



а – колонка с принудительным фильтрованием; б – колонка обычного типа; в – колонка по принципу противотока

Рисунок 6.1 – Хроматографические колонки

Различные варианты хроматографии классифицируют по нескольким признакам:

- *по агрегатному состоянию подвижных фаз – жидкостная и газовая.* В свою очередь газовая хроматография может быть разделена по агрегатному состоянию неподвижной фазы – на газотвердую и газожидкостную;
- *по механизму разделения – ионообменная, адсорбционная, распределительная, осадочная;*
- *по способу проведения процесса или аппаратурного оформления – колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная и тонкослойная).*

Ионообменная хроматография. Ионообменная хроматография основана на явлении обмена ионов, находящихся в растворе, и ионов, адсорбированных твердым адсорбентом. В качестве твердых адсорбентов применяют твердые вещества минерального и органического происхождения – иониты. Иониты, вступающие в обмен с катионами, называют *катионитами*, а с анионами – *анионитами*.

Сорбенты минерального происхождения – слабокислотные катиониты или слабоосновные аниониты. Наиболее часто применяются в качестве катионита оксид алюминия, щелочной силикагель и различные природные алюмосиликаты, фосфат циркония. В качестве анионитов используют оксид алюминия, гидроксид циркония и др.

Катионит на основе оксида алюминия готовят растворением металлического алюминия в растворе NaOH, последующим осаждением выделенного осадка. На поверхности прокаленного Al_2O_3 алюминат натрия образует соединение состава $(Al_2O_3)_m \cdot NaAlO_2$. Подвижные ионы натрия способны к замещению на другие катионы, содержащиеся в растворе:

$$(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^- \,\big|\, Na^+ + MeAn \leftrightarrow (Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^- \,\big|\, Me^+ + NaAn$$

Ионный обмен происходит стехиометрически.

Для каждого ионита все ионы металлов располагаются в определенный адсорбционный ряд по способности замещать друг друга.

Так, н-р, адсорбционный ряд для оксида алюминия:

$H^+ > As^{3+}_2 > Sb^{3+} = Bi^{3+} = Fe^{3+} = Hg^{2+} > UO^{2+}_2 > Pb^{2+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Hg^{2+}_2 > Zn^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} = Cd^{2+} = Fe^{2+} > Tl > Mn^{2+}$

На оксиде алюминия лучше всего адсорбируется водород и хуже всего марганец.

При использовании оксида алюминия в качестве анионита после промывания $(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^- \mid Na^+$ азотной кислотой:

$$(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^- \mid Na^+ + 2HNO_3 \leftrightarrow (Al_2O_3)_m \cdot AlO^+ \mid NO_3^- + NaNO_3 + H_2O$$

получают соединение $(Al_2O_3)_m \cdot AlO_2^+ \mid NO_3^-$, содержащее подвижный анион NO_3^-. Ионный обмен протекает по схеме:

$$(Al_2O_3)_m \cdot AlO^+ \mid NO_3^- + MeAn \leftrightarrow (Al_2O_3)_m \cdot AlO^+ \mid An^- + MeNo_3$$

Аналогичен механизм сорбции и на других ионитах минерального происхождения.

Органические ионообменные сорбенты – ионообменные смолы. Они относятся к группе высокомолекулярных соединений, характеризующихся:

1) трехмерной пространственной структурой макромолекул, обусловливающей способность их противостоять растворяющему действию тех рабочих сред, с которыми они приводятся в соприкосновение, а также устойчивость по отношению к химическим, термическим и механическим воздействиям;

2) наличием присоединенных к структурному скелету смолы диссоциирующих групп, придающих ионитам свойства кислот (катиониты) или оснований (аниониты).

Катионитами называют смолы, поглощающие катионы, а *анионитами* смолы, поглощающие анионы. Применяются также амфотерные иониты или *амфолиты*, способные поглощать одновременно катионы и анионы.

Большинство разнообразных ионообменных смол получают химической обработкой угля или лигнина, а также путем конденсации или полимеризации органических соединений. Сорбционные свойства смол могут быть до известной степени заданы при их приготовлении. *Катиониты* обычно содержат в своих молекулах группы: сульфогруппы —SO_3H, фосфорнокислые группы —$PO(OH)_2$ или карбоксильные группы — COOH; таковы фенолформальдегидные и полистирольные катиониты.

Аниониты представляют собой полиамины – они содержат группы —NH_2, =NH. Имеются аминоформальдегидные, полиаминовые и полистирольные аниониты.

В катионитах и анионитах основу составляет матрица (R), состоящая из нерастворимого химически инертного высокомолекулярного органического вещества. С матрицей соединены ионогенные группы, способные к обмену с ионами раствора. Например, на основе полистирола получают слабоосновный ионит:

$$(—CH_2—CH—C_6H_4—CH_2—NH_3OH)_n$$

Органическая часть продукта – матрица R; —NH_3OH – ионогенная группа.

Аналогично смолу, содержащую аминогруппу, можно представить формулой R —NH_2. После обработки хлористоводородной кислотой:

$R—NH_2 + HCl \leftrightarrow R—NH_3^+ | Cl^-$

Подвижный хлорид-ион способен замещаться на другие ионы:

$R—NH_3^+ | Cl^- + NaOH \leftrightarrow R—NH_3^+ | OH^- + NaCl$

По степени ионизации ионообменные смолы обычно подразделяют на сильнокислотные или слабокислотные катиониты и сильноосновные или слабоосновные аниониты. Промышленностью выпускаются сильнокислотные катиониты КУ-1, КУ-2, сильноосновные аниониты АВ-17, АВ-16, слабоосновные аниониты An-21, An – 18. Они широко используются в аналитической химии для разделения смесей.

Интерес представляют биполярные ионообменные смолы– амфолиты. Эти смолы проявляют свойства и катионита и анионита. Такие иониты позволяют получать ультрачистую воду. Выпускают аниониты с цветными индикаторами, что позволяет визуально устанавливать насыщенные смолы.

Осадочная хроматография. В осадочной хроматографии для разделения веществ используют различную растворимость осадков. Колонки осадочной хроматографии содержат смеси носителя и осадителя. В качестве носителя применяют высокодисперсные вещества, обеспечивающие хорошую фильтруемость раствора, индиферентные к осадителю и хроматографируемому раствору. Осадителями служат вещества, способные реагировать с анализируемым раствором с образованием осадков различной растворимости. Носитель механически растирают с осадителем, затем пропитывают раствором осадителя и высушивают или пропитывают раствором осадителя, не высушивая.

Если через полученную колонку пропускать смесь двух веществ AX и BX, которые реагируют с осадителем MZ, образуя осадки AZ и BZ, то процесс можно выразить так:

$MZ + AX = \downarrow AZ + MX$

Отношение концентраций катионов A^+ и B^+ в насыщенном растворе равно отношению произведений растворимости образующихся осадков:

$[A+]/[B^+] = ПР_{AZ}/ПР_{BZ}$

Если соль BZ менее растворима, чем соль AZ, то она будет выпадать в осадок до тех пор, пока отношение концентрации ионов A+ и B+ в растворе не станет равным отношению произведений растворимости обеих солей. В верхней зоне отлагается менее растворимый осадок, в нижней зоне находится более растворимый осадок.

Носители для осадочной хроматографии— силикагель, оксид алюминия, гидроксид алюминия, сульфат бария, крахмал, песок и др. Целесообразность применения того или другого носителя в каждом отдельном случае зависит от характера разделяемых веществ.

В качестве осадителей применяют реагенты, образующие малорастворимые осадки. Например, для разделения анионов можно использовать в качестве осадителя соль серебра Ag_2SO_4. При пропускании через колонку раствора, содержащего ионы $C1^-$ и CrO_4^{2-}, выпадут осадки: белый AgC1 в верхней зоне и оранжевый $AgCr O_4$ в нижней зоне.

По растворимости малорастворимые осадки можно расположить в ряд, который позволит выбрать осадитель для разделения катионов. Например, ряд гидроксидов:

$Cu(OH)_2 > Mn(OH)_2 > Ni(OH)_2 > Zn(OH)_2 > Pb(OH)_2 > Co(OH)_2 > Cu(OH)_2$

Осадителем служит гидроксид алюминия.

Ряд сульфидов: MnS>FeS > ZnS>NiS > CoS > PbS > CdS> Cu

Осадитель – сульфид аммония или натрия.

Осадочную хроматографию используют для маркировки сплавов. Растворяют стружку анализируемого сплава. Раствор пропускают через колонку. Полученную хроматограмму сплава сравнивают с хроматограммами стандартных сплавов. Каждый сплав дает свою характерную хроматограмму.

Адсорбционная хроматография. Метод основан на различной степени адсорбции ионов или молекул. Если адсорбируемые вещества сами не окрашены, то отдельные зоны хроматографической колонки «проявляют» реактивом, дающим с адсорбированными веществами различно окрашенные соединения.

Так, если через столбик окиси алюминия, который служит адсорбентом, пропустить разбавленный раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Cu^{2+}, то после промывания дистиллированной водой в верхней части адсорбента образуется зона, содержащая Fe^{3+}, а в нижней – зона, содержащая Cu^{2+}. Такое распределение легче обнаружить путем проявления, т. е. пропуская через колонку раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. В верхней части ее получается синий осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]$, а в средней части – розовый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$, (рис. 6.2)

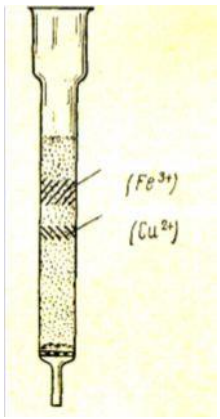


Рисунок 6.2 – Хроматограмма катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} на окиси алюминия

Тонкослойная хроматография. Тонкослойная хроматография (ТСХ) – хроматография на пластинах, является эффективным микрометодом анализа сложных смесей веществ. Преимущество этого метода – быстрота разделения веществ, устойчивость слоя по отношению к агрессивным проявителям и нагреванию. Метод находит широкое применение в химических, биологических и медицинских исследованиях.

Метод ТСХ заключается в следующем: на одну сторону небольшой стеклянной пластинки наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию пластинки наносят пробы веществ (1,2) и их смесей (3) и край пластинки, ниже

стартовой линии погружают в систему растворителей. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение смеси веществ. Границу подъема жидкости (линию фронта) отмечают. Пластинку сушат и промывают. Отмечают положение пятен, отвечающих исследуемым веществам и находящихся между линией старта и линией фронта жидкости. Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии (отрезок АБ), определяют расстояние от линии фронта жидкости до стартовой точки (отрезок АВ). Отношение отрезков АБ и АВ обозначают R_f . Таким образом, величина $R_f = АБ/АВ$ характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе и зависит от качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и почти не зависит от температуры.

В качестве сорбентов для ТСХ применяют силикагель и оксид алюминия, растворителей – хлороформ, эфир, гексан.

В результате анализа получают хроматограмму с пятнами. Для обнаружения на хроматограмме бесцветных пятен применяют физические и химические методы. Для проявления веществ, поглощающих в УФ-области спектра, применяют слои сорбента, содержащие флуоресцирующий индикатор, или орошают хроматограмму раствором флуоресцирующего индикатора. При обнаружении пятен на хроматограммах химическим методом пластинки опрыскивают из пульверизатора реагентами, дающими цветные реакции с разделяемыми веществами. После проявления хроматограммы измеряют R_f.

Основная литература: 3 [195 – 203] Дополнительная литература: 7 [307 – 311] Контрольные вопросы:

1) Какие методы называются хроматографическими? 2) Как устроена хроматографическая колонка?

3) Какие вещества применяют в качестве сорбента в хроматографической колонке?

4) Какая хроматография называется ионообменной? 5) В чем сущность тонкослойной хроматографии?