

К. М. ОЛЬШАНОВА, М. А. ПОТАПОВА,
В. Д. КОПЫЛОВА, Н. М. МОРОЗОВА

Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Москва 1965

Книга является пособием по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. В ней подробно рассмотрены некоторые наиболее часто используемые методики качественного и количественного анализа. Описанию лабораторных работ по каждому виду хроматографического анализа предпослано краткое теоретическое введение.

Книга может быть полезна преподавателям, аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, использующим в своей работе методы хроматографического анализа, а также студентам химических специальностей технологических вузов.

*Ольшанова Галерия Максимовна,
Потапова Мария Александровна,
Копылова Валентина Дмитриевна,
Морозова Надежда Михайловна.*

**Руководство по ионообменной, распределительной
и осадочной хроматографии**

М., Издательство „Химия“, 1965

200 с

УДК 543.544(022)

Редактор *В. Г. Дебабов*
Техн. редактор *М. З. Басина*

T-07582. Подписано к печати 5/VI 1965 г.
Формат 60×90/16. 6,25 бум. л.—12,5 печ. л. Уч.-изд. л. 12,4
Заказ 102 Тираж 8000 экз. Цена 72 к.

Московская типография № 21 «Главполиграфпрома»
Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати
Москва, 88. Угрешская, 12

Предисловие	7
Введение	8
Глава I. Сорбенты в ионообменной хроматографии и методы определения их физико-химических свойств	11
Сорбенты, применяемые в ионообменной хроматографии	15
Получение неорганических сорбентов и бумаги для хроматографии	18
Подготовка ионитов к анализу	21
Определение физико-химических свойств ионитов	23
Определение обменной емкости ионитов в статических условиях	25
Качественная характеристика ионообменных групп методом потенциометрического титрования	25
Определение обменной емкости ионитов по функциональным группам	27
Определения обменной емкости сорбентов в динамических условиях	29
Определение способности ионитов к регенерации в динамических условиях	34
Определение скорости ионообмена	36
Определение химической стойкости ионитов	37
Определение физических свойств ионитов	38
Определение фракционного состава набухших ионитов	38
Определение механической прочности ионитов	39
Определение насыпной массы ионитов	40
Определение плотности ионитов в гидратированном и негидратированном состоянии	40
Определение удельного объема ионитов	41
Определение степени набухаемости ионитов	42
Определение термо- и морозостойкости ионитов	42
Литература	43
Глава II. Ионообменная хроматография	45
Сорбционные ряды неорганических ионов на различных сорбентах	45
Хроматографические колонки и методы изучения ионообменных хроматограмм	47

Растворы и проявители, применяемые в качественном анализе неорганических соединений	48
Ионообменная хроматография в качественном анализе	49
Установление сорбционных рядов неорганических ионов	49
Установление сорбируемости ионов меди, никеля, кобальта и калия на окиси алюминия	50
Определение положения ионов Sn^{2+} в сорбционном ряду на окиси алюминия с применением радиоактивных изотопов ^{113}Sn и ^{125}Sn	51
Обнаружение индивидуальных ионов на окиси алюминия	52
Качественный анализ катионов по группам	55
Анализ катионов третьей аналитической группы	55
Анализ катионов четвертой аналитической группы	57
Анализ катионов пятой аналитической группы	59
Систематический качественный анализ смеси катионов пяти аналитических групп на окиси алюминия	60
Дробное обнаружение ионов из раствора смеси катионов пяти групп	60
Разделение катионов на группы в зависимости от их сорбируемости на окиси алюминия	66
Анализ раствора смеси катионов I, II, III и IV аналитических групп в отсутствие Cl^- -ионов	67
Анализ раствора смеси катионов I, II, III и IV аналитических групп в присутствии Cl^- -ионов	73
Анализ раствора смеси катионов I, II, III аналитических групп	74
Анализ раствора смеси катионов пяти аналитических групп в присутствии Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} -ионов	75
Дробный анализ некоторых рассеянных элементов	76
Бумажная ионообменная хроматография в качественном анализе катионов	83
Получение бумажных хроматограмм	84
Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов третьей аналитической группы	84
Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов четвертой аналитической группы	85
Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов третьей и четвертой аналитических групп	87
Ионообменная хроматография в количественном анализе	89
Определение относительной сорбционной способности ионов и их коэффициентов распределения	91
Определение констант обмена	92
Разделение ионов щелочных металлов на колонке	93
Разделение смеси ионов магния и цезия на цирконилфосфатном сорбенте	94
Анализ бериллиевой бронзы	95
Разделение смеси ионов кадмия и меди	96
Определение фосфат-ионов в фосфоритных продуктах	97
Выделение органических кислот на ионитах	98
Выделение ионов из сильноразбавленных растворов	98
Разделение ионов тяжелых металлов с помощью комплексообразования	99
Получение солей методом ионного обмена на колонке	101
Деминерализация воды при помощи ионитов	102
Литература	103

Глава III. Распределительная хроматография	105
Распределительная хроматография на колонках	106
Распределительная хроматография на бумаге	110
Виды и способы получения распределительных хроматограмм на бумаге	112
Получение восходящей одномерной хроматограммы	112
Получение нисходящей одномерной хроматограммы	114
Получение круговой хроматограммы	116
Получение двумерной хроматограммы	116
Получение электрофоретической хроматограммы на бумаге	119
Получение распределительной хроматограммы методом «обращенных» фаз	120
Получение распределительной хроматограммы в тонком слое	121
Носители, применяемые в распределительной хроматографии	122
Растворители, применяемые в распределительной хроматографии	126
Методы анализа распределительной хроматографии на бумаге	130
Применение специфических цветных реакций	130
Способ «свидетелей»	131
Способ измерения коэффициента R_f	132
Метод визуального сравнения	133
Метод измерения площади пятна	134
Метод измерения интенсивности окраски пятна	135
Метод вымывания (элюации)	137
Распределительная хроматография в качественном анализе	137
Разделение жирных кислот (C_1-C_4)	137
Определение свойств бумаги, применяемой для распределительной хроматографии	139
Определение коэффициента распределения некоторых аминокислот на различных образцах хроматографической бумаги	140
Определение катионов неорганических веществ	141
Разделение и качественный анализ аминокислот	144
Распределительная хроматография в количественном анализе	148
Калибрование пипеток	148
Разделение и количественный анализ аминокислот	148
Определение аминокислот методом элюации с последующим фотоколориметрированием	150
Разделение и количественное определение органических кислот	152
Разделение водорастворимых органических кислот	152
Определение лимонной и яблочной кислот в смеси органических кислот	154
Разделение и полуколичественный анализ сахаров	155
Анализ красителей	157
Определение состава сложного красителя	158
Определение примеси в R-соли	158
Определение примесей в 2-нафтиламино-7-сульфокислоте	159
Электрофоретическое разделение ионов неорганических веществ	160

Разделение аминокислот путем последовательного использования электрофореза и хроматографии	161
<i>Литература</i>	163
Глава IV. Осадочная хроматография	166
Виды осадочных хроматограмм	171
Способы получения осадочных хроматограмм	173
Осадочная хроматография в колонках	173
Осадочная хроматография на бумаге	174
Носители, осадители и проявители, применяемые в осадочной хроматографии	175
Техника эксперимента	177
Аппаратура, применяемая в осадочной хроматографии	178
Методика анализа осадочных хроматограмм	179
Осадочная хроматография в качественном анализе	179
Осадочная хроматография на колонке	179
Хроматограммы гидроокисей железа (III), никеля, меди, кобальта, марганца (II)	179
Хроматограммы гидроокисей ртути (I и II), висмута, меди (II), кадмия, серебра	181
Хроматограммы катионов четвертой аналитической группы на ионите в J-форме	182
Хроматограммы хлорид-, иодид-, бромид-ионов с осадителем—нитратом серебра	183
Осадочная хроматография на бумаге	183
Хроматограммы иодидов серебра, висмута, меди, свинца и ртути (I и II)	183
Хроматограммы силикатов меди, кобальта и никеля	184
Хроматограммы ионов ртути (I и II), меди, кадмия, цинка, никеля и кобальта с осадителем—тиомочевинной	185
Осадочная хроматография в количественном анализе	185
Величина зоны как критерий количественного определения веществ	185
Определение никеля	186
Распределение осадка фосфата кобальта по длине зоны	187
Определение микроколичеств веществ в растворе	190
Примеры определения микроколичеств меди, свинца и олова	192
Сравнительная характеристика методов определения ионов серебра в растворе	195
Разделение веществ при помощи осадочной хроматографии	196
Концентрирование растворов при помощи осадочной хроматографии	196
<i>Литература</i>	197
<i>Приложение</i>	199

Хроматографический метод анализа в последние годы быстро внедряется в самые различные отрасли науки и техники. С помощью хроматографического метода решаются такие трудные проблемы, как разделение близких по свойствам элементов, изотопов, очистка витаминов, гормонов, концентрирование растворов, содержащих следы различных веществ, выделение индивидуальных компонентов из сложных смесей и т. д.

Метод по его значимости не уступает таким важнейшим методам анализа, как спектральный, потенциометрический, полярографический и др.

В данном руководстве приводится подробное описание ряда оригинальных наиболее часто используемых методик качественного и количественного анализа по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Все эти методики проверены на практике, многие из них уже применяются в различных лабораториях.

Описанию лабораторных работ по каждому виду хроматографического анализа предпослано краткое теоретическое введение.

Не претендуя на исчерпывающую полноту приводимого материала, авторы надеются, что книга может оказаться полезной для инженерно-технических и научных работников, аспирантов и студентов, работающих в области хроматографии.

Авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР К. В. Чмутову за ценные советы, данные при подготовке рукописи.

Хроматографический метод был предложен русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. В настоящее время этот метод является общепризнанным физико-химическим методом разделения и анализа самых различных сложных смесей и веществ.

По определению М. С. Цвета, в основе метода лежит свойство растворенных веществ образовывать физические сорбционные соединения с различными органическими и минеральными твердыми веществами. Количество растворенного вещества, входящего в сорбционное соединение с определенным количеством сорбента, зависит от степени раздробленности последнего, от его природы, от природы растворенного вещества и от свойств примененного растворителя.

Таким образом, путем различных комбинаций сорбентов и растворителей возможно разделять смеси близких по свойствам веществ, которые с большим трудом могут быть разделены другими методами.

М. С. Цвет указывал также, что вещества разделяются и в результате других явлений, в частности—неодинаковой скорости диффузии, коагуляции, изменения растворимости и т. д.

Процесс хроматографического разделения проводят следующим образом. Раствор смеси нескольких компонентов пропускают через слой сорбента, помещенного в стеклянную колонку с отверстием в нижнем конце. Отдельные компоненты раствора адсорбируются неодновременно, в результате на сорбенте образуется так называемая *первичная хроматограмма*, состоящая из перекрывающихся зон сорбированных компонентов. В порах сорбента находится раствор, состав которого непрерывно меняется по длине колонки.

В верхней части колонки в основном находятся вещества, которые сильнее сорбируются данным сорбентом, а в нижней части—наименее сорбируемые.

Первичную хроматограмму промывают чистым растворителем, причем первоначально образованные зоны постепенно перемещаются вниз, разделяясь на ряд четких полос, соответствующи-

щих отдельным компонентам исходной смеси. Полученную в результате промывания хроматограмму называют *промытой хроматограммой*.

Промытые зоны хроматограммы могут быть проявлены соответствующим реагентом путем пропускания его через слой сорбента с первичной промытой хроматограммой. Этот процесс, называемый *проявлением хроматограммы*, дает возможность открывать неокрашенные вещества.

Эффективность хроматографического метода определяется различной сорбируемостью веществ и скоростью передвижения зон при промывании чистым растворителем. В связи с этим М. С. Цвет обращал особое внимание на выбор подходящих сорбентов и растворителей в каждом отдельном случае, для каждой исходной смеси различных компонентов.

Таким образом, хроматографический метод М. С. Цвета основан на процессах сорбции и десорбции хроматографируемых веществ.

Основная особенность хроматографического метода состоит в том, что при движении хроматографируемой смеси вдоль колонки происходит многократное повторение процессов, обуславливающих разделение веществ. Многократное повторение основного процесса в динамических условиях и создает необходимые предпосылки для разделения сложной смеси.

Сущность хроматографического метода заключается в следующем. Любая жидкая или газообразная смесь веществ может быть разделена на компоненты в процессе движения ее через колонку, если существуют качественные или количественные различия во взаимодействии между компонентами смеси и разделяющими веществами.

В зависимости от того, какой процесс определяет разделение веществ хроматографическим методом, последний подразделяется на следующие виды.

Адсорбционная хроматография использует различие в способности компонентов к адсорбции (избирательной адсорбции) на том или ином сорбенте.

Адсорбция и десорбция веществ в колонке происходят под действием межмолекулярных сил. Поскольку хроматографируемые вещества имеют различную сорбируемость, смесь их разделяется на компоненты.

Ионообменная хроматография основана на обменной адсорбции, т. е. ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав ионообменника. Хроматограммы при этом образуются вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. Реакция ионного обмена обратима.

Распределительная хроматография основана на явлении распределения растворенных веществ между двумя несмешивающи-

СОРБЕНТЫ В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

мися растворителями. Таким образом, в распределительной хроматографии используются различия в коэффициентах распределения хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами—подвижным и неподвижным растворителем.

Различие коэффициентов распределения определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси, поэтому в конечном итоге образуется хроматограмма, состоящая из отдельных зон компонентов смеси.

Осадочная хроматография использует принцип последовательного осаждения малорастворимых соединений.

При пропускании анализируемого раствора через носитель, смешанный с соответствующим осадителем, образуется осадочная хроматограмма, причем пространственное размещение образующихся осадков сверху вниз по колонке происходит в порядке увеличения их растворимости.

В ряде случаев разделение веществ может происходить в результате нескольких одновременно действующих физико-химических явлений. Это приводит к образованию хроматограммы смешанного типа. Однако один из процессов бывает доминирующим.

Простота, эффективность и универсальность хроматографического анализа обусловили широкое применение хроматографии в органической и неорганической химии, биологии, медицине, физике и во многих других отраслях науки и техники.

За последние годы достигнуты большие успехи в области разработки теоретических положений, а также практического применения хроматографического анализа.

В настоящее время хроматографический метод используется для решения следующих задач:

1. Разделение сложных смесей как органических, так и неорганических соединений на компоненты, разделение растительных и животных пигментов, изотопов, редкоземельных элементов и т. п.

2. Очистка веществ от примесей.

3. Выделение из сложных смесей индивидуальных веществ: витаминов, гормонов, антибиотиков, канцерогенных веществ и т. д.

4. Концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов.

5. Определение идентичности веществ.

6. Исследование молекулярной структуры некоторых соединений путем установления определенной связи между сорбируемым и строением данного вещества.

7. Анализ неорганических и органических соединений.

Нет сомнения, что в ближайшем будущем этот метод еще шире будет применяться для решения самых разнообразных задач химии, биологии и смежных с ними областей науки и техники.

Ионообменная хроматография—один из видов хроматографического метода, основана на обратимом (стехиометрическом) обмене ионов, содержащихся в растворе, на подвижные ионы ионообменника. Хроматограммы при ионообменной хроматографии образуются вследствие разной способности к обмену различных ионов хроматографируемого раствора.

Ионообменная хроматография за последние годы стала одним из важнейших методов препаративного разделения и аналитического исследования смесей различных неорганических и органических соединений. Хорошие результаты были получены при разделении лантанидов, выделении трансураниевых элементов и даже при обогащении изотопов.

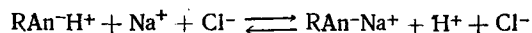
В соответствии с терминологией, принятой для хроматографического метода, ионообменную хроматографию делят на фронтальный анализ, вытеснительную хроматографию и элюентную хроматографию. При фронтальном анализе исследуемую смесь все время подают в верхнюю часть колонки и следят за появлением «фронтов» отдельных компонентов в вытекающем растворе. В этом методе разделение на фракции не достигается, поэтому фронтальный анализ непригоден ни для препаративного разделения, ни для количественного анализа. По двум другим методам разделяемую смесь вначале адсорбируют в верхней части колонки, а затем элюируют соответствующим растворителем (элюентная хроматография) или раствором (вытеснительная хроматография). При вытеснительной хроматографии применяют растворы веществ, ионы которых более подвижны, чем ионы любого из компонентов смеси. Поэтому ионы, содержащиеся в промывном растворе, вытесняют из адсорбента менее сильносвязанные ионы разделяемых веществ. Выходная кривая вытеснительной хроматографии имеет ряд пиков, соответствующих отдельным компонентам разделяемой смеси в порядке возрастания подвижности ионов. Эта кривая заканчивается большим пиком, соответствующим вытесняющему веществу.

Во всех перечисленных видах ионообменной хроматографии имеет место многократное повторение актов ионного обмена.

В зависимости от того, происходит ли обменная сорбция положительно заряженных ионов (катионов) или отрицательно заряженных ионов (анионов), ионообменники (иониты) делят соответственно на катиониты и аниониты.

Для иллюстрации ионообменных процессов можно привести следующие ионообменные реакции:

Катионообменный цикл



Анионообменный цикл



где R—остаток, образующий вместе с ионогенной группой элементарную ячейку ионита;

An⁻, Kt⁺—неподвижные анион и катион, связанные с твердым сорбентом.

Специфичность поглощения ионов хроматографируемого раствора ионитом зависит от его природы и структуры, а также от природы хроматографируемого иона и от условий эксперимента (температуры опыта, величины pH раствора и других факторов).

Основная цель применения ионообменной хроматографии для многочисленных задач технологии и анализа состоит в разделении смесей и поглощении отдельных компонентов их. Естественно, что и теория ионообменной хроматографии должна основываться на рассмотрении одновременного процесса обмена всех компонентов смеси. Однако до настоящего времени при расчетах как по статике, так и по динамике ионного обмена обычно исходят из законов статике обмена индивидуальных ионов. Степень такого приближения не всегда обоснована. Упрощенный подход объясняется в основном тем, что расчет реальных систем, представляющих собой смеси ионов, связан с громоздкими математическими вычислениями, которые для задач статике сводятся к решению систем нелинейных алгебраических уравнений, а для задач динамики— к решению систем нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными. Многочисленные работы по статике обмена индивидуальных ионов свидетельствуют о том, что даже в этой сравнительно более простой области исследования окончательно не решены вопросы о механизме обмена и, следовательно, о количественных закономерностях, которым подчиняется обмен.

Предложено несколько как эмпирических, так и теоретических (соответственно разным точкам зрения на механизм обмена) обоснованных уравнений для описания процесса обмена. Приня-

то, что наиболее точно статика ионного обмена описывается уравнением Б. П. Никольского¹:

$$\frac{A_1^{1/z_1}}{A_2^{1/z_2}} = K_{1,2} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}$$

где A₁ и A₂—активности сорбируемых ионов в ионите;
a₁ и a₂—активности поглощаемых ионов в жидкой фазе;
z₁ и z₂—заряды обменивающихся ионов;
K_{1,2}—константа ионного обмена.

Уравнение справедливо для всех случаев, когда: 1) при замене одного иона на другой объем ионита не меняется; 2) нет химического взаимодействия между ионами и каркасом ионита и между отдельными ионами в ионите (коэффициенты активности сорбированных ионов равны единице); 3) нет молекулярной сорбции, а также сорбции ионов противоположного заряда; 4) микроструктура ионита такова, что нет препятствий для проникновения разделяемых ионов внутрь частицы ионита (разделяемые ионы малы по сравнению с величиной микропор).

Теорию обмена смеси из двух и более различных ионов разработывал Е. Н. Гапон². Исходя из гипотезы о независимости обмена любой пары ионов^{2,8} от остальных и составляя уравнения балансов, Е. Н. Гапон вывел расчетные формулы для обмена смеси однозарядных ионов. Некоторые исследователи⁴ считают, что в области больших (>0,1 н.) концентраций растворов необходимо учитывать присутствие других ионов.

Практический интерес представляет метод определения константы обмена по данным хроматографирования. Эта методика отличается простотой и сводится к снятию выходной кривой. Она может быть рекомендована для лабораторного практикума (описание работы см. стр. 92). Связь между найденным на опыте объемом раствора, который должен быть пропущен через колонку до появления максимума на выходной кривой, и константой обмена выражается уравнением:

$$K = \frac{V_{\max} [H^{+}]^z}{a^z V}$$

где V_{max}—объем промывного раствора, соответствующий максимуму выходной кривой, мл;

[H⁺]^z—концентрация ионов водорода в промывном растворе кислоты, мг-экв/мл;

z—заряд вытесняемого иона;

a—полная емкость ионита, мг-экв/мл;

V—объем, занимаемый взятой для опыта навеской ионита, мл.

Процесс ионного обмена совершается быстро, и в определенных, хотя и сравнительно редких, случаях равновесие может наступить мгновенно, если процесс не осложняется тормозящими факторами. Поскольку иониты существенно отличаются друг

от друга по своим свойствам, то и ионообменные процессы между твердой и жидкой фазами совершаются с различной скоростью.

Помимо различия в строении ионитов и в свойствах обменивающихся ионов, важным фактором, определяющим скорость процессов ионообмена между двумя фазами, является во многих случаях диффузия. Обмен ионов между ионитом и раствором происходит путем проникновения ионов из раствора в зерна адсорбентов, при этом происходит и обратный процесс—диффузия подвижных ионов из зерен в раствор. Если скорости диффузии ионов в глубь зерна и обратно одинаковы, то процесс ионообмена, происходящий в единице объема, может быть описан уравнением диффузии для шарообразной частицы⁵:

$$\frac{dqr}{d\tau} = D \frac{d^2qr}{dx^2}$$

Беррер⁶ дал решение этого уравнения в следующем виде:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 r}{r^2}\right)$$

где $F = \frac{q_{\tau}}{q_{\infty}}$ —отношение продиффундировавшего количества вещества через n -слоев в шарообразной частице за время $\tau(q_{\tau})$ к равновесному количеству поглощенного вещества (q_{∞});

D —коэффициент диффузии, $см^2/сек$;

τ —время, $сек$;

r —радиус частицы, $см$.

С помощью этого уравнения можно рассчитать коэффициент диффузии (D) при разной продолжительности контакта ионита с раствором. Если полученная величина D постоянна, то можно утверждать, что скорость поглощения ионов обусловливается явлением диффузии.

Вопросами кинетики сорбции, а также ионного обмена занимались многие исследователи⁷⁻¹³.

Одной из задач теории динамики сорбции и хроматографии является вывод уравнения выходной кривой, т. е. определение зависимости концентрации вещества на выходе колонки от количества вещества, прошедшего через колонку. Уравнение выходной кривой обычно получают путем совместного решения уравнения материального баланса колонки с уравнением кинетики сорбции или ионного обмена при определенных начальных и граничных условиях¹⁴. Однако такая система сложна, в первую очередь вследствие сложности уравнений кинетики¹⁵.

Уравнение выходной кривой для начальной стадии динамики (стадии формирования фронта) легко может быть получено применением методов решения дифференциальных уравнений¹⁶. При этом возможны два пути: первый предполагает решение в конеч-

ных разностях уравнений материального баланса колонки совместно с уравнением кинетики сорбции или ионного обмена; второй отличается от первого тем, что для расчета выходных кривых методом конечных разностей используют не уравнения кинетики ионного обмена, а уравнение изотермы ионного обмена.

Оба способа решения уравнения динамики в литературе обычно носят названия послыонного метода¹⁷. Впервые его использовали Мартин и Синдж¹⁸. Из советских ученых послыонный метод первыми применили Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон для расчета ионообменной равновесной хроматограммы¹⁹. Этот метод был обобщен и использован для расчета молекулярной и ионообменной хроматограмм В. В. Рачинским²⁰, давшим теоретическое описание динамики обменной сорбции однозарядных ионов при стационарном режиме и указавшим на возможность использования этого метода для решения задач динамики обменной сорбции с разной зарядностью ионов²¹.

Вопросы динамики ионного обмена достаточно полно изложены в ряде работ отечественных и зарубежных ученых^{10-13, 15, 22-27}.

СОРБЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионообменные сорбенты должны обладать следующими свойствами:

1) содержать подвижные ионы, способные к обмену на ионы исследуемого раствора;

2) обладать избирательной сорбцией по отношению к веществу разделяемой смеси;

3) обладать максимально возможной поглотительной способностью (емкостью поглощения), выражаемой обычно в миллиграмм-эквивалентах или миллимолях вещества, сорбируемого единицей массы или объема поглотителя, например 1 г или 1 мл;

4) быть однородными, иметь высокую степень дисперсности с одинаковой величиной зерен, достаточной для обеспечения необходимой скорости сорбции и равномерного прохождения с требуемой скоростью раствора через колонку;

5) иметь ограниченную набухаемость, не растворяться в хроматографируемом растворе и не вступать в химическое взаимодействие с растворителями и хроматографируемыми ионами;

6) быть устойчивыми по отношению к той среде, в которой они используются, и обладать механической прочностью в условиях применения.

Вещества, употребляемые в качестве ионообменных сорбентов, подразделяются на два основных класса: неорганические и органические сорбенты. Как те, так и другие могут быть естественными и искусственными.

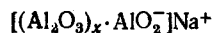
Наиболее часто применяемыми неорганическими сорбентами являются окись алюминия, карбонат кальция, окись магния, окись цинка, силикагель, пермутит, глаукониты, бентонит-аскангель, фосфат циркония и титанильные полимеры, цеолиты, активированный уголь и другие. В качестве органических сорбентов употребляются целлюлоза, крахмал, сахароза, инулин, синтетические иониты.

Для качественного определения ионов широко применяются неорганические сорбенты: окись алюминия, пермутит и бумага для хроматографирования. Эти сорбенты используются и в жидкостной хроматографии, особенно при работе с окрашенными веществами. Высокая избирательная способность окиси алюминия дает возможность хорошо различать зоны распределения окрашенных ионов и молекул при адсорбции их из растворов, что очень важно в аналитической хроматографии.

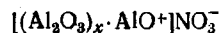
Однако недостаточно высокая обменная способность окиси алюминия и бумаги для хроматографирования ограничивает их применение в сорбционной технологии.

Окись алюминия обладает при определенных условиях свойствами как катионита, так и анионита. Сорбционные свойства окиси алюминия зависят от способа ее приготовления. Химически чистая окись алюминия практически не обладает способностью к ионному обмену. Для использования окиси алюминия в качестве ионита ее активируют, т. е. придают ей ионогенную группу, способную к обмену.

Е. Н. Гапоном и Г. М. Шуваевой²⁸ разработан способ получения окиси алюминия осаждением ее из раствора алюмината натрия. Приготовленный этим способом препарат называется алюминатной окисью алюминия*. По данным этой работы, окиси алюминия (катиониту) соответствует следующая формула:



Для хроматографирования анионов окись алюминия переводят в анионит обработкой ее 2 н. азотной кислотой. Полученному аниониту соответствует формула:



Обменная емкость окиси алюминия составляет 0,1—0,2 мг-экв ионов на 1 г сухого вещества.

Пермутиты представляют собой искусственные гидратированные алюмосиликаты. Вследствие сравнительно большой емкости поглощения пермутиты широко применяют как сорбенты в про-

* Алюминатная окись алюминия, применяемая для хроматографирования, в дальнейшем называется окисью алюминия.

цессах обессоливания воды, очистки растворов от примесей, разделения смеси веществ, для извлечения ионов из отходов производства.

Составу пермутита соответствует формула²⁹:



где Me—одновалентный металл.

Обменная емкость пермутита составляет 2—3 мг-экв/г.

Бумага для хроматографии. Бумагу для хроматографии готовят путем пропитывания фильтровальной бумаги различными химическими реагентами, обладающими ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами хроматографируемого раствора.

Ионообменные высокомолекулярные вещества. Синтетические ионообменные смолы представляют собой искусственно полученные органические высокомолекулярные соединения, ограниченно набухающие в водных растворах электролитов, а также в полярных растворителях, и обладающие ионообменными свойствами. Ионообменная способность ионитов обуславливается активными группами, закрепленными на «каркасе» высокомолекулярных соединений. Поэтому с электрохимической точки зрения всякий ионит представляет собой сложный поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, связанный ионной связью с подвижными ионами противоположного знака.

В настоящее время синтезированы иониты, обладающие как кислотными, так и основными свойствами³⁰⁻³².

От степени диссоциации ионогенных групп зависит, насколько сильно выражены основные или кислотные свойства ионита. В зависимости от этого различают четыре группы ионитов:

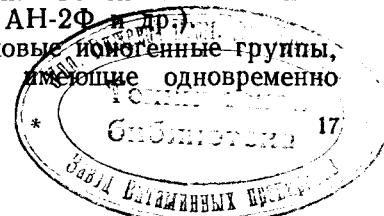
1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы (сульфокислотные, фосфорнокислотные и другие). Эти катиониты способны к обмену ионов в кислотной, нейтральной и щелочной средах (КУ-1, КУ-2, СДВ и другие).

2. Слабокислотные катиониты, содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (карбоксильные, фенольные и другие), которые могут обменивать ионы при pH > 7 (КБ-2, КБ-4 и др.)

3. Сильноосновные аниониты—высокомолекулярные соединения, содержащие четвертичные аммонийные или пиридиниевые группировки. Эти аниониты способны к обмену ионов в кислотной и нейтральной средах (АВ-17, АВ-18, АВ-19 и др.).

4. Слабоосновные аниониты—высокомолекулярные соединения, содержащие первичные, вторичные или третичные аминогруппы, а также пиридиниевые основания. Обмен ионов на анионитах происходит при pH < 7 (АН-23, АН-2Ф и др.).

Иониты, содержащие только одинаковые ионогенные группы, называются *монофункциональными*, а имеющие одновременно



несколько различных групп—*полифункциональными*. Иониты, содержащие группы, способные диссоциировать по кислотному и основному типу в зависимости от рН среды, называются *амфотерными*.

В некоторых случаях высокомолекулярные соединения могут быть отнесены одновременно и к сильнокислотным, и к слабокислотным катионитам. Например, иониты, содержащие моноза-

мещенную фосфорную кислоту $R-P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$. По величине первой

константы диссоциации фосфорной кислоты иониты можно отнести к сильнокислотным, а по величине второй—к слабокислотным. Наличие в молекуле высокомолекулярного соединения групп, способных к комплексообразованию, может в некоторых случаях вызвать резкое изменение кислотных или основных свойств ионитов.

Кроме приведенной классификации, известна также рациональная классификация ионитов, данная Б. П. Никольским³³, включающая всевозможные типы ионитов.

Свойства ионитов в основном зависят от количества межцепных связей макромолекулы каркаса, прочности связи фиксированных поливалентных ионов (активных групп) на каркасе ионита, от степени диссоциации активных групп. Механическая прочность и химическая устойчивость ионитов определяются как стойкостью самого макромолекулярного каркаса, так и прочностью связей активных групп с ним. Химическая стойкость ионита зависит также от количества поперечных связей между линейными цепями полимеров.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ И БУМАГИ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Приготовление алюминатной окиси алюминия³⁴. Раствор алюмината натрия готовят растворением металлического алюминия, взятого в виде стружки или порошка, в 30%-ном растворе NaOH. (Приготовление алюмината натрия из $AlCl_3$ или какой-либо другой соли алюминия нецелесообразно из-за трудности последующего отмывания аниона.) Объем раствора NaOH берут в некотором избытке, таким образом, чтобы весь растворяемый алюминий был переведен в алюминат и не оставалось осадка окиси алюминия.

На 1 л 30%-ного раствора NaOH берут 101 г металлического алюминия. Алюминий растворяют в стакане емкостью 2—3 л. Реакция протекает очень бурно, поэтому алюминий добавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании. Вначале реакционную смесь охлаждают льдом, а затем, когда большая

часть алюминия прореагирует, целесообразно для окончательного растворения остатков его слегка подогреть смесь на водяной бане.

Полученный раствор алюмината натрия фильтруют через стеклянный фильтр № 3 и разбавляют водой примерно до 2%-ной концентрации в пересчете на Al_2O_3 . В этот раствор, подогретый до 70—80 °С, пропускают двуокись углерода до полного осаждения гидроокиси алюминия. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до тех пор, пока рН промывных вод не будет равен 8 (почти до исчезновения красного окрашивания с фенолфталеином).

Отмытую от избытка щелочи гидроокись алюминия высушивают при 100—130 °С, измельчают в фарфоровой ступке и прокаливают 10 мин в печи при 800 °С. Суспензия алюминатной окиси алюминия (1 г окиси алюминия на 6 мл воды) должна иметь рН 9,4—9,6.

Приготовление пермутита. Пермутит-натрий получают в виде геля при сливании растворов алюмината натрия и силиката натрия^{29, 34, 35}.

Раствор алюмината натрия (полученный по методике, описанной выше) разбавляют водой примерно до 2%-ной концентрации (в пересчете на Al_2O_3).

Два объема полученного раствора алюмината натрия и три объема 2%-ного раствора силиката натрия (в пересчете на SiO_2) при комнатной температуре быстро сливают при очень энергичном перемешивании. Образовавшийся гель через 12—15 ч оседают от избытка жидкости фильтрованием на воронке Бюхнера, при этом отсасывают возможно большее количество жидкости. Затем гель наносят на стекло слоем 0,5—1 см и высушивают при комнатной температуре. Сухой гель слегка измельчают и отмывают от избытка щелочи сначала холодной, затем горячей дистиллированной водой. Последние порции промывной воды должны иметь рН 9,5—9,8.

Обычно промывание ведут до появления видимой опалесценции промывных вод, что указывает на начало разложения пермутита.

После промывания пермутит снова высушивают до воздушно-сухого состояния и истирают в ступке до требуемой величины зерна. Желательно отсеять мелкую фракцию с диаметром частиц меньше 0,2 мм.

Аналогичным способом приготавливают пермутит-калий, только в этом случае гель получают при сливании алюмината калия и силиката калия.

Приготовление бумаги для хроматографии³⁶. 1-й способ. В 4 н. растворе NaOH растворяют металлический алюминий в таком количестве, чтобы весовые отношения между алюминием и

щелочью составили 1 : 1,2. Из приготовленного раствора разбавлением получают 1 н., 0,1 н. и 0,05 н. растворы, которые применяют для пропитывания бумаги. Бумагу после пропитывания выдерживают на воздухе в течение недели для разложения алюмината натрия под действием паров воды и двуокиси углерода, содержащихся в воздухе. Желательно бумагу систематически смачивать водой при помощи пульверизатора.

2-й способ. К 4 н. раствору хлорида алюминия прибавляют такое количество 4 н. раствора едкого кали, не содержащего карбонатов, чтобы весь алюминий был осажден в виде гидроокиси, которую затем растворяют в избытке раствора NaOH. Из полученного раствора разбавлением готовят 1 н., 0,1 н. и 0,05 н. растворы и к ним добавляют уксусную кислоту до появления легкой муты гидроокиси алюминия, затем бумагу пропитывают соответствующим раствором, промывают водой в течение 4—5 ч при 2—3-кратной смене воды и высушивают на воздухе³⁷.

3-й способ. Фильтровальную бумагу смачивают 4 н., 1 н. или 0,05 н. раствором хлорида алюминия, затем высушивают на воздухе и выдерживают 10 мин в растворе карбоната натрия соответствующей концентрации, после чего тщательно промывают и высушивают до воздушно-сухого состояния³⁴.

4-й способ. Приготавливают коллоидный раствор гидроокиси алюминия, для чего 2,5 г $AlCl_3$ растворяют в 100 мл воды, добавляют 2 капли метилового красного и осаждают 25%-ным раствором NH_4OH , прибавляя последний по каплям до перехода окраски индикатора.

Осадок $Al(OH)_3$ отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до удаления ионов хлора (проба с раствором $AgNO_3$ должна давать слабую муть). Осадок переносят в колбу емкостью 0,75 л и добавляют 350 мл воды. Для пептизации осадка колбу с содержимым кипятят в течение 3—4 ч, прибавляя через каждые 30 мин 3—5 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты. Раствор охлаждают, дают отстояться осадку и сливают прозрачный раствор в чистую колбу. Полученный коллоидный раствор должен иметь слабую опалесценцию.

Фильтровальную бумагу марки «синяя лента» высушивают при температуре 80 °С. После высушивания каждый фильтр в отдельности погружают на 1—2 мин в коллоидный раствор гидроокиси алюминия и промывают пятикратным погружением в воду. Затем бумагу подвергают сушке и процессу «дозревания» на воздухе в течение двух-трех суток. После этого бумага готова к употреблению. Качество бумаги проверяют озолением ее при 800 °С. При условии хорошей пропитки после сжигания остается скелет фильтра, состоящий из окиси алюминия. При этом масса окиси алюминия должна составлять не менее 0,2—0,3% от массы фильтра в воздушно-сухом состоянии при температуре 20 °С.

Ионит должен быть практически нерастворим и свободен от примесей низкомолекулярных соединений, растворимых в кислотах, щелочах, в воде и органических растворителях, а также от неорганических соединений, так как примеси придают иониту самые разнообразные свойства⁷ (изменение окислительно-восстановительных свойств, химической устойчивости и т. п.). Особенно важна тщательная очистка ионитов, применяемых в медицине и пищевой промышленности.

Обычно свежеприготовленный ионит обрабатывают растворами электролитов, при этом из него удаляются растворимые вещества, окрашивающие раствор.

Выпускаемые промышленностью ионообменные смолы часто бывают загрязнены солями железа и других металлов, которые попадают в них при синтезе в результате коррозионного действия реакционной среды на аппаратуру. Для удаления этих примесей смолы необходимо обработать раствором соляной кислоты.

Помимо минеральных примесей в ионитах обычно содержатся низкомолекулярные органические вещества, представляющие собой либо продукты распада высокомолекулярных фракций, либо вещества, не вошедшие в реакцию синтеза. Обычно они более или менее хорошо растворимы в щелочных растворах, а часто, в небольшой степени, даже в воде.

Для того чтобы исключить попадание органических примесей в рабочие растворы при ионообменных процессах, смолы рекомендуется тщательно промывать растворами щелочей.

Для всех работ необходимо применять иониты, подсушенные на воздухе до такого содержания влаги, чтобы зерна ионита легко отделялись друг от друга.

В большинстве случаев для исследований применяют катиониты в H-форме, а аниониты в OH-форме.

Подготовка катионитов. Катионит с размером зерен 0,25—0,5 мм в количестве 200 г заливают в химическом стакане не менее чем пятикратным объемом насыщенного раствора NaCl и оставляют на 24 ч для набухания, затем жидкость декантируют и катионит переносят в делительную воронку и промывают пять раз не менее чем 30-кратным (по объему) количеством 5%-ного раствора HCl, оставляя каждый раз катионит в контакте с раствором кислоты в течение двух часов, при периодическом перемешивании, после чего катионит отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Отмытый от кислоты катионит в H-форме отфильтровывают на воронке Бюхнера и подсушивают на воздухе или на фильтровальной бумаге до такого состояния, чтобы зерна ионита отделялись одно от другого. Подготовленный таким образом катионит помещают для хранения в стеклянную банку с притертой пробкой.

Для проведения работы, требующей высокой чистоты, рекомендуется следующий способ обработки ионитов.

Помещают в большую делительную воронку 200 г предварительно набухшего в насыщенном растворе NaCl технического катионита, промывают его дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, затем приливают в воронку 5%-ный раствор едкого натра и оставляют стоять в течение 3—4 ч. После этого жидкость удаляют из воронки, а к иониту прибавляют свежую порцию раствора щелочи. Такую обработку повторяют 3—4 раза до исчезновения окраски удаляемого раствора. При этом концентрация раствора щелочи должна быть равна исходной.

Для приготовления ионитов особой чистоты, например для применения в медицине и пищевой промышленности, необходимо контролировать процесс обработки не только по цвету промывного раствора, но и по его окисляемости (см. стр. 38). Окисляемость фильтрата должна достигнуть порядка окисляемости дистиллированной воды. Для большинства катионитов расход щелочи при этом составляет 15 объемов 5%-ного раствора на 1 объем набухшего ионита.

После щелочной обработки катионит промывают 10 объемами дистиллированной воды, а затем растворами соляной кислоты: сначала 5 объемами 5%-ного, затем 5 объемами 10%-ного и, наконец, 15%-ным раствором до полного исчезновения в фильтрате ионов железа (проба с роданидом аммония).

После обработки кислотой катионит тщательно промывают дистиллированной водой до полного исчезновения в фильтрате хлор-ионов (проба с нитратом серебра).

Если катионит предназначен для биохимических работ или для работы с пищевыми продуктами, то после обработки кислотой и отмывки водой его дополнительно промывают 5%-ным раствором перекиси водорода, затем 96%-ным спиртом и ацетоном до исчезновения окраски в фильтрате. Промытый катионит высушивают на воздухе и в воздушно-сухом состоянии хранят в стеклянных банках с притертой пробкой.

Подготовка анионитов. Аниониты обрабатывают насыщенным раствором NaCl, так же как и катиониты.

В делительной воронке 200 г набухшего сильноосновного анионита обрабатывают 2%-ным раствором соляной кислоты до полного удаления Fe^{3+} -ионов и исчезновения окраски фильтрата. После этого анионит промывают десятикратным количеством дистиллированной воды, затем 5%-ным раствором щелочи, а потом 10%-ным раствором щелочи до отрицательной реакции на Cl^- -ионы и исчезновения окраски в фильтрате.

Отмывку анионита проводят охлажденной прокипяченной дистиллированной водой (не содержащей CO_2) до нейтральной реакции по фенолфталеину. Хранится подготовленный сильнооснов-

ный анионит под водой в банке с притертой пробкой, залитой парафином. Непосредственно перед работой анионит отжимают от влаги фильтровальной бумагой и подсушивают в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция в присутствии твердой щелочи до состояния, когда зерна его начинают легко отделяться друг от друга.

Для работы с биологическими или пищевыми объектами смолы дополнительно отмывают этиловым спиртом до полного исчезновения окраски фильтрата.

Слабоосновный анионит подготавливают по той же методике, как и сильноосновный, с той лишь разницей, что анионит регенерируют раствором карбоната натрия постепенно увеличивающейся концентрации (от 5 до 10%-ной) до отсутствия иона Cl^- в фильтрате. Затем отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Отмытый анионит в OH-форме отфильтровывают на воронке Бюхнера и подсушивают на воздухе на фильтровальной бумаге до такого содержания влаги, чтобы зерна ионита отделялись одно от другого.

Подготовленный анионит хранят в стеклянной банке с притертой пробкой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

В хроматографии важнейшее практическое значение имеют ионообменная способность и химическая стойкость ионитов.

Ионообменные свойства сорбентов определяются не только числом ионогенных групп, но и степенью их ионизации при данном pH среды, а также природой и концентрацией иона, находящегося в растворе. Поэтому для сравнения обменной способности различных ионов необходимо строго соблюдать постоянство условий испытаний.

Обменная емкость сорбента условно характеризуется количеством миллиграмм-эквивалентов поглощенных ионов на 1 г сухого ионита или 1 мл набухшего ионита.

Полная обменная емкость ионита определяется количеством активных ионогенных групп, входящих в состав ионита, и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения обмениваемыми ионами всех способных к ионообмену активных групп.

Обменная емкость по однотипным группам, соответствующая предельному насыщению обмениваемыми ионами активных групп одного типа (при наличии в ионите групп и других типов), также является постоянной величиной. Для определения обменной емкости ионитов существует два основных метода: статический и динамический. Емкость, определенная в статических условиях, может в зависимости от типа ионита в известной мере отличаться

Качественная характеристика ионообменных групп методом потенциометрического титрования

от величины, полученной в динамических условиях сорбции. Определение обменной емкости в статических условиях характеризует ионогенные группы, их число и скорость установления сорбционного равновесия.

При статическом методе ионит находится в контакте с постоянным объемом раствора электролита, и между ионами ионита и ионами, находящимися в растворе, устанавливается подвижное равновесие.

Емкость в статических условиях характеризуется обменной емкостью (E_e) ионита. Емкость в динамических условиях характеризуют двумя показателями: емкостью сорбента до появления первой порции данного иона в фильтрате—динамическая емкость до проскока (E_p) и емкостью сорбента до полного прекращения извлечения данного иона из раствора (E_d). Характеристики поглощательной способности в динамических условиях дают представление относительно числа ионных групп сорбента, принимающих участие в реакции ионного обмена в конкретных условиях сорбции.

Сущность динамического метода заключается в том, что через уплотненный слой сорбента, находящегося в колонке, непрерывно пропускается раствор насыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и сорбентом. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный фронт, т. е. в верхней ее части наступает полное насыщение сорбента, затем фронт адсорбции передвигается вниз по колонке. С момента формирования насыщенного слоя динамика сорбции происходит при режиме параллельного переноса фронта сорбции. Когда фронт достигает конца колонки, наступает «проскок» насыщающего иона в фильтрат. Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к тому, что по всей толщине сорбента достигается полное насыщение, т. е. наступает равновесие. С этого времени концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора.

Сущность динамического метода не меняется от вида вытесняющего иона. Важно, чтобы этот ион не присутствовал ранее в сорбенте, обладал большой энергией поглощения и определялся аналитически.

Исследования, проведенные в динамических условиях, характеризуют свойства смол в колонках и наиболее полно отражают картину ионообменного процесса на практике.

Исследование ионитов в динамических условиях дает возможность определить:

полную обменную емкость ионита (E_d), выраженную в мг-экв/мл и в мг-экв/г; рабочую обменную емкость до «проскока» (E_p), а также судить об относительной скорости ионообмена.

Для определения обменной емкости применяют иониты в водородной и гидроксильной форме.

Методом потенциометрического титрования^{38, 39} можно установить основную химическую характеристику ионита: наличие активных групп и степень их диссоциации в зависимости от pH среды; полную обменную емкость ионита, определяемую всеми активными группами, входящими в состав ионита и вступающими в реакцию обмена; обменную емкость по отдельным активным группам; обменную емкость ионитов при постоянном значении pH среды.

1-й способ. В ряд конических колб емкостью 200 мл с притертыми пробками вносят по 1,0 г ионита в водородной форме (в расчете на сухой продукт) с размерами частиц 0,25—0,50 мм. В первую колбу наливают 100 мл 0,25 н. раствора NaCl, во вторую колбу наливают 10 мл 0,25 н. раствора кислоты, 90 мл 0,25 н. раствора NaCl и т. д. в соответствии с табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ колбы	Объем 0,25 н. раствора хлорида натрия мл	Объем 0,25 н. раствора соляной кислоты мл	Объем 0,25 н. раствора едкого натра мл	№ колбы	Объем 0,25 н. раствора хлорида натрия мл	Объем 0,25 н. раствора соляной кислоты мл	Объем 0,25 н. раствора едкого натра мл
1	100	0	—	11	100	—	0
2	90	10	—	12	90	—	10
3	80	20	—	13	80	—	20
4	70	30	—	14	70	—	30
5	60	40	—	15	60	—	40
6	50	50	—	16	50	—	50
7	40	60	—	17	40	—	60
8	30	70	—	18	30	—	70
9	20	80	—	19	20	—	80
10	0	100	—	20	0	—	100

Для проведения контрольного опыта аналогичный комплект колб заполняют теми же растворами, но без смолы. Полученные результаты используют для вычисления обменной емкости исследуемых ионитов при данном pH.

Растворы с навесками сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов оставляют на 24 ч, а с навесками слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов на 7 суток. После необходимого времени контакта в каждой склянке с ионитом потенциометрически измеряют pH раствора, применяя стеклянный электрод. При получении совпадающих значений pH двух и

более параллельных опытов строят потенциметрические кривые: на ординате наносят значения рН или обменную емкость, а на абсциссе—объем добавленного раствора щелочи или кислоты в миллиграмм-эквивалентах (рис. 1).

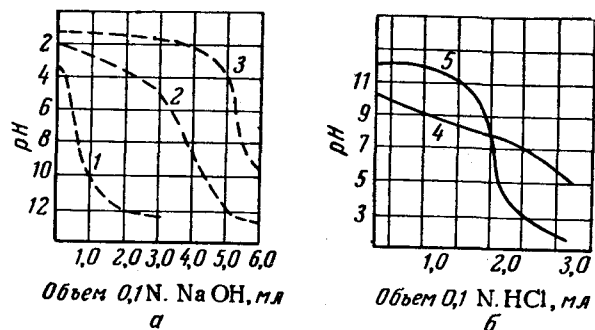


Рис. 1. Типичные кривые потенциметрического титрования ионитов:

а—титрование катионитов; б—титрование анионитов; 1—слабокислотный ионит; 2—среднекислотный ионит; 3—сильнокислотный ионит; 4—слабоосновный ионит; 5—сильноосновный ионит.

2-й способ. В ряд склянок с притертыми пробками объемом 200 мл помещают по 1 г ионита сильноосновного или сильнокислотного (из расчета на сухой продукт). Затем в одну из склянок вливают 100 мл дистиллированной воды, а в остальные по 100 мл раствора щелочи (для Н-катионитов) или кислоты (для ОН-анионитов) различной концентрации от 25 до 250 мг-экв/л. После контакта ионита с раствором в течение 24 ч определяют в присутствии ионита рН раствора и строят потенциметрические кривые.

Такая кривая дает картину поведения ионита при поглощении Н⁺- или ОН⁻-ионов в отсутствие раствора нейтральной соли в условиях, приближенных к условиям работы ионита в ионообменных колонках.

Для сильнокислотных (сильноосновных) ионитов кривая (3 и 5) идет почти параллельно оси абсцисс, т. е. величина рН постоянна, при насыщении смолы наблюдается резкий спад кривой.

Иониты, слабокислотные и слабоосновные, характеризуются плавным спадом кривой титрования.

Потенциметрические кривые полифункциональных ионитов имеют несколько перегибов в различных интервалах рН, что указывает на наличие групп, обладающих различной степенью диссоциации.

Для сравнительного определения обменной емкости ионита пользуются обычно более простыми методами, которые описываются ниже.

Определение обменной емкости ионитов по функциональным группам

Метод прямого титрования. Для количественного определения обменной емкости по сульф- и карбоксильным группам можно использовать прием^{40, 41} прямого титрования катионитов в Н-форме раствором едкого натра, в присутствии индикаторов, изменяющих свою окраску при соответствующем значении рН.

К навеске 0,5 г сульфокатионита марки КУ-1 или КУ-2 (в пересчете на сухое вещество) прибавляют 50 мл 0,5 н. раствора хлорида натрия. Выделившиеся в процессе обмена ионы Н⁺, не отделяя смолу, титруют 0,05 н. раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого (рН изменения окраски 3,0—4,4).

Прибавление щелочи выводит Н⁺-ионы из сферы реакции и сдвигает тем самым равновесие до полного замещения ионов водорода в катионите ионами металла.

Катиониты, содержащие слабодиссоциирующие карбоксильные группы, оттитровывают раствором едкого натра в присутствии ацетата натрия с фенолфталеином (рН перехода 8,2—10,0) по описанной выше методике. Карбоксильные иониты должны иметь мелкие зерна диаметром 0,085—0,2 мм, так как в более крупных зернах процесс диффузии растворов происходит очень медленно.

Количественное определение содержания сульф- и карбоксильных групп методом прямого титрования выполняется быстро и дает точные количественные данные об обменной емкости по активным группам, совпадающие с данными, полученными динамическим методом.

Метод определения обменной емкости путем длительного настаивания с раствором щелочи и нейтральной соли обычно применяют для стандартных испытаний (при определенном соотношении смолы и раствора и времени настаивания) для сравнительного изучения свойств ионитов различных марок. Ниже описываются упрощенные методики определения обменной емкости ионитов (E_{Σ}) в стандартных условиях.

Различия в методиках определения емкости сильнокислотных и слабокислотных катионитов, а также сильноосновных и слабоосновных анионитов объясняются разной природой функциональных групп, а также и различной их степенью диссоциации в зависимости от рН среды.

Определение обменной емкости сильнокислотных катионитов.

а) По 0,1 н. раствору хлорида кальция. В плоскодонную колбу емкостью 300—500 мл помещают навеску 1,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, катионита в Н-форме (в пересчете на сухое вещество). Навеску заливают 100 мл нейтрального 0,1 н. раствора хлорида кальция. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 24 ч, периодически встряхивая (1 раз в 0,5—1 ч). Затем содержимое колбы фильтруют через беззольный фильтр, предва-

рительно смоченный испытуемым раствором. Первые порции фильтрата около 5 мл отбрасывают; фильтрат собирают в сухую колбу или стакан.

Отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором едкого натра, добавляя две капли раствора индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости (мг-экв/г) проводят по формуле:

$$E_c = \frac{4aKN \cdot 100}{g(100 - W)}$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

N —теоретическая нормальность;

g —навеска воздушно-сухого катионита, г;

W —содержание воды, %.

б) По 0,1 н. раствору едкого натра. Методика определения и расчет аналогичны описанным в пункте a .

В колбу с навеской катионита наливают 200 мл 0,1 н. раствора NaOH. Через 24 и 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии двух капель метилового красного.

Расчет обменной емкости (мг-экв/г) проводят по формуле:

$$E_c = \frac{(200K_1N_1 - 8aK_2N_2) \cdot 100}{g(100 - W)}$$

где a —объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

K_1 —поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

K_2 —поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;

N_1 —теоретическая нормальность раствора NaOH;

N_2 —теоретическая нормальность раствора HCl;

g —навеска смолы, г;

W —содержание воды, %.

Определение обменной емкости слабокислотных катионитов.

а) По 0,1 н. раствору ацетата натрия. Методика определения аналогична описанной в пункте a на стр. 27.

Навеску катионита в Н-форме в количестве, соответствующем приблизительно 1,5 г сухого ионита, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу и наливают 200 мл 0,1 н. раствора CH_3COONa . Через 24 и 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии двух капель фенолфталеина.

Расчет обменной емкости (мг-экв/г) проводят по формуле:

$$E_c = \frac{8aKN \cdot 100}{g(100 - W)}$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

N —теоретическая нормальность раствора;

g —навеска воздушно-сухого вещества, г;

W —содержание воды, %.

б) По 0,1 н. раствору едкого натра. Методика определения и расчет аналогичны описанным в пункте b на стр. 28.

Определение обменной емкости сильноосновных анионитов.

а) По 0,1 н. раствору хлорида натрия. Навеску анионита в OH-форме приблизительно 1,5 г (в пересчете на сухое вещество), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу и наливают 100 мл 0,1 н. раствора NaCl. Через 24 и 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии двух капель метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят, как указано в пункте a на стр. 27.

б) По 0,1 н. раствору серной кислоты. Навеску анионита в OH-форме приблизительно 1,0 г (в пересчете на сухое вещество) помещают в колбу и наливают 200 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Через 24 и 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии двух капель метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят, как указано в пункте b на стр. 28.

Определение обменной емкости слабоосновных анионитов.

а) По 0,1 н. раствору серной кислоты. Методика такая же, как приведенная выше, см. пункт b .

Определяя обменную емкость (в мг-экв/г) по сильнодиссоциированным группам и зная полную обменную емкость данного ионита по щелочи или кислоте, можно по разности определить обменную емкость по другим группам.

Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях

Для определения⁴²⁻⁴⁴ катионной емкости поглощения большинства ионообменных сорбентов (пермутитов, окиси алюминия, синтетических ионитов) целесообразно в качестве насыщающих ионов применять Cu^{++} -ионы, а при определении анионной емкости поглощения— Cl^- -ионы, так как эти ионы легко определяются аналитически.

Одной из областей использования сульфокатионитов является обработка воды с целью уменьшения ее жесткости, поэтому очень важно определение рабочей обменной емкости катионитов для солей кальция (обычно CaCl_2).

Рабочую обменную емкость (E_p) определяют по «проскоку» извлекаемых из растворов ионов в фильтрат. Она зависит от ряда факторов: диаметра колонки, высоты слоя, скорости фильтрования и др.

Проведенными исследованиями была показана возможность осуществления расчета колонок большей высоты или диаметра на основании испытаний лабораторных колонок-фильтров малых размеров⁴⁵.

Определение обменной емкости по раствору соли меди. Отбирают зерна диаметром 0,5—1,0 мм сильнокислотного катионита

(марки КУ-1) в Н-форме и навеску его 4—6 г (с точностью до 0,01 г) помещают в стакан и заливают водой для набухания (24 ч). Ионит переносят вместе с водой в ионообменную колонку (рис. 2) внутреннего диаметра 15 мм с впаянными стеклянными перегородками с отверстиями около 0,2 мм. Из залитой водой катионита удаляют встряхиванием пузырьки воздуха. В бутылку, соединенную с верхней частью ионообменной колонки, наливают раствор сульфата меди, концентрация которого должна быть подобрана соответственно предполагаемой емкости поглощения ионита так, чтобы равновесие устанавливалось при пропускании приблизительно 1 л раствора и в то же время в первых порциях фильтрата еще не наступал проскок ионов меди.

Для исследования обменной емкости пермутита целесообразно брать растворы нитрата меди, имеющие титр 0,003—0,005 г/мл. Для исследования обменной емкости окиси алюминия рекомендуется использовать растворы нитрата меди с тит-

ром 0,0005—0,001 г/мл. Для сульфокатионитов (КУ-2, КУ-1) применяют 0,05 н. раствор сульфата меди.

При пропускании раствора через слой сорбента скорость фильтрации регулируют так, чтобы она была равна 200 мл/ч. Для регулирования скорости фильтрации на нижний конец колонки надевают резиновую отводную трубку с винтовым зажимом.

При проведении опыта необходимо следить, чтобы уровень раствора в колонке поддерживался постоянным. В том случае,

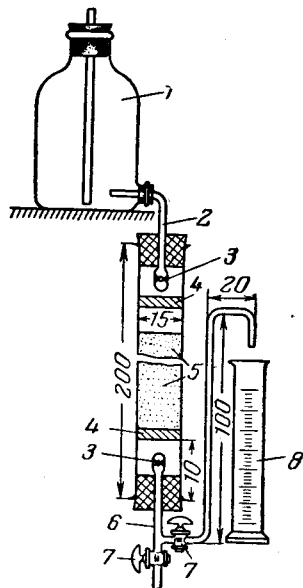


Рис. 2. Лабораторная ионообменная колонка:

1—напорный резервуар; 2—трубка для подачи раствора; 3—распределительный колпачок; 4—пористая пластинка; 5—ионит; 6—трубка для отвода фильтрата; 7—кран для выливания раствора; 8—мерный цилиндр.

когда естественного давления недостаточно, следует или применить разрежение, создаваемое водоструйным насосом в приемнике, или подавать раствор под давлением.

Фильтраты собирают отдельными порциями по 25 мл в мерные колбы и в каждой пробе иодометрически определяют содержание Cu^{2+} -ионов. Для этого аликвотную часть раствора из каждой мерной колбы количественно переносят в конические колбы для титрования, добавляя по 4 мл 2 н. серной кислоты, 2 г КJ (или 10 мл 20%-ного раствора иодистого калия) и титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до желтой окраски раствора, затем добавляют 2—3 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания*.

Малые количества Cu^{2+} -ионов в фильтрате рекомендуется титровать при помощи микробюретки емкостью 2 мл.

Пропускание раствора через сорбент прекращают тогда, когда содержание насыщающего иона в фильтрате становится равным его концентрации в исходном растворе.

По разности титров исходного раствора и фильтратов определяют количество Cu^{2+} -ионов в миллиграмм-эквивалентах, поглощенное сорбентом из каждой порции исходного раствора. Сумму этих количеств во всех порциях делят на взятую навеску сорбента в пересчете на абсолютно сухое вещество и определяют количество поглощенных катионитом Cu^{2+} -ионов до «проскока» (E_p), а также общее количество Cu^{2+} -ионов, поглощенных катионитом (E_d).

По данным опыта строят выходную кривую, откладывая по оси абсцисс объем фильтрата в миллилитрах, а по оси ординат— количество Cu^{2+} -ионов в миллиграмм-эквивалентах, содержащихся в каждой порции фильтрата.

Следует отметить, что при подобных исследованиях сорбентов большую роль играет величина зерен сорбентов, так как установление равновесия внутри крупных зерен идет медленно и уловить изменение концентрации фильтрата трудно. Кроме того, и емкость поглощения в этих случаях оказывается уменьшенной. Сорбенты с крупными зернами следует предварительно измельчать и брать фракцию с диаметром зерна менее 0,25 мм.

При определении анионной емкости поглощения в качестве насыщающего раствора используют 0,1 н. раствор KCl. Исследование проводят так же, как и при определении катионной емкости поглощения. Количественное содержание иона Cl^- в фильтратах определяют меркурометрическим методом. По данным опыта строят выходную кривую.

Для повседневных лабораторных испытаний ионообменных смол можно ограничиться определением только рабочей обменной емкости.

* Иодид калия следует предварительно проверить на отсутствие свободного иода.

Всю подготовку ионита проводят в соответствии с методикой определения обменной емкости, описанной на стр. 27. Пробы фильтрата собирают в мерные колбы емкостью по 25 мл и испытывают на «проскок» иона меди добавлением 2—3 кристалликов ферроцианида калия в отдельные пробы фильтрата, помещенные на часовые стекла. При обнаружении следов меди в фильтрате пропускание раствора прекращают, катионит несколько раз промывают водой, после чего регенерируют 2 н. раствором соляной кислоты. Контроль полноты регенерации проводят, определяя в фильтрате следы меди при помощи ферроцианида калия.

Определение полной и рабочей обменной емкости по хлориду кальция. Для определения полной и рабочей обменной емкости сильнокислотных катионитов берут 20 мл набухшего Н-катионита с известной влажностью. Затем помещают ионит в ионообменную колонку (см. рис. 2) и через его слой пропускают 0,01 н. нейтральный раствор CaCl_2 с удельной нагрузкой* 10 л/л·ч. Собирают фильтрат порциями по 25 мл и определяют в нем содержание кальция трилонометрическим методом, а содержание кислоты—титрованием 0,01 н. раствором NaOH в присутствии метилового красного. Раствор пропускают через колонку до выравнивания концентрации иона Ca^{2+} в поступающем и вытекающем растворах.

На основании полученных данных строят выходную кривую зависимости концентрации обменивающихся ионов в фильтрате от объема пропущенного раствора (рис. 3). По оси ординат откла-

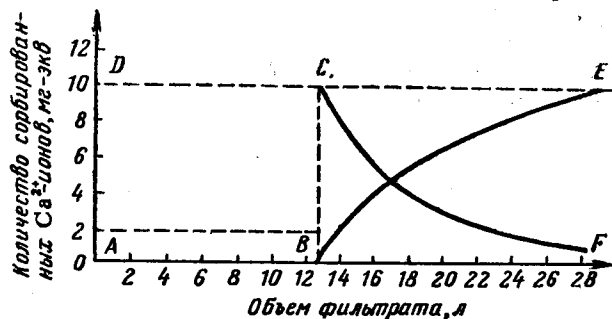


Рис. 3. Выходные кривые для катионита КУ-2 при фильтровании 0,01 н. раствора хлорида кальция в Н—Са цикле.

дывают количество поглощенных ионитом ионов Ca^{2+} (мг-экв), а по оси абсцисс—объем фильтрата (л). На рис. 3 приведены выходные кривые, полученные для образца катионита КУ-2 в про-

* Под удельной нагрузкой подразумевается количество пропускаемого раствора в литрах на 1 л набухшего ионита в 1 ч. Удельная нагрузка является величиной, обратно пропорциональной времени контакта.

цессе вытеснения ионов водорода ионами Ca^{2+} при фильтровании 0,01 н. раствора CaCl_2 со скоростью 200 мл/ч. В приведенном примере рабочая обменная емкость до «проскока» (точка B) определяется площадью ABCD. Величина полной обменной емкости определяется площадью ABEL. Характер выходной кривой CF характеризует кинетику процесса обмена H^+ -ионов на ионы Ca^{2+} . Для идеального случая, когда обмен между двумя ионами происходил бы мгновенно, «проскок» и полное насыщение совпали. При этом объем раствора, пропущенного через фильтр до «проскока» (V_0), и объем раствора, пропущенного через фильтр до полного насыщения (V_n), были бы равны $V_0 = V_n$. Выходная кривая для такого случая была бы представлена на рис. 3 прямой BC. Но так как в действительности процесс обмена происходит в течение некоторого времени и $V_0 \neq V_n$, то $\Delta V > 0$ ($\Delta V = V_n - V_0$). Чем больше величина ΔV , тем меньше относительная скорость обмена и тем более пологий характер имеет выходная кривая.

Таким образом, наклон выходной кривой характеризует кинетические свойства ионита.

Условно относительную скорость обмена (в %) можно определять отношением объема раствора, прошедшего через фильтр до «проскока», к объему раствора, прошедшего через фильтр до полного насыщения ионита поглощаемым ионом:

$$Z = \frac{V_0}{V_n} \cdot 100\%$$

где Z—величина относительной скорости обмена, %;

V_0 —объем фильтрата до проскока, л;

V_n —объем фильтрата до полного насыщения ионита поглощаемым ионом, л.

Анализ выходных кривых регенерации проводится аналогичным образом.

Величины полной обменной емкости E_d и рабочей обменной емкости E_p (в мг-экв/г) рассчитывают по формулам:

$$E_p = \frac{\Sigma a_0 (K_1 N_1) \cdot 100}{g (100 - W)} \quad (1)$$

$$E_d = \frac{(\Sigma a_0 + \Sigma a_n) K_1 N_1 \cdot 100}{g (100 - W)} \quad (2)$$

где a_0 —объем 0,01 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование каждой отобранной порции фильтрата до «проскока»;

K_1 —поправочный коэффициент 0,01 н. раствора NaOH;

N_1 —теоретическая нормальность раствора NaOH;

a_n —объем 0,01 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование каждой из отобранных порций фильтрата, полученного после проскока Ca^{2+} и до насыщения смолы;
 g —навеска воздушно-сухого ионита, г;
 W —содержание воды в ионите, %.

На основании полученных данных строят выходную кривую: на оси абсцисс откладывают объем (в л) пропущенного раствора $CaCl_2$, а на оси ординат—концентрацию кислоты (мг-экв/л) в фильтрате.

Определение полной обменной емкости по 0,1 н. раствору хлорида калия. Колонку с ионообменной смолой КУ-2 подготавливают, как описано на стр. 21. Пропускают через нее 0,1 н. раствор хлорида калия до тех пор, пока в фильтрате не исчезнут H^+ -ионы (проба с метиловым красным).

Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Доводят дистиллированной водой до метки и берут 25 мл раствора на титрование 0,1 н. раствором едкого натра с метиловым красным. Вычисляют полную обменную емкость катионита в расчете на 1 г сухого вещества.

Определение способности ионитов к регенерации в динамических условиях

При решении вопроса о выборе ионитов для практических целей необходимо учитывать возможность и легкость регенерации, т. е. десорбции поглощенных ионов. С увеличением энергии связи подвижных ионов с активными группами сорбента возрастает трудность их десорбции, при этом увеличивается расход регенерирующего реагента и длительность процесса.

При определении способности ионитов к регенерации и удельного расхода регенерируемого раствора на 1 г-экв/л поглощенных ионов, целесообразно построить соответствующие кривые регенерации.

Для этой цели используются иониты после определения их полной обменной емкости, находящиеся в колонке и отмытые дистиллированной водой от анализируемого раствора.

Для построения кривых регенерации необходимо регенерирующий раствор пропустить до полного вытеснения поглощенных ионов, собрать фильтраты отдельными порциями и определить в них содержание вытесненных ионов. Для регенерации всех катионитов применяют 1 н. раствор HCl, для сильнокислотных анионитов 0,1 н. раствор NaOH, для слабоосновных анионитов 0,1 н. раствор NaOH или 0,1 н. раствор Na_2CO_3 .

Регенерацию ионитов проводят по следующей методике.

Через сильнокислотный катионит КУ-1 в колонке (см. рис. 2) после определения полной обменной емкости пропускают воду

до отрицательной реакции на ионы хлора в фильтрате (проба с нитратом серебра). Затем ионит взрыхляют током воды снизу вверх в течение 5 мин.

Для определения способности к регенерации ионита через подготовленный, как указано выше, ионит пропускают 1,0 н. раствор HCl со скоростью 200 мл/ч. Фильтрат собирают порциями по 100 мл и в них определяют содержание Ca^{2+} -ионов титрованием трилоном Б.

Пропускание раствора HCl прекращают, когда содержание в фильтрате Ca^{2+} -ионов оказывается менее 0,05 мг-экв/л.

По полученным данным строят выходную кривую в координатах: количество вытесненного иона Ca^{2+} (в мг-экв/л)—объем пропущенного раствора HCl (в л).

На основании выходной кривой регенерации определяют:

1) способность ионита к регенерации как отношение (в %) величины обменной емкости в цикле регенерации к величине обменной емкости, полученной в соответствующем цикле поглощения;

2) удельный расход регенерирующего вещества (количество вытесненного иона в грамм-эквивалентах) при условии предварительного полного насыщения ионита вытесняемым ионом;

3) а также проводят анализ выходных кривых регенерации аналогично анализу выходных кривых поглощения.

В качестве примера на рис. 4 приведена кривая регенерации катионита КУ-2 1 н. раствором соляной кислоты.

Площадь AOB характеризует количество вытесненного иона при регенерации.

На основании полученных данных вычисляют:

а) полноту регенерации как отношение величины обменной емкости по вытесненному в процессе регенерации иону Ca^{2+} к величине обменной емкости поглощения Ca^{2+} -иона в соответствующем цикле поглощения и выражают в процентах;

б) удельный расход регенерируемого вещества определяют как отношение количества израсходованного регенерирующего вещества (в мг-экв) при данной полноте регенерации (в %) к количеству вытесненного иона (в мг-экв). Расчет ведут на 1 г сухого ионита.

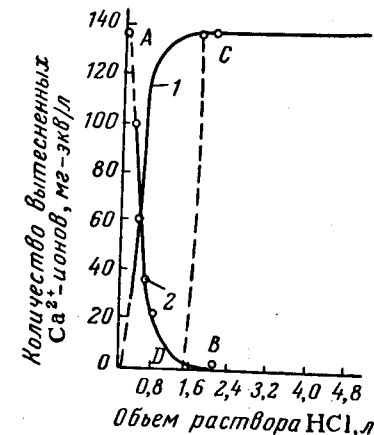


Рис. 4. Кривая регенерации катионита КУ-2 1 н. соляной кислотой в Ca—H цикле.

Скорость ионообмена характеризует кинетические свойства ионита, зависящие от его структуры.

Определение скорости обмена проводят в статических и динамических условиях. Ниже описывается методика определения скорости ионообмена в статических условиях.

Определение скорости ионообмена катионитов. Сильнокислотные катиониты. В восемь плоскодонных колб емкостью 250 мл помещают навески катионита в Н-форме, соответствующие 1 г сухого продукта.

В каждую колбу наливают 100 мл 0,1 н. нейтрального раствора CaCl_2 , точно отмечая время его приливания. Колбы помещают на вибрационный аппарат для встряхивания.

Через определенные промежутки времени контакта катионита с раствором хлористого кальция отбирают 25 мл раствора из соответствующей колбы и определяют статическую обменную емкость ионита по обычной методике.

Полученные величины вносят в таблицу (табл. 2) и строят кривую скорости обмена, для чего на оси абсцисс откладывают время контакта ионита с раствором, а на оси ординат—соответствующую обменную емкость (в мг-экв/г).

ТАБЛИЦА 2

№ колбы	Продолжительность контакта ионита с раствором мин	E_c мг-экв/г	№ колбы	Продолжительность контакта ионита с раствором мин	E_c мг-экв/г
1	5		5	120	
2	10		6	240	
3	30		7	480	
4	60		8	1440	

Слабокислотные катиониты. Катионит берут в Н-форме.

Методика определения такая же, как для сильнокислотного катионита. В колбу с навеской катионита наливают 100 мл 0,1 н. раствора едкого натра.

Определение скорости обмена сильноосновных и слабоосновных анионитов.

Аниониты берут в ОН-форме.

Методика определения такая же, как и для катионитов. В колбы с навесками сильноосновного анионита наливают 100 мл 0,1 н. растворов хлорида натрия или серной кислоты.

Навески слабоосновного анионита заливают 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты.

Химическая стойкость ионитов является одним из важных показателей при оценке их свойств. Известно, что действие щелочей на некоторые иониты, особенно при высокой температуре, вызывает их сильную пептизацию. При действии окислителей и концентрированных кислот на некоторые иониты, особенно полученные путем поликонденсации, их обменная емкость значительно уменьшается. Определение показателя химической стойкости ионитов имеет большое практическое значение, так как дает возможность заранее определить области применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения.

Химическая стойкость ионитов оценивается:

- по изменению полной обменной емкости ионита;
- по окисляемости раствора после его настаивания с ионитом в стандартных условиях;
- в определенных случаях по уменьшению массы ионита.

Определение химической стойкости по изменению полной обменной емкости. Навеску катионита в Н-форме в количестве приблизительно 1,0 г (в пересчете на сухое вещество) вносят в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником. В колбу наливают 100 мл 5 н. раствора H_2SO_4 и помещают в кипящую водяную баню точно на 30 мин, после чего колбу вынимают из водяной бани и дают остыть на воздухе в течение 60 мин. Затем ионит отделяют от жидкости фильтрованием через воронку с пористым фильтром № 1 и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды собирают вместе, измеряют с помощью мерного цилиндра их объем и, взяв 20 мл раствора, определяют его окисляемость.

Ионит с фильтра количественно переносят в коническую колбу и определяют обменную емкость по методике, описанной на стр. 27.

Стойкость катионита выражают отношением величины обменной емкости ионита после и до контакта его с 5 н. раствором серной кислоты:

$$H = \frac{E_c^1}{E_c^0} \cdot 100\%$$

где H —стойкость ионита, %;

E_c^0 —величина обменной емкости ионита до обработки 5 н. раствором H_2SO_4 , мг-экв/г;

E_c^1 —величина обменной емкости ионита после обработки 5 н. раствором H_2SO_4 , мг-экв/г.

Изменение величин окисляемости фильтрата до и после контакта ионита с 5 н. раствором H_2SO_4 характеризует также устойчивость ионита. Величины окисляемости выражают в mgO_2 на 1 г сухого ионита.

Определение химической стойкости по окисляемости фильтрата.

В коническую колбу емкостью 200 мл переносят 20 мл фильтрата, полученного при определении химической стойкости согласно методике, описанной на стр. 37, и к нему добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 4) и 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Содержимое колбы кипятят 10 мин на горячей электроплитке с асбестовой сеткой. В случае исчезновения розовой окраски перманганата калия добавляют в горячий раствор из бюретки еще 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и кипятят 5 мин, вне зависимости от того, сколько времени раствор кипел до этого. При необходимости эту операцию повторяют до тех пор, пока после кипячения в течение 5 мин раствор не сохранит розовую окраску. При каждом добавлении 0,01 н. раствора перманганата калия дополнительно вводят 10 мл раствора H_2SO_4 (1 : 4).

Затем к горячему раствору добавляют 20 мл 0,01 н. щавелевой кислоты (розовая окраска от раствора перманганата калия исчезает) и избыток кислоты оттитровывают 0,01 н. раствором перманганата калия до появления заметной розовой окраски раствора (от прибавления одной капли раствора перманганата).

Титрование проводят таким образом, чтобы по окончании его раствор имел температуру не ниже 70 °С.

$$\text{Окисляемость (в мг } O_2/\text{г)} = (V_1 - V_2) \cdot 5 \cdot 0,08$$

где V_1 —объем прилитого точно 0,01 н. раствора перманганата калия, мл;

V_2 —объем 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, мл.

Определение физических свойств ионитов

При выборе ионита для применения его в конкретном производственном процессе или в химическом анализе требуются тщательные испытания его физико-механических свойств. Физические свойства ионитов имеют не менее важное значение, чем химические. Для общей характеристики ионитов определяют следующие их свойства: влажность, фракционный состав в набухшем состоянии, механическую прочность, плотность ионита, набухаемость различных форм ионитов в различных средах.

Определение фракционного состава набухших ионитов

Навеску 8,0—9,0 г ионита, подготовленного согласно методике, описанной на стр. 21, помещают в химический стакан емкостью 0,25 л, заливают 200 мл дистиллированной воды и оставляют в покое на 24 ч для набухания.

Затем в мерный цилиндр емкостью 10 мл отбирают 10 мл набухшего ионита. Объем ионита измеряют после уплотнения слоя

его путем постукивания цилиндра о твердую поверхность. Отобранную пробу ионита просеивают через сита с отверстиями 2,0, 0,1, 0,5, 0,25 мм с верхней крышкой, но без поддона, погружая их в сосуд с водой и встряхивая до полного фракционирования зерен смолы (около 10 мин), для проверки полноты которого сита по очереди снимают с набора и погружают в чашку с водой, в которой дополнительно встряхивают в течение 3—5 мин. Полученные ситовые фракции переносят в мерные цилиндры, объем их измеряют под водой и выражают в процентах от исходного объема.

Фракцию зерен ионита ниже 0,25 мм высчитывают по разнице объемов.

Определение механической прочности ионитов

Недостаточная прочность ионита в процессе эксплуатации может резко ухудшить его технические показатели. Для определения механической прочности разработаны различные методы.

По методу, основанному на быстром чередовании циклов сорбции и регенерации, можно определить срок службы ионита по количеству циклов, которые может выдержать ионит без значительного разрушения зерен, о чем судят по изменению фракционного состава ионита. Для установления влияния химических реагентов на механическую прочность ионитов используют 5 н. раствор едкого натра и 5 н. раствор серной кислоты.

Метод трудоемок и длителен, но характеризует механическую стойкость ионита в условиях, близких к условиям реального использования его.

Другой метод³⁸ основан на размоле ионита в шаровой мельнице с применением и без применения стальных или агатовых шаров. Механическую прочность ионитов характеризуют по изменению фракционного состава ионита. Этот метод дает сравнительное представление о чувствительности к истиранию различных ионитов.

В практике обычно пользуются методом встряхивания набухшего ионита с водой на вибрационном аппарате.

Этим путем быстро определяют изменение гранулометрического состава ионита в результате механического воздействия.

Механическую прочность определяют для катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме. Для этого берут 10 мл набухшего в воде ионита и определяют его фракционный состав (см. выше). Затем все фракции смешивают, помещают в мерный цилиндр емкостью 25 мл и наливают 15 мл дистиллированной воды.

Цилиндр с ионитом закрепляют на площадке вибрационного аппарата, делающего 100—120 ходов в 1 мин при длине хода 60 мм, и встряхивают в течение 8 ч.

После встряхивания измеряют объем ионита в цилиндре, отделив его от жидкости и определяют фракционный состав. Изменение фракционного состава характеризует механическую прочность ионита. Механическую прочность D (в %) рассчитывают, как отношение объема ионита после встряхивания к объему ионита до встряхивания:

$$D = \frac{V_1}{V_2} \cdot 100$$

где V_1 —объем набухшего ионита после встряхивания, *мл*;
 V_2 —объем набухшего ионита до встряхивания, *мл*.

Аналогично можно провести определение механической прочности ионита в других средах.

Определение насыпной массы ионитов

В мерный цилиндр емкостью 10 *мл* вносят 5 *г* подготовленного или товарного воздушно-сухого ионита и пробу встряхивают, постукивая дном цилиндра о деревянную крышку стола до прекращения усадки слоя ионита. Насыпную массу ионита B_n вычисляют (в *г/мл*) по формуле:

$$B_n = \frac{m}{V}$$

где m —масса ионита, *г*;
 V —объем ионита, *мл*.

Определение плотности ионитов в гидратированном и негидратированном состоянии

Берут две навески по 5 *г* набухшего ионита, предварительно осушенного при помощи фильтровальной бумаги, путем отсасывания или центрифугирования. Первую навеску используют для определения плотности ионита в гидратированном состоянии, вторую навеску помещают в предварительно взвешенный бюкс и высушивают ионит до постоянной массы, обезвоженный ионит используют для определения его плотности в негидратированном состоянии.

Плотность ионита в гидратированном состоянии. Первую навеску ионита (m_1) помещают в предварительно высушенный, откалиброванный по воде и взвешенный пикнометр. Затем заполняют его дистиллированной водой на $\frac{3}{4}$ объема и, не закрывая пробкой, помещают на 10 *мин* в вакуум-эксикатор для удаления окклюдируемого воздуха, после чего пикнометр переносят в термостат, в котором выдерживают его при 20 °С

в течение 1 *ч*. Доводят объем жидкости до метки прокипяченной и охлажденной до 20 °С дистиллированной водой и взвешивают (m_2). Затем содержимое пикнометра удаляют и, заполнив его дистиллированной водой до метки, снова взвешивают (m_3).

Определив массу вытесненной воды [$m_4 = (m_1 + m_3) - m_2$], можно вычислить объем V_1 (*мл*) пробы ионита.

Плотность ионита в гидратированном состоянии находят по формуле:

$$d = \frac{m_1}{V_1}$$

где m_1 —масса образца ионита, *г*.

Плотность ионита в негидратированном состоянии. Вторую навеску ионита высушивают до постоянной массы (m_1) при 105 °С, помещают в предварительно высушенный и взвешенный пикнометр, взвешивают, наливают *n*-октан до метки и снова взвешивают (m_2). Затем содержимое пикнометра выливают и, заполнив его *n*-октаном до метки, снова взвешивают (m_3).

Определив массу вытесненного *n*-октана [$m_4 = (m_1 + m_3) - m_2$], можно вычислить объем V_2 (*мл*) пробы ионита.

Плотность ионита в негидратированном состоянии вычисляют по формуле:

$$d = \frac{m_1}{V_2}$$

где m_1 —масса образца сухого ионита, *г*.

Определение удельного объема ионитов

Зная массу пробы сухого ионита и вычислив объемы проб гидратированного и негидратированного ионитов, измеренные при определении плотности ионита, определяют удельные объемы ионитов (в *мл/г*).

Удельный объем гидратированного ионита вычисляют по формуле:

$$V_3 = \frac{V_1}{m_1}$$

Удельный объем негидратированного ионита вычисляют по формуле:

$$V_4 = \frac{V_2}{m_1}$$

Примечание. Иногда исследователи приводят определения удельных объемов ионитов, исходя из предварительно обезвоженных смол. Подобную подготовку смолы можно допускать только в тех случаях, когда ионит имеет способность к полному сохранению свойства набухать после обезвоживания.

Под набухаемостью ионита подразумевают изменение удельного объема при переходе его из одной ионной формы в другую или при изменении концентрации раствора, влажности и т. п.

Таким образом, набухаемость (абсолютная) представляет собой разницу удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в *мл/г*.

Относительную набухаемость определяют как отношение удельного объема ионита в одних условиях к удельному объему в других. При этом за исходный объем берется меньшая величина. Способность к набухаемости является одним из важнейших свойств ионитов.

Набухаемость ионита зависит от количества активных групп, входящих в его состав, от среды, концентрации и зарядности поглощенных ионов и содержания сшивающего агента.

Изменение набухаемости вызывается различием степени гидратированности ионных групп.

Определение термо- и морозостойкости ионитов

Определение термостойкости катионитов. О термостойкости ионитов судят по совокупности изменения физико-химических свойств их (обменной емкости и состава фильтрата).

Берут две навески по 1 г (в пересчете на сухое вещество) сульфокатионита и помещают в две ампулы, изготовленные из стекла «пирекс». Навески заливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают в течение 4 ч при 150 °С в термостате (или автоклаве). Затем пробирки вскрывают и, отфильтровав раствор от ионита, анализируют и ионит, и фильтрат.

Определяют обменную емкость катионита по 0,1 н. раствору хлорида кальция и набухаемость ионита. Затем определяют окисляемость фильтрата в *мл O₂* и его кислотность титрованием 0,1 н. раствором едкого натра по метиловому красному.

Относительное уменьшение в результате нагревания емкости ионита вычисляют по формуле:

$$E = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \cdot 100$$

где E_0 — исходная обменная емкость смолы, *мг-экв/г*;

E_t — обменная емкость смолы при данной температуре.

Обменную емкость, плотность и набухаемость смолы определяют по описанным выше методикам.

Иногда проводят определение термостойкости ионитов при более высоких температурах (например, 120, 150, 180 °С).

Термостойкость ионитов в динамических условиях при высоких температурах определяют в специальной установке под давлением, обеспечивающей проток жидкости через смолу⁴⁶.

Определение морозостойкости ионитов. Берут три навески по 5 г (в пересчете на сухое вещество) смолы КУ-2 в воздушно-сухом, набухшем и суспендированном в воде состояниях. Пробы ионитов переносят в круглодонные колбы емкостью по 50 мл и закрывают пробкой. Иониты выдерживают в течение 48 ч при каждой из указанных ниже температур в следующем порядке: сначала при —20 °С, затем при 0 °С и при +20 °С. О морозостойкости ионита можно судить по относительному уменьшению обменной емкости (см. выше), изменению набухаемости (см. стр. 40) и механической прочности (см. стр. 39).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Успехи химии, 8, 1535 (1939).
2. Е. Н. Гапон, ЖОХ, 3, 667 (1933).
3. А. Т. Давыдов, И. Я. Левицкий, Труды НИИ химии ХГУ, 10, 221 (1953); 12, 309, 316 (1954).
4. М. М. Сенявин, Н. К. Галкина, Р. Н. Рубинштейн, ЖФХ, 36, 1861 (1962).
5. В. И. Горшков, Г. М. Панченков, ДАН СССР, 114, 575 (1957).
6. Р. Беррер, Диффузия в твердых телах, Издатинлит, 1948.
7. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
8. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, ЖФХ, 19, 253 (1945).
9. Г. М. Панченков, В. А. Скобло, Известия высших учебных заведений, № 12, вып. 6, 1959.
10. Г. Томас, Ионный обмен, Издатинлит, 1951.
11. L. W. Holm, J. Chem. Phys., 22, 1132 (1954).
12. A. W. Adamson, J. J. Crossman, J. Chem. Phys., 17, 1002 (1949).
13. J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836 (1947).
14. В. В. Рачинский, Изв. ТСХА, 5 (36), 184 (1960).
15. J. Ciddings, J. Chem. Phys., 31, 1463 (1959).
16. А. О. Гольфонд, Исчисление конечных разностей, Физматгиз, 1959.
17. В. С. Голубев, Г. М. Панченков, Изв. АН СССР, Сибирское отд., № 3 (1962).
18. A. P. Martin, R. L. N. Syngge, Biochem. J., 35, 1358 (1941).
19. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖПХ, 21, 937 (1948).
20. В. В. Рачинский, ДАН СССР, 88, 701 (1953).
21. В. В. Рачинский, ЖФХ, 36, 2018 (1962).
22. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, ЖФХ, 29, 1951 (1955).
23. В. В. Рачинский, ЖФХ, 31, 444 (1957); Сборник исследований в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, 1959.
24. В. И. Андреев, Исследование по динамике ионообменной сорбции, Автореферат диссертации, Научно-исследовательский институт им. Л. Я. Карпова, 1953.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

25. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. И. Андреев, ЖФХ, 28, 2006 (1954).
26. О. М. Годес, Я. М. Биксон, ДАН СССР, 75, 727 (1950).
27. Г. В. Самсонов, ДАН СССР, 97, 707 (1954).
28. Е. Н. Гапон, Г. М. Шуваева, ДАН СССР, 70, 1007 (1950).
29. Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг, В. Н. Свешникова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 6, 1381 (1937).
30. Е. Б. Тростянская, Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959, стр. 11.
31. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 56.
32. И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Теория и практика ионообменных сорбентов, Изд. АН СССР, 1955, стр. 35.
33. Б. П. Никольский, Сб. «Хроматография», ЛГУ, 1956.
34. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Хроматографический метод разделения ионов, Сборник статей под ред. Е. Н. Гапона, Издательство, 1949, стр. 159, 257, 292; ЖФХ, 22, 859, 979 (1948); ЖАХ, 3, 203 (1948).
35. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ф. М. Шемякин, ДАН СССР, 58, 595 (1947).
36. Ф. М. Шемякин, И. П. Харламов, Э. С. Мицеловский, Зав. лаб., 16, 1124 (1950).
37. В. Л. Золотавин, А. М. Зудихин, Л. А. Коган, Зав. лаб., 17, 1327 (1951).
38. Р. Куни, Р. Майерс, Ионообменные смолы, Издательство, 1952, стр. 36.
39. Е. А. Матерова, В. И. Парамонов, Сборник «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955, стр. 5.
40. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, Сб. «Теория и практика ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955, стр. 110.
41. А. А. Васильев, ЖПХ, 32, 301 (1959).
42. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955, стр. 16.
43. К. В. Чмутов, Хроматография, Изд. АН СССР, 1962.
44. Д. И. Рябчиков, И. К. Цитович, Ионообменные смолы и их применение, Изд. АН СССР, 1962.
45. В. П. Мелешко, Труды Воронежского государственного университета, 23, 111 (1952).
46. М. А. Потапова, М. Н. Кузнецова, К. М. Ольшанова, К. М. Салдадзе, Сб. «Ионообменные сорбенты в промышленности», Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.

Ионообменный хроматографический анализ дает возможность достаточно быстро и точно определять неорганические вещества. Несложная аппаратура, простота методики определения при высокой чувствительности метода делают его доступным при различных исследованиях в любых условиях¹.

Этот метод является одним из лучших методов разделения сложных смесей, состоящих из близких по свойствам веществ, на составные компоненты.

СОРБЦИОННЫЕ РЯДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ
НА РАЗЛИЧНЫХ СОРБЕНТАХ

Для успешной идентификации и разделения веществ необходимо иметь данные об их относительной сорбируемости. Положение ионов в сорбционных рядах позволяет предвидеть возможность их хроматографического разделения. Последнее будет тем лучше, чем дальше друг от друга в сорбционном ряду располагаются хроматографируемые ионы.

Знание ряда сорбируемости веществ на том или ином сорбенте дает возможность предупредить попадание в фильтраты нежелательных примесей.

Введение в раствор иона, занимающего промежуточное в ряду сорбируемости положение между ионами, подвергающимися разделению (метод интеркаляции), позволяет разделять ионы, близко расположенные в сорбционном ряду.

Установление сорбционного ряда на окиси алюминия дало возможность разработать новый метод качественного анализа, основанный на разделении целого ряда веществ при помощи этого сорбента¹.

Сорбционные ряды, установленные различными авторами, приведены в табл. 3.

Сорбционные ряды неорганических ионов

Сорбент	Сорбционный ряд ионов	Авторы	Литература
Бентонит	$\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	А. И. Давыдов, Г. М. Лисовина	2
Пермутит	$\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ = \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{UO}_2^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ф. М. Шемякин	3
Пермутит	$\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ = \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{UO}_2^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$	К. М. Ольшанова	1
Оксид алюминия (статические условия)	$\text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$	Н. А. Шылов	4
Оксид алюминия (динамические условия)	Комплексные ионы а. Аммиачные комплексы: $\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+$ б. Гартратные комплексы: $\text{Mn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$	Г. Шваб	5
Оксид алюминия	$\text{H}^+ > \text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+} = \text{Bi}^{3+} > \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон	6
Оксид алюминия	$\text{H}^+ > \text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Sn}^{2+} = \text{Bi}^{3+} = \text{Ge}^{4+} > [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Th}^{4+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Ti}^+ > \text{Sr}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Rb}^+ = \text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+$	К. М. Ольшанова	1,7
Оксид алюминия в анионной форме	$\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{VO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{MoO}_4^{2-} = \text{WO}_4^{2-} = \text{CrO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{CNS}^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{S}^{2-}$	Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, К. М. Ольшанова	1,6
Сульфуголь	$[\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Bi}^{3+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \text{Ca}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$	К. М. Ольшанова	1
Суйфунит	$\text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Sr}^{2+} > \text{NH}_4^+$	К. М. Ольшанова	1

Сорбент	Сорбционный ряд ионов	Авторы	Литература
Глауконит	$\text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} = [\text{Hg}_2]^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$	К. М. Ольшанова	1
8-Оксихинолин	$\text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{UO}_2^{2+}$	Х. Эрленмейер, Х. Дан	8
СБС	$\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{VO}_2^+ > \text{TiO}_2^{2+} > \text{MoO}_4^{2-}$	И. П. Харламов	9
Сульфофенольная смола	$\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Be}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$	Ф. Г. Прохоров, К. А. Янковский	10

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ХРОМАТОГРАММ

Хроматографические колонки (рис. 5), используемые в хроматографическом анализе неорганических веществ, представляют собой трубки длиной 100—120 мм, внутренним диаметром 3—6 мм, с отверстием в нижней части, которое перед использованием колонки закрывают ватным тампоном. Адсорбенты в колонку помещают при помощи стеклянных воронок диаметром 30—50 мм с оттянутым нижним концом. Адсорбенты в колонке можно уплотнять на ручной центрифуге (75 об/мин) или вручную путем встряхивания. Растворы в колонку вносят пипетками с оттянутыми капиллярными концами.

Разделение смеси веществ проводят также в стеклянных колонках (рис. 6) высотой 120—180 мм, диаметром 10—20 мм, имеющих в нижней части дренажное устройство и кран для регулирования скорости вытекания жидкости.

Фильтраты собирают в пробирки (рис. 7), применяемые в качественном полумикрометоде.

Набор реактивов для проявления полученных хроматограмм размещается в специальных ящиках-шкафчиках, употребляемых в полумикрохимическом анализе. К. В. Чмутовым и В. Т. Авгуль¹¹ описан ряд автоматических коллекторов для сбора фракций фильтратов при хроматографическом анализе.

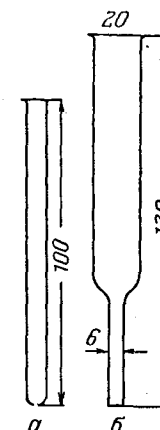


Рис. 5. Хроматографические колонки: а—для качественного анализа индивидуальных веществ; б—для хроматографического разделения ионов.

Зоны, образованные на хроматографической колонке, можно наблюдать различными способами в зависимости от химической природы разделяемых веществ.

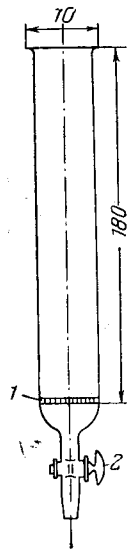


Рис. 6. Хроматографическая колонка для разделения смеси веществ: 1—дренажное устройство (пористая перегородка); 2—кран.

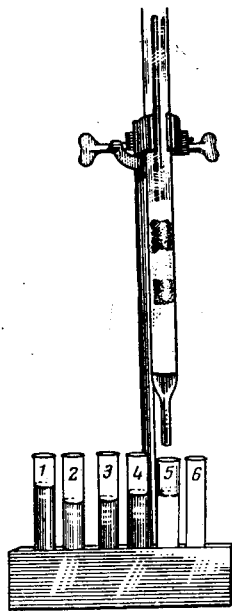


Рис. 7. Сбор фильтрата в пробирки при разделении раствора смеси ионов на отдельные группы.

1. Визуально, если эти вещества окрашены или если хроматограммы проявлены реагентами, способными давать окрашенные соединения с компонентами смеси.

2. При облучении хроматограмм ультрафиолетовыми лучами зоны обнаруживаются по возникновению или погашению люминесценции в отдельных участках колонки¹²⁻¹⁴.

3. При использовании радиоактивных индикаторов проводятся наблюдения за распределением отдельных компонентов смеси в колонке с помощью специальных регистрирующих устройств¹⁵.

4. По изменению у различных сорбирующихся веществ диэлектрических проницаемостей, которое особенно заметно на границах зон¹⁶.

5. По изменению оптических свойств жидкой среды при анализе фракций элюатов с помощью рефрактометра, интерферрометра и т. д.¹⁷

РАСТВОРЫ И ПРОЯВИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для исследования рекомендуется использовать растворы нитратов открываемых элементов в концентрациях от 0,01 до 0,50 г-экв/л. Объем анализируемого раствора для получения хроматограммы составляет 0,02—0,05 мл.

Изменение рН по мере необходимости достигается добавлением кислоты.

В качестве проявителей можно использовать различные соединения, способные взаимодействовать с сорбированным в колонке веществом (ионом) с образованием малорастворимых осадков, причем тенденция к образованию малорастворимого соединения сорбированного иона и проявителя в этом случае должна быть больше, чем сорбируемость этого иона на применяемом сорбенте, вследствие чего сорбированный ион десорбируется и образует характерно окрашенное малорастворимое соединение.

Проявителями могут быть и комплексообразующие вещества, в результате взаимодействия которых с сорбированным в колонке ионом образуются также характерно окрашенные, но растворимые комплексные или внутрикомплексные соединения. Образование окрашенных соединений рекомендуется наблюдать сразу же после пропускания реагента через колонку, так как со временем окрашенные зоны могут перемещаться вниз по колонке, вследствие чего нарушается расположение веществ в соответствующем ряду сорбируемости ионов.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Установление сорбционных рядов неорганических ионов

В стеклянную колонку диаметром 3—6 мм и длиной 100—120 мм с отверстием внизу, закрытым небольшим ватным тампоном, помещают сорбент с зернами диаметром 0,25 мм. Сорбент вносят в колонку сразу всей порцией, после чего уплотняют постукиванием о твердую поверхность. Сорбент после уплотнения должен занимать приблизительно половину объема колонки. Колонку с сорбентом укрепляют в штативе.

Исследуемый раствор, состоящий из двух компонентов, смешанных в равных объемах, одинаковой концентрации (примерно 1 н. или 0,5 н.) вносят в хроматографическую колонку. Уровень раствора над сорбентом по мере фильтрации следует поддерживать постоянным. При прохождении раствора через колонку на сорбенте образуется хроматограмма в виде отдельных окрашенных зон хроматографируемых ионов, если они имеют окраску в гидратированном состоянии. Образующиеся зоны перемещаются вниз параллельно первоначальному их распределению, причем последовательность в их расположении не нарушается. Достигнув отверстия колонки, хроматографируемые вещества поступают в заранее подготовленные приемники.

При сборе фильтратов приемники подставляют поочередно под колонку. В приемники заранее помещают реактивы на исследуемые ионы. Вытекающие капли фильтрата исследуют на

присутствие хроматографируемых ионов с помощью специфических реактивов.

Ионы, обладающие меньшей сорбируемостью, появляются в фильтрате раньше, чем ионы, обладающие большей сорбируемостью. Например, при пропускании через колонку раствора, содержащего Fe^{3+} - и Cu^{2+} -ионы, в фильтрате обнаруживаются сначала Cu^{2+} -ионы, а затем Fe^{3+} -ионы. Следовательно, Fe^{3+} -ионы сорбируются лучше, чем Cu^{2+} -ионы ($Fe^{3+} > Cu^{2+}$).

Если исследуемые ионы появляются в первых каплях фильтрата, можно предполагать, что эти ионы не сорбируются на применяемом сорбенте.

Однако проскок вещества в фильтрат зависит и от других причин: от высоты сорбента в колонке, концентрации хроматографируемых веществ, скорости фильтрации. Поэтому опыт следует повторить, увеличив высоту сорбента и уменьшив концентрацию вещества, а также уменьшить скорость фильтрации, что достигается более тщательным уплотнением сорбента и уменьшением его дисперсности.

На правильность полученных результатов оказывает влияние чувствительность реагентов. Поэтому рекомендуется проводить ряд параллельных исследований с различными реактивами при анализе фильтратов.

Исследуя растворы с разными парами компонентов (ионов) и определяя их сорбируемость по отношению друг к другу, можно установить сорбционный ряд для различных ионов (см. стр. 46).

Установление сорбируемости ионов меди, никеля, кобальта и калия на окиси алюминия

Готовят смесь растворов солей указанных катионов (1 н. раствор по каждому катиону). Вносят пипеткой в подготовленную колонку исследуемый раствор. На колонке наблюдают образование широкой голубой зоны, содержащей ионы меди, ниже—розовой зоны, содержащей ионы кобальта и никеля. По мере фильтрации анализируемого раствора последний непрерывно добавляют в колонку. Выходящие капли фильтратов исследуют при помощи специальных реактивов-проявителей на ионы меди, никеля, кобальта и калия (табл. 4).

Первые капли собирают в приемник с гексанитрокобальтиатом натрия. Появление желтого осадка свидетельствует о присутствии ионов калия в фильтрате.

Появление в фильтрате ионов калия указывает на его меньшую сорбируемость по отношению к ионам никеля, кобальта и меди. После появления в фильтрате ионов калия последующие капли исследуют на ионы никеля, кобальта и меди. Для этого три приемника со специфическими реагентами на каждый указанный ион

поочередно подставляют под колонку для сбора капель фильтрата. Ионы меди появляются после того, как ионы никеля и кобальта в растворе практически уже не обнаруживаются. Ионы никеля выходят в фильтрат одновременно с ионами кобальта.

ТАБЛИЦА 4

Проявители хроматограмм ионов неорганических веществ

Определяемые ионы	Характерные проявители	Цвет осадка
Меди	Рубеановодородная кислота Ферроцианид калия Иодид калия	Черный Бордовый Бурый (свободный иод)
Кобальта	Рубеановодородная кислота Роданид аммония Тетрароданомеркуроат цинка	Коричневый Красный Голубой
Никеля	Рубеановодородная кислота Диметилглиоксим в аммиачной среде	Фиолетовый Розовый
Калия	Гексанитрокобальтиат натрия	Желто-коричневый

На основании полученных результатов составляют сорбционный ряд, который представляется как $Cu^{2+} > Ni^{2+} = Co^{2+} > K^+$, и сравнивают его с сорбционным рядом, приведенным на стр. 46.

Определение положения ионов Sn^{2+} в сорбционном ряду на окиси алюминия с применением радиоактивных изотопов ^{113}Sn и ^{123}Sn

Применение радиоактивных изотопов для установления места в сорбционном ряду особенно перспективно для ионов, которые аналитически трудно определяются.

Ниже проводится определение при помощи радиоактивных изотопов ^{113}Sn и ^{123}Sn положения Sn^{2+} -ионов в сорбционном ряду катионов на окиси алюминия.

Для работы используют стеклянные или целлофановые колонки диаметром 4—5 мм и высотой 100—120 мм. В две колонки вносят по 0,5 мл смеси (1 : 1) 0,1 н. растворов солей двух определяемых ионов ($*Sn^{2+}-Bi^{3+}$ и $*Sn^{2+}-Sb^{3+}$). В третью колонку вносят такой же объем 0,1 н. раствора, содержащего Sn^{2+} -ионы.

После впитывания растворов измеряют интенсивности радиации по длине колонок. Для этого содержимое трубки выталкивают стеклянной палочкой и разрезают по возможности на равные части шириной в 2 мм. Каждую часть сорбента помещают на

алюминиевую пластинку, высушивают и взвешивают на торсионных весах, затем распределяют ровным слоем на поверхности

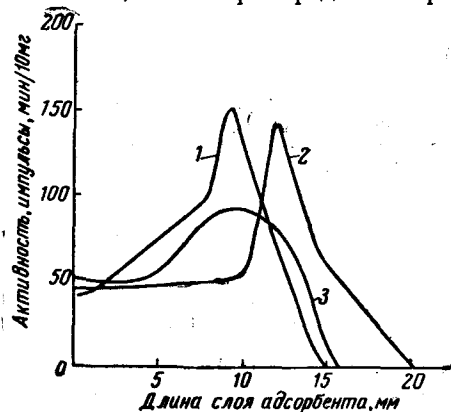


Рис. 8. Радиохроматограммы в присутствии Sb^{3+} - и Bi^{3+} -ионов, ионов олова (II), меченного изотопами ^{113}Sn и ^{123}Sn : 1—кривая содержания Sn^{2+} -ионов; 2—кривая содержания Sb^{3+} -ионов; 3—кривая содержания Sn^{2+} - и Bi^{3+} -ионов.

сорбируемость ($Sb^{3+} > Sn^{2+} = Bi^{3+}$), о чем свидетельствует¹⁸ неодинаковый характер распределения Sn^{2+} по длине колонки в присутствии ионов Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Обнаружение индивидуальных ионов на окиси алюминия

Стеклянные колонки диаметром 3—6 мм и длиной 100 мм наполняют наполовину окисью алюминия.

Исследуемый раствор (смесь растворов солей 2—3 катионов), 0,25 н. по каждому исследуемому катиону, при помощи пипетки вносят в колонку с окисью алюминия. Образуется хроматограмма, в которой зоны расположены сверху вниз соответственно избирательной сорбируемости соответствующих ионов. Хроматограмму промывают водой, после чего в хроматографическую колонку вносят по каплям соответствующий проявитель.

Последовательное введение в колонку растворов, проявителей и воды для промывания проводят после того, как каждый из них полностью впитается сорбентом; в противном случае не достигается образование четких хроматограмм.

Сорбированные ионы, находящиеся в различных зонах хроматограммы, вступают во взаимодействие с проявителем, в ре-

зультате чего проявляются окрашенные химические соединения, характерные для каждого иона.

Обнаружение ионов хрома и кобальта. В колонку вносят три капли насыщенного раствора гидрофосфата натрия, пять капель раствора смеси солей Cr^{3+} , Co^{2+} , а затем еще две капли насыщенного раствора гидрофосфата натрия. Образуется хроматограмма: сверху—серо-голубая зона фосфата хрома, внизу—розово-фиолетовая зона фосфата кобальта.

Эти катионы можно открывать непосредственно в колонке без внесения гидрофосфата натрия. В этом случае образуются зоны с более светлой окраской.

Обнаружение ионов кобальта и никеля. а) В первую колонку вносят одну каплю раствора соли Ni^{2+} , во вторую колонку—одну каплю раствора соли Co^{2+} и проявляют тремя каплями 1%-ного раствора рубеоноводородной кислоты. При проявлении никеля в первой колонке образуется фиолетовая зона рубеоаната никеля; при проявлении кобальта во второй колонке образуется коричневая зона рубеоаната кобальта.

б) В колонку вносят одну каплю раствора смеси солей Co^{2+} и Ni^{2+} , хроматограмму промывают одной каплей воды и проявляют пятью каплями 1%-ного раствора рубеоноводородной кислоты. Образуется фиолетово-красная зона, обнаруживающая присутствие в растворе кобальта и никеля в виде их рубеоанатов.

в) В колонку вносят три капли раствора смеси катионов Co^{2+} и Ni^{2+} ; хроматограмму проявляют пятью каплями концентрированного раствора аммиака. Сначала сверху появляется розовая зона (ионы кобальта), постепенно желтеющая, так как Co^{2+} переходит в Co^{3+} (образование аммиаката кобальта), а внизу—голубая зона аммиаката никеля.

Обнаружение ионов цинка. В колонку вносят четыре капли раствора, приготовленного из трех капель раствора соли цинка, трех капель сильноразбавленного (0,0018 н.) раствора соли кобальта. Хроматограмму промывают двумя каплями воды, затем проявляют тремя каплями раствора тетрадоданомеркуроата аммония и двумя каплями 2 н. раствора азотной кислоты. Вверху колонки образуется ярко-голубая зона ионов цинка в присутствии ионов кобальта, внизу—розовая зона (Co^{3+}), которая со временем постепенно синее.

Обнаружение ионов свинца и ртути (II). В колонку вносят три капли смеси растворов солей Pb^{2+} и Hg^{2+} и одну каплю 2 н. раствора иодида калия. Вверху колонки образуется желтая зона (Pb^{2+}), внизу—красная зона (Hg^{2+}), исчезающая при избытке реактива.

Обнаружение ионов свинца и серебра. В колонку вносят одну каплю раствора смеси солей Pb^{2+} и Ag^+ , промывают двумя каплями воды и хроматограмму проявляют 7—8 каплями 2 н. раствора

K_2CrO_4 . Вверху образуется желтая зона (Pb^{2+}), внизу—коричневая зона (Ag^+).

Обнаружение ионов меди и кадмия. В колонку вносят четыре капли раствора смеси солей Cu^{2+} и Cd^{2+} , две капли воды и через колонку пропускают газообразный сероводород из аппарата Киппа. Вверху колонки образуется черная зона сульфида меди, внизу—желтая зона сульфида кадмия.

Обнаружение ионов ртути, меди и серебра. В колонку предварительно вносят три капли концентрированного раствора едкого натра, одну каплю воды, затем три капли смеси растворов солей $[Hg_2]^{2+}$, Cu^{2+} и Ag^+ . Вверху колонки образуется желто-серая зона (ионы ртути), затем—голубая зона (Cu^{2+}) и вниз—коричневая зона (Ag^+).

Обнаружение ионов висмута и ртути (I). В колонку вносят две капли раствора смеси солей Bi^{3+} и $[Hg_2]^{2+}$, одну каплю воды и три капли 10%-ного раствора тиомочевины. Вверху колонки образуется желтая зона, содержащая Bi^{3+} -ионы, внизу—черная зона ($[Hg_2]^{2+}$).

Обнаружение ионов железа (III), меди и кобальта. В колонку вносят три капли раствора смеси солей Fe^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} и 2—3 капли воды. Вверху колонки образуется бурая зона (Fe^{3+}), затем—голубая зона (Cu^{2+}) и внизу—розовая зона (Co^{2+}). Так как сорбент имеет слабощелочную реакцию (рН водной вытяжки 7,44—8,0), образуются гидроокиси и основные соли указанных катионов.

Обнаружение ионов сурьмы (III) и олова (II). В колонку вносят пять капель раствора смеси солей Sb^{3+} и Sn^{2+} и три капли концентрированной соляной кислоты. Через колонку из аппарата Киппа пропускают газообразный сероводород. Вверху колонки образуется оранжевая зона (Sb^{3+}), внизу—коричневая зона (Sn^{2+}).

Обнаружение ионов мышьяка и олова. В колонку вносят пять капель раствора смеси солей катионов мышьяка и олова и три капли концентрированной соляной кислоты. Через колонку пропускают газообразный сероводород. Вверху колонки образуется светло-желтая зона (ионы мышьяка), внизу—коричневая зона (ионы олова).

Обнаружение роданид- и сульфид-ионов. В колонку, содержащую окись алюминия в анионной форме (см. стр. 16), вносят одну-три капли раствора смеси роданида и сульфида 0,1 н. концентрации по отношению к каждому иону, одну каплю воды и три капли нитрата железа (III). Вверху образуется темно-красная зона, переходящая в оранжевую (роданид), внизу—черная зона (сульфид).

Обнаружение перманганат- и хромат-ионов. В колонку с окисью алюминия в анионной форме вносят три капли раствора смеси перманганата калия и хромата калия. Хроматограмму промывают

тремя каплями воды. Вверху колонки образуется желтая зона (хромат), внизу—розовая зона (перманганат).

Обнаружение роданид-, сульфид-, ферроцианид-ионов. В колонку вносят две капли раствора, содержащего роданид-, сульфид- и ферроцианид-ионы, три капли воды и три капли 2 н. раствора соли Fe^{3+} . Образуются три зоны: вверху—синяя зона (ферроцианид), затем желто-коричневая зона (роданид) и внизу—черная зона (сульфид).

Качественный анализ катионов по группам

Анализ катионов третьей аналитической группы

(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+})

Готовят серию колонок с окисью алюминия (см. стр. 47), а также смеси 0,1 н. растворов нитратов катионов третьей группы.

Обнаружение ионов железа (III) и марганца в присутствии ионов кобальта. Исследуемый раствор пропускают через колонку с высотой сорбента 1—1,5 см. Появление желто-бурой зоны, свойственной гидроокиси железа, указывает на присутствие ионов Fe^{3+} в растворе.

Ионы марганца обладают наименьшей сорбируемостью, поэтому они появляются в фильтрате первыми и легко обнаруживаются в первых каплях фильтрата. Для открытия Mn^{2+} -ионов на полосу фильтровальной бумаги наносят последовательно капли фильтрата, вытекающие из колонки, и обрабатывают их парами аммиака, после чего бумагу опрыскивают раствором бензидина. Появление синего пятна на бумаге указывает на присутствие ионов марганца. Исследуемый раствор пропускают через колонку до тех пор, пока в фильтрате не появятся ионы кобальта, которые обнаруживают капельной реакцией с рубеноводородной кислотой или по окраске фильтрата.

Ионы марганца могут быть обнаружены также при пропускании исследуемого раствора через окись алюминия, предварительно промытую тремя-четырьмя каплями концентрированного раствора едкого натра. Темно-коричневая зона, постепенно чернеющая, расположенная ниже розовой зоны (кобальт), указывает на присутствие ионов марганца.

Ионы марганца можно открывать оксихроматографическим методом. Для этого в колонку помещают смесь, состоящую из носителя—окиси алюминия в анионной форме и окислителя—периодата калия (содержание окислителя в смеси 10%). После уплотнения смеси через колонку пропускают три-четыре капли хроматографируемого раствора. Хроматограмму промывают 5—7 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. На колонке образуется буро-фиолетовая зона, свидетельствующая о присутствии ионов марганца.

Наличие в растворе других ионов этой реакции открытия марганца не мешает.

Обнаружение ионов марганца в отсутствие ионов кобальта. Ионы марганца можно обнаружить непосредственно на сорбционной колонке в отсутствие ионов кобальта. Для этого готовят колонку, содержащую сухую смесь безводной окиси алюминия и хромата калия в весовом соотношении 3 : 1, и через нее пропускают исследуемый раствор. Образование коричневой зоны в нижней части хроматограммы, постепенно приобретающей черную окраску, указывает на присутствие ионов марганца.

Обнаружение ионов хрома (III) и кобальта в присутствии ионов железа (III). Для обнаружения ионов хрома и кобальта три-четыре капли исследуемого раствора пропускают через колонку с окисью алюминия, предварительно промытую пятью каплями насыщенного раствора двузамещенного гидрофосфата натрия. Вверху образуются светло-желтая зона, содержащая фосфат железа с примесью гидроокиси железа, которая переходит в серо-голубую зону фосфата хрома, затем—розово-фиолетовая зона фосфата кобальта.

Примечание. При предварительном промывании окиси алюминия раствором гидрофосфата натрия ионы железа (III) связываются в виде фосфата железа, вследствие чего появляется возможность обнаружить ионы хрома в виде серо-голубоватого фосфата хрома. Если ионы железа (III) не связаны в виде фосфата железа, на окиси алюминия образуется бурая окраска гидроокиси железа, которая маскирует зону хрома.

Обнаружение ионов цинка. Полученную в предыдущем опыте хроматограмму (см. стр. 53) промывают тремя каплями воды, после чего через колонку пропускают 6—8 капель раствора тетрароданомеркуроата аммония и две-три капли 2 н. раствора азотной кислоты. При этом светло-желтая зона (Fe^{3+}) окрашивается в ярко-желтый цвет. Между серо-голубой зоной (Cr^{3+}) и розово-фиолетовой зоной (Co^{2+}) образуется в присутствии незначительного количества ионов кобальта ярко-голубая зона, свидетельствующая о наличии ионов цинка (тетрароданомеркуроат цинка); розово-фиолетовая зона (Co^{2+}) постепенно приобретает темно-синюю окраску.

При отсутствии ионов кобальта (что легко определить по отсутствию розово-фиолетовой зоны в первоначальной хроматограмме) необходимо в исследуемый раствор добавить каплю сильноразбавленного водой раствора, содержащего ионы кобальта, затем проводят хроматографирование, как описано выше.

В присутствии больших количеств ионов Fe^{3+} в растворе хроматограмму промывают 10—15 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. Образующаяся бурая или красная зона (Fe^{3+}) быстро перемещается вниз. Зона, содержащая ионы цинка, в этом случае располагается перед зоной, содержащей ионы кобальта, и имеет фиолетовую окраску.

Обнаружение ионов никеля. а) Через колонку пропускают пять капель исследуемого раствора и хроматограмму проявляют концентрированным раствором аммиака. Зона, содержащая ионы кобальта, при этом приобретает ярко-фиолетовую окраску, из которой вымывается зона голубого цвета (аммиакат никеля). Аммиачный комплекс никеля сорбируется хуже, чем аммиачный комплекс кобальта.

Ионы никеля можно обнаружить также в предыдущей колонке проявлением хроматограммы аммиаком после проявления ионов цинка тетрароданомеркуроатом аммония.

б) Ионы никеля и кобальта можно открывать и другим способом при помощи рубеоноводородной кислоты. Реакция очень чувствительная и дает возможность обнаружить до 0,23 мкг Ni^{2+} - и Co^{2+} -ионов. Раствор (две-четыре капли) пропускают через окись алюминия и хроматограмму проявляют рубеоноводородной кислотой. При наличии в растворе ионов никеля и кобальта образуется красно-фиолетовая зона. Если ионы никеля отсутствуют, образуется желто-бурая зона рубеоаната кобальта (внутрикомплексная соль). Если же отсутствуют ионы кобальта, то ионы никеля образуют сине-фиолетовую зону (рубеоанат никеля).

Обнаружение ионов алюминия и железа (II). Обнаружение Al^{3+} и Fe^{2+} -ионов проводят капельными реакциями на фильтровальной бумаге с помощью ализарина и феррицианида калия.

а) Для обнаружения Al^{3+} -ионов на полоску фильтровальной бумаги наносят одну каплю раствора ферроцианида калия и одну каплю исследуемого раствора. В присутствии Fe^{3+} -ионов образуется синее окрашивание.

В центр пятна помещают одну каплю воды и ждут, пока она не впитается. После этого обрабатывают пятно парами аммиака и смачивают окрашенное пятно, а также бесцветную зону вокруг пятна раствором ализарина. При наличии ионов алюминия зона, содержащая эти ионы, окрашивается в розовый или красный цвет. При подсушивании яркость окраски увеличивается.

б) На другую полоску фильтровальной бумаги наносят одну каплю исследуемого раствора и одну каплю раствора феррицианида калия. Образование синего пятна указывает на присутствие Fe^{2+} -ионов.

Анализ катионов четвертой аналитической группы
(Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+})

Готовят четыре стеклянные колонки с окисью алюминия и раствор смеси нитратов катионов четвертой группы (1 н. раствор по каждому катиону).

Обнаружение ионов висмута и ртути (I). Через колонку пропускают две-три капли исследуемого раствора и хроматограмму

проявляют раствором тиомочевины. Появление желтой зоны свидетельствует о наличии Bi^{3+} -ионов; образование черной зоны ниже желтой зоны говорит о присутствии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов.

Обнаружение ионов ртути (II) и свинца в присутствии ионов висмута. Ионы висмута мешают обнаружению Hg^{2+} и Pb^{2+} -ионов, поэтому из исследуемого раствора Bi^{3+} -ионы необходимо удалить. Для этого через колонку с окисью алюминия пропускают пять капель исследуемого раствора и после промывания водой хроматограмму проявляют раствором станнита натрия.

Образуется темно-серая зона выделившегося металлического висмута. Ниже этой зоны располагается черная зона восстановленной ртути. При дальнейшем проявлении хроматограммы иодидом калия обнаруживается ртуть (II) в виде ярко-оранжевой полосы иодида ртути (II).

Наблюдение проводят после внесения 1—2 капель раствора иодида калия. Не рекомендуется вначале вводить избыток иодида калия, так как иодид ртути образует с избытком реактива растворимый бесцветный комплекс и может быть не обнаружен. После того как Hg^{2+} -ионы обнаружены, пропускают через колонку избыток раствора иодида калия. Иодид ртути (II) переходит в бесцветный комплекс, а через 2—3 мин появляется желтая зона иодида свинца.

Ионы висмута мешают обнаружению Pb^{2+} - и Hg^{2+} -ионов, так как при действии иодида калия вверху колонки образуется серо-черная зона иодида висмута, переходящая в желто-оранжевую зону вследствие образования комплексного иона $[\text{BiI}_4]^-$. Желтая зона иодида свинца при этом не может быть обнаружена. Также плохо в этом случае обнаруживаются ионы ртути (II).

Ионы свинца в присутствии ионов висмута можно также открывать при помощи осадочно-хроматографического метода. Для этого на фильтровальную бумагу, пропитанную 5%-ным раствором иодида калия и предварительно высушенную, наносят две-три капли исследуемого раствора, после полного впитывания раствора хроматограмму промывают одной-двумя каплями воды. Первичную хроматограмму подсушивают на воздухе и проявляют зону, содержащую ионы свинца, водным насыщенным раствором родизоната натрия. Капилляр, содержащий раствор родизоната натрия, перемещают осторожно от центра хроматограммы к периферии. В месте соприкосновения капилляра с зоной ионов свинца образуется фиолетово-розовое окрашивание. Присутствие других ионов не мешает этой реакции.

Обнаружение ионов ртути (I, II) и свинца в отсутствие ионов висмута. а) В отсутствие Bi^{3+} -ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -, Hg^{2+} -, Pb^{2+} -ионы обнаруживают по следующей методике. Через окись алюминия пропускают исследуемый раствор, хроматограмму промывают водой и проявляют раствором иодида калия. Сверху образуется темно-зеленая зона иодида ртути (Hg_2J_2), затем желтая зона иоди-

да свинца (PbJ_2) и под ней ярко-красная полоса иода ртути (HgJ_2). Если в растворе присутствуют Cu^{2+} -ионы, то ниже этих зон располагается голубая зона иодида меди, окраска которой постепенно переходит в буро-зеленую в результате выделения свободного иода.

б) Ионы свинца в отсутствие ионов висмута и в присутствии ионов меди можно обнаружить также по следующей методике. Через окись алюминия пропускают три-четыре капли исследуемого раствора, после чего хроматограмму промывают 2 н. раствором соляной кислоты для осаждения ионов свинца в виде хлорида свинца и затем проявляют 2 н. раствором ферроцианида калия для связывания ионов меди. В середине колонки появляется красно-коричневая зона ферроцианида меди. После этого хроматограмму проявляют 2 н. раствором иодида калия. Перед зоной ионов меди образуется желтая зона иодида свинца.

в) Если в растворе отсутствуют ионы меди, то при обнаружении ионов свинца раствор ферроцианида калия через хроматограмму не пропускают. Хроматограмму проявляют 2 н. раствором иодида калия и по образованию желтой зоны иодида свинца на колонке определяют присутствие Pb^{2+} -ионов в растворе. Ионы свинца можно открывать осадочно-хроматографическим методом, как указано выше (см. стр. 58).

Обнаружение ионов серебра. Через колонку пропускают две капли концентрированного раствора щелочи, одну каплю воды, а затем пять-шесть капель исследуемого раствора смеси катионов IV группы. В колонке образуются три зоны: вверху смешанная зона, содержащая ионы ртути (I) и (II) с серо-желтой окраской, затем—голубая зона гидроокиси меди и ниже, в виде узкой полосы, коричневая зона окиси серебра.

Обнаружение ионов кадмия. В колонку вносят три-четыре капли исследуемого раствора и две-три капли концентрированного раствора соляной кислоты, а затем пропускают газообразный сероводород. В течение нескольких секунд внизу колонки образуется ярко-желтая зона сульфида кадмия, в средней части колонки—черная зона сульфидов других катионов IV группы, а в верхней части колонки может образоваться светло-желтая зона свободной серы. Ионы кадмия располагаются в нижней части хроматограммы, так как они имеют наименьшую сорбируемость по сравнению с другими катионами IV группы.

Анализ катионов пятой аналитической группы

$(\text{As}^{\text{III}}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{\text{III}})$

Через колонку с окисью алюминия пропускают пять капель раствора смеси солей ионов As^{III} , Sn^{2+} и Sb^{III} . Хроматограмму промывают пятью каплями концентрированной соляной кислоты

и проявляют газообразным сероводородом с применением слабого разряжения, полученного с помощью насоса Комовского. В течение 1 мин образуется хроматограмма: сверху—бледно-желтая зона сульфида мышьяка, затем—оранжевая зона сульфида сурьмы и ниже—коричневая зона сульфида олова. Для того чтобы хроматограмма была более четкой, необходимо перед пропусканием сероводорода тщательно промыть ее кислотой, иначе не будет отчетливой границы между зонами сульфидов мышьяка и сурьмы вследствие процесса гидролиза.

Предельно обнаруживаемые концентрации: для Sn^{2+} -ионов до 0,002 г-экв/л; ионов Sb^{III} до 0,000007 г-экв/л, а ионов As^{III} до 0,0015 г-экв/л.

Систематический качественный анализ смеси катионов пяти аналитических групп на окиси алюминия⁴

Перед разделением веществ на группы рекомендуется провести предварительные исследования по определению отдельных ионов непосредственно из раствора.

Дробное обнаружение ионов из раствора смеси катионов пяти групп

Обнаружение ионов меди, железа (III), кобальта, никеля и хрома (III) из раствора смеси катионов. Две капли исследуемого раствора пропускают через окись алюминия, хроматограмму промывают водой. По образованию цветных зон хроматограммы определяют присутствующие катионы: желтая зона свидетельствует о присутствии ионов железа в растворе, голубая зона—ионов меди и розовая—ионов кобальта. Если ионы железа отсутствуют в растворе, то легко обнаружить вверху колонки серо-голубую зону, свидетельствующую о присутствии ионов хрома.

В отсутствие ионов кобальта в растворе может быть обнаружена зеленая зона, свидетельствующая о присутствии ионов никеля, расположенная ниже голубой зоны (Cu^{2+}). Однако зеленая зона заметна только при большой концентрации ионов никеля.

Хроматограммы, дополнительно проявленные растворами едкого натра и особенно аммиаком, имеют более яркие окраски зон. Для этого через окись алюминия пропускают три капли раствора смеси катионов и после промывания двумя каплями воды хроматограмму проявляют раствором концентрированного аммиака. Образуются три зоны: сверху ярко-оранжевая зона (Fe^{3+}),

затем—синяя зона аммиаката меди и ниже—буро-фиолетовая зона аммиаката кобальта. Постепенно аммиакат никеля, находящийся в зоне аммиаката кобальта, перемещается вниз по колонке, образуя сине-голубую зону аммиаката никеля ниже буро-фиолетовой зоны аммиаката кобальта.

Обнаружение ионов хрома, меди, кобальта и железа (III) из раствора смеси катионов. Через окись алюминия пропускают три капли насыщенного раствора двузамещенного гидрофосфата натрия и затем две капли исследуемого раствора и каплю воды. Образуются четыре окрашенные зоны сверху вниз по колонке: зона фосфат железа, имеющая светло-желтую окраску вследствие присутствия следов гидроокисей железа; серо-зеленая—фосфат хрома, голубая—фосфат меди, фиолетово-розовая—фосфат кобальта. Присутствие ионов меди в растворе может маскировать зону, содержащую ионы хрома. Чем больше концентрация ионов хрома в растворе, тем лучше они обнаруживаются на колонке в виде серо-голубой зоны (в присутствии ионов меди).

При обнаружении ионов хрома из раствора смеси катионов в отсутствие ионов меди образуется следующая хроматограмма: сверху светло-желтое кольцо (Fe^{3+}), переходящее в серо-голубую зону, содержащую ионы хрома, внизу—розовая зона, содержащая ионы кобальта.

Обнаружение ионов железа, меди, кобальта и никеля из раствора смеси катионов на пермутите. Через колонку с пермутитом пропускают две-три капли исследуемого раствора. Образуются следующие окрашенные зоны сверху вниз: бурая (Fe^{3+}), голубая—(Cu^{2+}), затем розово-фиолетовая—(Co^{2+}) и ниже бледно-зеленая (Ni^{2+}). Зона, содержащая ионы никеля, наблюдается только при анализе более концентрированных растворов. При дополнительном проявлении хроматограммы раствором аммиака ионы никеля обнаруживаются в виде голубой зоны после буро-фиолетовой зоны, свидетельствующей о присутствии ионов кобальта.

Обнаружение ионов меди, кобальта и никеля из раствора смеси катионов при проявлении хроматограммы рубеоноводородной кислотой. Через окись алюминия пропускают одну каплю исследуемого раствора, одну каплю воды и хроматограмму проявляют 15—20 каплями раствора рубеоноводородной кислоты. При этом образуются зоны: черно-зеленая (Cu^{2+}), красно-фиолетовая (Co^{2+} и Ni^{2+}). Если же в растворе присутствуют ионы никеля и отсутствуют ионы кобальта, образуется зона фиолетового цвета (Ni^{2+}). Ионы кобальта в отсутствие ионов никеля образуют коричневую зону.

Обнаружение ионов кадмия, а также ионов пятой группы в растворе смеси катионов при помощи газообразного сероводорода. Через колонку со слоем сорбента высотой 8 см пропускают две капли исследуемого раствора и хроматограмму, после промыва-

ния двумя-тремя каплями 2 н. раствора соляной кислоты, проявляют газообразным сероводородом.

Вверху колонки образуется желтая зона (As^{III} -ионы), переходящая через коричневую в черно-коричневую зону, содержащую катионы III—IV групп.

Внизу хроматограммы располагается желтая зона сульфида кадмия.

Обнаружение ионов мышьяка (III) в растворе смеси катионов.

В колонку вносят пять капель 2 н. раствора соляной кислоты, затем четыре-пять капель исследуемого раствора и две капли 2 н. раствора соляной кислоты. После этого через колонку пропускают газообразный сероводород. Так как катионы V группы сорбируются в верхней части колонки, то после проявления хроматограммы сероводородом они обнаруживаются в виде темно-желтой зоны. При последующем промывании хроматограммы концентрированным раствором соляной кислоты ионы мышьяка обнаруживаются в виде бледно-желтой зоны (сульфида мышьяка), расположенной в верхней части колонки.

Обнаружение мышьяка дополнительно проводят из раствора общей смеси катионов проявлением хроматограммы 2 н. раствором нитрата серебра. Однако в присутствии Cl^- -ионов As^{III} -ионы этой реакцией обнаружены быть не могут, поэтому после пропускания исследуемого раствора колонку, для полного удаления Cl^- -ионов, тщательно промывают водой с применением слабого разряжения. После внесения 8—10 капель 1 н. раствора нитрата серебра на расстоянии 0,5—1,0 см от верхней поверхности сорбента образуется желтая зона арсенита серебра. Более четкая хроматограмма получается при обнаружении ионов арсенита после их окисления в арсенат спиртовым раствором иода. Для этого через колонку с сорбентом пропускают исследуемый раствор и после промывания хроматограммы водой вносят две-три капли спиртового раствора иода, затем дополнительно пропускают еще несколько капель воды для удаления раствора иода со стенок колонки. После этого в колонку вносят раствор нитрата серебра. Через 2—3 мин верхняя часть колонки окрашивается в коричневый цвет, характерный для арсената серебра. Если в растворе присутствуют Hg^{2+} -ионы, в нижней части колонки образуется оранжевая полоска иодида ртути. Таким образом, хроматограмма дает возможность одновременно обнаруживать ионы ртути (II); ионы Sb^{III} , Sn^{2+} и другие не мешают обнаружению ионов мышьяка.

Обнаружение ионов сурьмы (III) в растворе смеси катионов.

Ионы Sb^{III} непосредственно из раствора смеси всех катионов действием сероводорода не обнаруживаются. Обнаружение ионов сурьмы проводят следующими способами.

а) Предварительно из раствора осаждают сероводородом ионы пяти групп и переводят сульфиды ионов пятой аналитической

группы в тиосоли по обычной методике классического качественного анализа.

В колонку вносят пять капель 2 н. раствора соляной кислоты, затем пять капель раствора тиосолей, затем еще пять капель 2 н. раствора соляной кислоты. В верхней части хроматограммы образуется желтая зона (As^{III}), ниже узкая ярко-оранжевая зона (Sb^{III}).

Указанная методика не дает особых преимуществ по сравнению с классическим качественным анализом, так как не исключает применение сероводорода, а также процессов фильтрования, промывания и т. д. Однако значительно сокращает время проведения анализа, исключая процесс отделения ионов мышьяка и другие дополнительные операции.

б) Отделение гидролизом ионов Sb^{III} и последующее хроматографическое обнаружение их сероводородом проводят по следующей методике: 1 мл 0,1 н. раствора, содержащего смесь катионов пяти аналитических групп, разбавляют водой до 10 мл и нагревают до начала кипения раствора. Образовавшийся осадок отделяют центрифугированием, затем растворяют в минимальном количестве концентрированного раствора соляной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой для понижения кислотности (необходимо строго следить, чтобы не произошло повторного гидролиза солей). Пять капель вновь полученного раствора пропускают через окись алюминия, хроматограмму промывают тремя-пятью каплями концентрированного раствора соляной кислоты и проявляют газообразным сероводородом. В верхней части сорбента образуется узкая, с резкими границами, оранжевая зона сульфида сурьмы, ниже которой располагается темно-коричневая зона сульфида висмута.

Обнаружение ионов олова в растворе смеси катионов. К 1 мл раствора, содержащему катионы пяти групп, приливают 1 мл 30%-ного раствора едкого натра и раствор нагревают. При этом Sn^{2+} , Cr^{3+} , As^{III} , Zn^{2+} и Pb^{2+} -ионы переходят в ионы станнита, хромита, арсенита, цинката, плюмбита, а остальные катионы образуют гидроокиси, выпадающие в осадок. В данных условиях ионы Sb^{III} в раствор не переходят. Осадок отфильтровывают и в фильтрате проводят обнаружение ионов олова хроматографическим путем при помощи сероводорода. С этой целью щелочной раствор подкисляют соляной кислотой, затем пять капель исследуемого раствора вносят в колонку, хроматограмму промывают четырьмя-пятью каплями воды и проявляют сероводородом. В присутствии ионов олова происходит образование коричневой зоны.

Для обнаружения Sn^{2+} -ионов без применения сероводорода их отделяют, как описано выше, раствор подкисляют кислотой, вносят кусочек металлического магния или цинка и кипятят в течение 1—2 мин, после чего Sn^{2+} -ионы можно обнаруживать двумя способами:

а) На стекле к одной капле 0,5 н. раствора гидрофосфата натрия прибавляют две капли раствора фосфорномолибденовой кислоты (молибденовой жидкости), затем две капли исследуемого раствора. Появление синей окраски (восстановление молибдена) указывает на присутствие Sn^{2+} -ионов в растворе.

б) К одной капле раствора соли катиона Fe^{3+} прибавляют одну каплю раствора феррицианида калия. Жидкость окрашивается в бурый цвет. Затем добавляют одну-две капли исследуемого раствора (восстановление Fe^{3+} -ионов в Fe^{2+} -ионы). Образование синего осадка «турбулевой сини» указывает на присутствие ионов олова в растворе.

Обнаружение ионов висмута и ртути (I) в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают две капли раствора, хроматограмму промывают одной каплей воды и проявляют раствором тиомочевины. Вверху образуется желто-оранжевое окрашивание, указывающее на присутствие Bi^{3+} -ионов. Внизу располагается черная зона, свидетельствующая о присутствии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов.

Обнаружение ионов ртути (I, II) и свинца в отсутствие висмута в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают три-пять капель раствора, хроматограмму промывают двумя-тремя каплями воды и проявляют раствором иодида калия.

Сверху вниз по колонке образуются следующие зоны: темно-зеленая зона ($[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы), желтая зона (Pb^{2+}) и ярко-красная узкая зона (Hg^{2+}). Ниже располагается голубая зона (Cu^{2+}), постепенно приобретающая буро-зеленую окраску (см. стр. 54, 59), и затем розовая зона (Co^{2+}). Зона, содержащая ионы меди, маскирует зону ионов свинца, а поэтому ионы свинца лучше определять при помощи родизоната натрия. Для этого на фильтровальную бумагу «синяя лента» наносят одну каплю раствора родизоната натрия и после ее впитывания добавляют одну-две капли исследуемого раствора. В середину пятна снова наносят одну-две капли раствора родизоната натрия. В присутствии ионов свинца образуется фиолетово-розовое пятно, которое промывают 2 н. раствором уксусной кислоты. Ионы свинца вымываются кислотой к периферии пятна. Прикосновение капилляра с раствором родизоната натрия в месте расположения ионов свинца вторично вызывает образование фиолетово-розового окрашивания, свидетельствующего о присутствии ионов свинца в растворе. Ионы висмута не мешают обнаружению ионов свинца.

Обнаружение ионов цинка в растворе смеси катионов. Через окись алюминия пропускают три-четыре капли исследуемого раствора. Хроматограмму после промывания двумя каплями воды проявляют раствором тетрароданомеркуроата аммония и затем двумя-тремя каплями раствора азотной кислоты. Образование голубой зоны свидетельствует о присутствии ионов цинка. Если в растворе отсутствуют ионы кобальта, то необходимо перед об-

наруживанием ионов цинка ввести в исследуемый раствор одну-две капли разбавленного водного раствора соли кобальта, а также рекомендуется осадить ионы тяжелых металлов едким натром.

Для обнаружения ионов цинка, фильтрат, полученный после осаждения нерастворимых оснований, исследуют по следующей методике. Через окись алюминия пропускают одну каплю сильно разбавленного раствора нитрата кобальта, пять капель фильтрата, три капли раствора тетрароданомеркуроата аммония и одну-две капли 2 н. раствора азотной кислоты. Сразу же образуется голубая зона, свидетельствующая о присутствии ионов цинка.

Пробу исследуемого раствора увеличивают до 5 капель для того, чтобы повысить концентрацию ионов цинка в колонке, так как раствор после осаждения нерастворимых оснований становится сильно разбавленным, а концентрация ионов цинка ничтожной.

Обнаружение ионов никеля, кобальта, меди и серебра с выделением их в форме аммиаков из раствора смеси катионов. Из раствора, содержащего смесь катионов пяти групп, действием аммиака выделяют аммиакаты никеля, кобальта, меди и серебра и проводят их хроматографическое обнаружение на окиси алюминия. Аммиакаты этих катионов сорбируются на окиси алюминия, и после разрушения их кислотой непосредственно на сорбенте, катионы могут быть обнаружены соответствующими проявителями (рубеноводородной кислотой, щелочью и ферроцианидом калия).

Обнаружение ионов марганца в растворе смеси катионов. Ионы марганца находятся в сорбционном ряду на окиси алюминия ниже всех катионов третьей и четвертой групп, т. е. имеют наименьшую сорбируемость и легко могут быть обнаружены хроматографическим отделением от остальных катионов.

Обнаружение ионов марганца проводят следующим образом. Через окись алюминия пропускают раствор и в фильтрате обнаруживают ионы марганца при помощи бензидина в аммиачной среде на фильтровальной бумаге.

Обнаружение ионов натрия в растворе смеси катионов с применением катионита СБСР или пермутит-калия. Катионы натрия входят в состав хроматографирующей окиси алюминия, и поэтому этот сорбент не может быть применен для их обнаружения. Для обнаружения Na^+ -ионов применяют пермутит-калий (см. стр. 19) или катионит СБСР.

Катионит СБСР предварительно обрабатывают кислотой для перевода его в Н-форму (см. стр. 21). Катионы натрия не сорбируются катионитом СБСР, в то время как остальные катионы I, II, III и IV аналитических групп сорбируются им. Пермутит-калий сорбирует катионы II, III и IV аналитических групп, в то время как ионы I аналитической группы почти не сорбируются и обнаруживаются в первых каплях фильтрата.

Анализируемый раствор пропускают через слой пермутит-калия или катионита СБСР высотой 20—25 мм. В первых же каплях фильтрата можно обнаружить ионы натрия реакцией с уранилацетатом.

Обнаружение ионов аммония, алюминия и железа (II). Ионы Al^{3+} , Fe^{2+} и NH_4 обнаруживают в первоначальном растворе предварительными исследованиями—обычными капельными реакциями. Ионы аммония обнаруживают действием едкого натра по выделению аммиака, Fe^{2+} -ионы реакцией с феррицианидом калия. Ионы Al^{3+} открывают капельной реакцией (см. стр. 57).

*Разделение катионов на группы в зависимости
от их сорбируемости на окиси алюминия*

При пропускании раствора смеси катионов пяти аналитических групп через окись алюминия и последующем промывании первичной хроматограммы водой или кислотой на колонке образуются три цветные зоны:

- желтая, содержащая ионы железа;
- голубая, содержащая ионы меди;
- розовая, содержащая ионы кобальта.

При промывании колонки катионы в соответствии с их сорбционным рядом могут быть разделены на следующие группы:

1. $\text{As}^{\text{III}} > \text{Sb}^{\text{III}} > \text{Sn}^{2+} = \text{Bi}^{3+} > [\text{Hg}_2]^{2+} >$
2. $> \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} >$
3. $> \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} >$
4. $> \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$

Разделение смеси катионов на группы¹. В стеклянную колонку высотой 130—170 мм и шириной 15 мм, имеющую внизу стеклянное пористое дно, помещают кружок фильтровальной бумаги плотно покрывающей дно колонки. В колонку вносят суспензию окиси алюминия слоем 6—9 см. Для этого 10 г сорбента тщательно смешивают с 20 мл воды и смесь помещают в колонку. После того как вода в основном отфильтруется и над поверхностью сорбента останется столбик воды высотой в 0,5 мл, в колонку над слоем сорбента помещают кружок фильтровальной бумаги. Через колонку пропускают 5—6 мл раствора смеси катионов. Образовавшуюся хроматограмму промывают водой, а затем 2 н. раствором азотной кислоты. Фильтрат собирают в приемник с учетом разделения на группы, о чем будет сказано ниже. После отбора фильтратов (см. рис. 7) проводят анализ каждой порции фильтрата в отдельности.

Предварительные исследования исходного раствора. Исследуемый раствор смеси катионов I, II, III и IV аналитических групп подвергают предварительному исследованию для обнаружения некоторых катионов непосредственно из раствора (см. стр. 60).

В результате предварительных исследований обнаруживают катионы: Na^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в присутствии всех остальных катионов; ионы Cr^{3+} открывают в отсутствие Fe^{3+} -ионов, а Hg^{2+} -ионы в отсутствие Bi^{3+} -ионов.

После предварительных испытаний катионы, содержащиеся в исследуемом растворе, разделяют на группы хроматографическим способом с последующим качественным анализом полученных фильтратов.

Хроматографическое разделение катионов на группы. Если предварительными исследованиями установлено отсутствие Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{2+} -ионов в исследуемом растворе, то перед началом хроматографического разделения к 5—6 мл этого раствора приливают по три-четыре капли 2 н. растворов нитратов этих катионов. Приливание указанных солей к исследуемому раствору вызывается необходимостью разделения раствора на отдельные порции фильтрата.

Необходимость введения Mn^{2+} -ионов в исследуемый раствор вызывается следующим. Ионы бария находятся в сорбционном ряду близко от Sr^{2+} - и Ca^{2+} -ионов, их разделяют только ионы Mn^{2+} (см. стр. 46). Поэтому в отсутствие ионов марганца Ba^{2+} -ионы, которые мешают определению Ca^{2+} - и Sr^{2+} -ионов, легко могут попасть в фильтрат, содержащий эти катионы.

Обычные же способы отделения Ba^{2+} -ионов достаточно сложны и трудоемки.

Прибавление Co^{2+} -ионов дает возможность отделять ионы бария от ионов серебра, мешающих обнаружению ионов бария в виде хромата бария. Ионы серебра образуют с хроматом калия кирпично-красный осадок, который маскирует желтый осадок хромата бария.

Прибавление катионов Fe^{3+} необходимо для полного отделения $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} -ионов от остальных катионов, так как Fe^{3+} -ионы, стоящие в сорбционном ряду ниже $[\text{Hg}_2]^{3+}$ - и Bi^{2+} -ионов, не вымываются водой из колонки вследствие образования аморфного осадка гидроокиси железа бурого цвета, задерживающего ионы Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Только при промывании колонки кислотой указанные катионы переходят в фильтрат.

После того как к 5—6 мл исследуемого раствора прибавлено по 3—4 капли 2 н. растворов нитратов Mn^{2+} -, Fe^{3+} - и Co^{2+} -ионов, раствор вносят в приготовленную колонку с окисью алюминия.

На колонке образуются три зоны: в верхней части хроматограммы—коричнево-бурая зона (Fe^{3+}), ниже—голубая зона (Cu^{2+}), под которой располагается розовая зона (Co^{2+}).

Катионы из колонки вымывают сначала водой до полного удаления голубой зоны (ионы меди), а затем 2 н. раствором азотной кислоты. В первых каплях фильтрата катионов не содержится. Поэтому для получения более концентрированного раствора рекомендуется первые порции фильтрата, не содержащие исследуемых катионов, отбросить и собирать фракции с момента появления в них NH_4^+ -ионов, которые обнаруживают при помощи реактива Несслера или гексанитрокобальтата натрия.

Для обнаружения NH_4^+ -ионов к нижнему концу колонки подставляют приемник с одним из указанных реактивов и фильтрат собирают до появления желтого или красно-бурого осадка (в случае отсутствия ионов аммония сбор фильтрата проводят, как указано ниже, см. стр. 69). После этого колонку промывают водой и собирают отдельные фракции фильтратов для анализа.

Фракцию I получают путем вымывания катионов водой из колонки до появления в фильтрате ионов марганца (капельная реакция на фильтровальной бумаге с бензидином в аммиачной среде). Эта фракция может содержать Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ -ионы. Фильтрат бесцветен.

Во второй приемник собирают фракцию II до начала вымывания Co^{2+} -ионов, что легко определяют по появлению розовой окраски в капле фильтрата. Фракция II содержит Mn^{2+} -ионы и следы ионов Ba^{2+} ; фильтрат бесцветный.

В третий приемник собирают фракцию III до появления ионов меди, о присутствии которых судят по окрашиванию фильтрата в голубой цвет или же определяют их капельной реакцией на фильтровальной бумаге с рубановодородной кислотой по образованию черного пятна. Если Cu^{2+} -ионы отсутствуют в растворе, то фракции III и IV собирают вместе, как описано ниже (см. стр. 69). Фильтрат III может содержать Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Ag^+ -ионы. Этот фильтрат окрашен в розовый цвет.

В четвертый приемник собирают фильтрат IV до полного вытеснения ионов меди, что легко может быть замечено по вымыванию голубой зоны из колонки сорбента. Кроме того, в этот фильтрат собирают еще несколько бесцветных капель раствора, в которых могут содержаться ионы свинца. Таким образом, фракция IV может содержать Cu^{2+} - и Pb^{2+} -ионы. Фильтрат IV голубого цвета.

В пятый приемник собирают фракцию V до полного вымывания Fe^{3+} -ионов путем промывания колонки 2 н. раствором азотной кислоты. Фракция V часто бывает мутной вследствие гидролиза соли железа. Фильтрат перед исследованием подкисляют 2 н. раствором азотной кислоты для растворения осадка. Полученный

желтый раствор может содержать Al^{3+} -, Hg^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -ионы и следы ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} .

В шестой приемник при промывании колонки раствором азотной кислоты собирают фракцию, содержащую ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} . Ввиду безошибочного обнаружения ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} тиомочевинной при предварительных исследованиях собирать фильтрат VI нет необходимости.

На заполнение колонки сорбентом и разделение исследуемого раствора на отдельные группы катионов затрачивается около 60 мин. После разделения исследуемого раствора проводят качественный анализ каждого фильтрата в отдельности.

Сбор фракции I в отсутствие ионов аммония. Если предварительными исследованиями установлено отсутствие в растворе ионов аммония, то фракцию I собирают следующим образом. На одно часовое стекло наливают раствор гексанитрокобальтата натрия, на другое—раствор карбоната аммония.

После пропускания исследуемого раствора через колонку фильтрат собирают по каплям попеременно в два часовых стекла. После появления осадка в том или другом приемнике подставляют чистый приемник и собирают фильтрат I до появления ионов марганца, которые могут быть обнаружены в фильтрате по синей окраске с помощью реакции с бензидином в аммиачной среде на фильтровальной бумаге. Появление желтого осадка на часовом стекле, содержащем раствор гексанитрокобальтата натрия, свидетельствует о наличии K^+ -ионов в растворе, и обнаружение его во фракции I можно не проводить.

Появление белого осадка на часовом стекле, содержащем карбонат аммония, и отсутствие осадка на стекле с раствором гексанитрокобальтата натрия указывают на присутствие Sr^{2+} -, Ca^{2+} -ионов или же ионов Mn^{2+} , следы которых имеются в фильтрате.

Последующим анализом фракции I определяют ее качественный состав.

Сбор фракций III и IV в отсутствие ионов меди. Если в исследуемом растворе отсутствуют Cu^{2+} -ионы, то фракции III и IV собирают в один приемник. Сбор фильтрата проводят до полного выхода ионов, расположенных в сорбционном ряду ниже Fe^{3+} -ионов. Этот фильтрат может содержать катионы Ba^{2+} -, Cd^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} - и Ag^+ -ионы. Последующее обнаружение указанных катионов проводят, как указано на стр. 55.

Анализ фракции I (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Присутствие ионов аммония и натрия можно не определять, так как их обнаруживают в предварительных исследованиях. Если NH_4^+ -ионы присутствуют в растворе, их необходимо удалить. После удаления ионов аммония открывают K^+ -ионы реакцией с гексанитрокобальтатом натрия.

Перед обнаружением Ca^{2+} - и Sr^{2+} -ионов убеждаются в отсутствии Ba^{2+} -ионов в исследуемом растворе при помощи реакции с хроматом калия в уксуснокислой среде, после чего приступают к обнаружению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Ионы кальция могут быть обнаружены по образованию белого кристаллического осадка с ферроцианидом калия, ионы стронция обнаруживают действием сульфата аммония при кипячении или действием гипсовой воды по образованию белого нерастворимого осадка. Открытию Sr^{2+} -ионов сульфатом аммония ионы Ca^{2+} не мешают, образуя с ним при кипячении растворимый комплекс $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$.

Лучше всего Ca^{2+} -ионы обнаруживать при помощи индикатора—муреоксида. Для этого готовят смесь, состоящую из 100 частей окиси алюминия и 10 частей двузамещенного фосфата натрия; этой смесью заполняют стеклянную колонку, через которую пропускают три-пять капель исследуемого раствора, содержащего мурексид (одна крупинка).

При наличии в растворе Ca^{2+} -ионов в колонке образуется оранжевое кольцо.

Анализ фракции II (Mn^{2+} -ионы, следы Ba^{2+} -ионов). Обнаружение Mn^{2+} -ионов не проводят, так как этот ион обнаруживают в предварительных исследованиях раствора (см. стр. 65, 68).

Для обнаружения Ba^{2+} -ионов две капли фильтрата наносят на часовое стекло с заранее приготовленной смесью раствора хромата калия и уксусной кислоты. Наличие желтого осадка хромата бария свидетельствует о появлении Ba^{2+} -ионов в фильтрате.

Анализ фракции III (Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+). Обнаружение Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Ag^+ -ионов проводят следующим образом. Через окись алюминия, предварительно промытую пятью каплями 2 н. раствора едкого натра, пропускают три капли фракции III. После промывания хроматограммы одной каплей воды образуются две зоны: вверху—темно-коричневая зона (окись серебра) и ниже—светло-фиолетовая зона (ионы кобальта). Хроматограмму проявляют двумя каплями концентрированного раствора аммиака для обнаружения ионов никеля. При этом зона, содержащая ионы кобальта, приобретает буро-фиолетовую окраску, свойственную аммиакату кобальта; ниже проявляется зона, содержащая аммиакат никеля, голубого цвета.

Ионы серебра можно открывать и другим способом. Три капли фильтрата пропускают через колонку с окисью алюминия и хроматограмму проявляют раствором хромата калия. В присутствии ионов серебра в верхней части хроматограммы образуется кирпично-красная зона (хромата серебра). При дополнительном пропускании раствора едкого натра через хроматограмму кирпично-

красная зона постепенно приобретает темно-коричневый цвет вследствие образования осадка окиси серебра.

Обнаружение Ag^+ -, Co^{2+} - и Zn^{2+} -ионов можно проводить на пермутите по следующей методике. Через пермутит-натрий пропускают пять капель фракции III. В верхней части хроматограммы образуется бесцветная зона (ионы серебра и цинка), затем—розовая зона (ионы кобальта) и ниже—слабо заметная зона (ионы никеля). Хроматограмму после промывания водой проявляют 2 н. раствором едкого натра. Вверху образуется темно-коричневая зона окиси серебра, зона, содержащая Co^{2+} -ионы, приобретает более яркую окраску.

Для обнаружения Ni^{2+} -ионов через эту же хроматограмму пропускают концентрированный раствор аммиака, через 5—6 мин ниже зоны, содержащий ионы кобальта, появляется светло-голубая зона аммиаката никеля.

Ионы цинка открывают следующим образом. Через колонку с окисью алюминия пропускают сильно разбавленную водой фракцию III и колонку промывают водой. Хроматограмму проявляют раствором тетрароданомеркуроата аммония и двумя каплями 2 н. раствора азотной кислоты. Перед зоной, содержащей Co^{2+} -ионы, появляется голубая зона, указывающая на наличие ионов цинка в исследуемом растворе.

Ионы кадмия открывают в отдельной колонке с окисью алюминия, через которую пропускают концентрированный раствор соляной кислоты и затем три капли фракции III, после чего через колонку пропускают сероводород. Через 1 мин в средней части хроматограммы образуется желтая зона (сульфид кадмия). Иногда в верхней части колонки образуется темная зона сульфидов серебра и меди, которые присутствуют в фракции III. Однако образование этих сульфидов не мешает обнаружению ионов кадмия, сорбируемость которых значительно меньше, чем сорбируемость ионов серебра и меди.

Для обнаружения Mg^{2+} -ионов к трем каплям фракции III приливают раствор сульфида аммония и осадок сульфидов отфильтровывают. К фильтрату приливают щелочной раствор дифенилкарбазид. Образование фиолетового окрашивания свидетельствует о присутствии в растворе Mg^{2+} -ионов. Ионы Ba^{2+} обнаруживают в фракции II.

Анализ фракции IV (Cu^{2+} , Pb^{2+} -ионы). Обнаружение Cu^{2+} - и Pb^{2+} -ионов при совместном присутствии проводят двумя способами.

а) Через окись алюминия пропускают три-четыре капли фракции IV, после чего хроматограмму промывают 2 н. раствором соляной кислоты для осаждения ионов свинца в виде хлорида и проявляют 2 н. раствором ферроцианида калия для дополнительного обнаружения и связывания ионов меди. В средней части колонки появляется красно-коричневая зона (ферроцианид меди).

После этого хроматограмму проявляют 2 н. раствором иодида калия. Перед красно-коричневой зоной образуется желтая зона (иодид свинца).

При обнаружении ионов свинца, в отсутствие ионов меди, хроматограмму не проявляют ферроцианидом калия, а сразу же вводят 2 н. раствор иодида калия.

б) Через окись алюминия пропускают три-четыре капли фильтрата, хроматограмму промывают водой и проявляют 2 н. раствором хромата калия. Затем еще раз промывают водой. Образуются две зоны: вверху — желтая зона хромата свинца и ниже — темно-коричневая зона хромата меди.

Ионы Pb^{2+} можно также открывать при помощи родизоната натрия (см. стр. 58).

Анализ фракции V (Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , следы $[Hg_2]^{2+}$, Bi^{3+}). Ионы Hg^{2+} и $[Hg_2]^{2+}$ открывают, проявляя хроматограмму раствором иодида калия. Вверху образуется темно-зеленая зона, содержащая $[Hg_2]^{2+}$ -ионы, внизу — яркая красно-оранжевая зона, содержащая Hg^{2+} -ионы.

Обнаружению Cr^{3+} -ионов реакцией с бензидином мешают ионы Pb^{2+} , которые дают синее окрашивание с бензидином, а потому, прежде чем открывать Cr^{3+} -ионы, необходимо убедиться в полном отсутствии ионов свинца. Если же Pb^{2+} -ионы присутствуют в фракции V, то их осаждают раствором серной кислоты. После этого в полученном фильтрате обнаруживают катионы Cr^{3+} , окисляя их в ионы хромата перекисью натрия в щелочной среде с последующей реакцией с бензидином (синее окрашивание на фильтровальной бумаге).

Анализ фракции VI ($[Hg_2]^{2+}$ и Bi^{3+}). Для обнаружения $[Hg_2]^{2+}$ и Bi^{3+} -ионов через окись алюминия пропускают три капли фракции VI и после промывания водой хроматограмму проявляют раствором тиомочевины. Вверху проявляется желтая зона Bi^{3+} -ионов, ниже которой располагается черная зона, содержащая ионы $[Hg_2]^{2+}$.

Анализ фракций V и VI можно не проводить, если присутствующие в них ионы обнаруживают в предварительных исследованиях.

Схема 1

Ход анализа катионов I, II, III и IV аналитических групп в отсутствие Cl^- -ионов на окиси алюминия

1. Предварительные испытания: обнаружение катионов Na^+ , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$.
2. Хроматографическое разделение исследуемого раствора на группы:
 - а. Анализ фракции I, содержащей катионы NH_4^+ ; K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Обнаружение K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} -ионов.
 - б. Анализ фракции II, содержащей Mn^{2+} -ионы, следы бария, никеля, кобальта, кадмия. Обнаружение Ba^{2+} , Mn^{2+} -ионов.

- в. Анализ фракции III, содержащей Ba^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} -ионы. Обнаружение Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} -ионов.
- г. Анализ фракции IV, содержащей Cu^{2+} , Pb^{2+} -ионы. Обнаружение Cu^{2+} , Pb^{2+} -ионов.
- д. Анализ фракции V, содержащей Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} и следы $[Hg_2]^{2+}$, Bi^{3+} -ионов. Обнаружение Fe^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} -ионов.

Анализ раствора смеси катионов I, II, III и IV аналитических групп в присутствии Cl^- -ионов

В исследуемом растворе предварительно проводят хроматографическое обнаружение некоторых катионов (см. стр. 60), после чего к раствору прибавляют избыток соляной кислоты до полного осаждения хлоридов свинца, серебра и ртути. Полученный осадок подвергают исследованию на присутствие указанных ионов хроматографическим методом.

Для этого осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой, содержащей небольшое количество 2 н. раствора соляной кислоты для понижения растворимости хлорида свинца, а также для отмывания Bi^{3+} -ионов. Затем к осадку добавляют 2 мл воды и пять капель полученной суспензии вносят в колонку с окисью алюминия. Осадок промывают двумя-тремя каплями горячей воды для растворения хлорида свинца и хроматограмму проявляют тремя-пятью каплями 2 н. раствора иодида калия. В верхней части хроматограммы проявляется серо-зеленое кольцо (ионы $[Hg_2]^{2+}$), ниже — желтая зона иодида свинца. Хроматограмма может быть дополнительно проявлена раствором аммиака. При этом вверху образуется серая зона ($[Hg_2]^{2+}$).

Ионы серебра открывают в отдельной колонке. Пять капель суспензии осадка хлоридов вносят в колонку и хроматограмму проявляют раствором аммиака. Сверху образуется черная зона ($[Hg_2]^{2+}$); фильтрат, содержащий растворимый аммиачный комплекс серебра, собирают и пропускают через колонку с окисью алюминия, насыщенную растворами иодида калия, едкого натра или сероводорода. Образование бледно-желтого осадка иодида серебра в первом случае и почернение во втором и третьем случаях свидетельствует о присутствии ионов серебра в растворе. Ионы серебра легче всего обнаруживаются в колонке при помощи сероводорода.

Суспензию, содержащую осадки хлорида, можно не вносить в колонку, а обрабатывать осадок непосредственно на фильтре. Затем через осадок, отмытый от Bi^{3+} -ионов, пропускают несколько капель горячей воды и фильтрат собирают в колонку с окисью алюминия, предварительно обработанной раствором иодида калия. Вверху образуется желтая зона иодида свинца.

Оставшийся осадок промывают несколькими каплями раствора аммиака и фильтрат пропускают через другую колонку, обработанную раствором едкого натра. В колонке образуется темно-коричневая зона, указывающая на присутствие в растворе Ag^+ -ионов.

Если осадок на фильтре при промывании раствором аммиака темнеет, то это указывает на присутствие $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов.

В фильтрате, полученном после осаждения хлоридов, избыток Cl^- -ионов осаждают нитратом ртути (I). Раствор подщелачивают 2 н. раствором едкого натра до появления первой мути, которую затем растворяют в нескольких каплях 2 н. раствора азотной кислоты и проводят хроматографическое разделение раствора по группам (см. стр. 66).

Схема 2

Ход анализа катионов I, II, III и IV аналитических групп в присутствии Cl^- -ионов на окиси алюминия

1. Предварительные испытания: обнаружение катионов Na^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .
 2. Осаждение $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -, Pb^{2+} - и Ag^+ -ионов действием соляной кислоты.
- А. Анализ осадка:
- а) промывание осадка водой и соляной кислотой для удаления V^{3+} -ионов;
 - б) промывание осадка горячей водой и хроматографическое обнаружение Pb^{2+} -ионов;
 - в) обнаружение $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов;
 - г) растворение хлорида серебра в растворе аммиака и хроматографическое обнаружение Ag^+ -ионов.
- В. Анализ раствора (удаление Cl^- -ионов при помощи нитрата закисной ртути):
- а) нейтрализация растворов щелочью до появления мути и последующее растворение ее в каплях азотной кислоты;
 - б) хроматографическое разделение исходного раствора на группы;
 - в) анализ фильтратов (см. схему 1, стр. 72).

Анализ раствора смеси катионов I, II, III аналитических групп

Раствор смеси катионов I, II и III групп подвергают хроматографическому разделению на окиси алюминия по методике, указанной на стр. 66. При пропускании 6 мл раствора через колонку образуется первичная хроматограмма, имеющая следующие визуально наблюдаемые зоны: вверху—желто-бурую (ионы железа), ниже—розовую (ионы кобальта). Постепенно зоны становятся шире, ниже желто-бурой зоны появляется серо-голубая зона (Cr^{3+} -), далее—бесцветная зона, ниже которой располагается розовая зона (Co^{2+} -ионы). После этого фильтрат хроматографически разделяют на отдельные фракции (см. стр. 66).

Катионы вымывают водой из колонки до появления ионов марганца в фильтрате, затем 2 н. раствором азотной кислоты. Всего собирают две фракции. Фракция I—бесцветна, содержит катионы Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и следы Mn^{2+} .

Фракция II—светло-коричневого цвета, содержит Mn^{2+} -, Ba^{2+} -, Fe^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -, Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Fe^{3+} -ионы.

Анализ фракции I проводят по методике, приведенной на стр. 69. В фракции II обнаруживают Ba^{2+} - и Mg^{2+} -ионы по методике, приведенной на стр. 70, 71. Остальные катионы открывают непосредственно в исследуемом растворе по методике, приведенной на стр. 55.

Схема 3

Ход анализа катионов I, II и III аналитических групп на окиси алюминия

1. Предварительные испытания: обнаружение Na^+ -, NH_4^+ -, Al^{3+} -, Fe^{3+} -ионов.
2. Хроматографический анализ катионов III группы.
Обнаружение Cr^{3+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -.
3. Хроматографическое разделение исходного раствора на группы.
 - а. Анализ фракции I, содержащей Na^+ -, NH_4^+ -, K^+ -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -ионы и следы марганца.
Обнаружение K^+ -, Ca^{2+} и Sr^{2+} .
 - б. Анализ фракции II, содержащей Mn^{2+} -, Ba^{2+} -, Fe^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -, Mg^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Al^{3+} -ионы.
Обнаружение Ba^{2+} -, Mg^{2+} -ионов.

Анализ раствора смеси катионов пяти аналитических групп в присутствии Cl^- -, SO_4^{2-} - и PO_4^{3-} -ионов

Хроматографический анализ раствора смеси катионов проводят следующим образом. К исследуемому раствору катионов пяти групп прибавляют избыток соляной кислоты до полного осаждения хлоридов свинца, серебра и ртути. При этом осадок сульфатов различных катионов растворяется. В осадке остаются сульфаты и хлориды соответствующих катионов. Анализ хлоридов проводят хроматографическим способом по методике, приведенной на стр. 73. Анализ сульфатов катионов второй аналитической группы проводят по методике, принятой в классическом качественном анализе.

Фильтрат, полученный после осаждения хлоридов и сульфатов, а также после растворения фосфатов, подвергают предварительному исследованию для обнаружения катионов непосредственно из раствора (см. стр. 60).

Схема хроматографического обнаружения катионов пятой группы в растворе смеси катионов всех пяти групп следующая:

а) Предварительно определяют наличие ионов пятой группы по образованию желтой зоны, расположенной в верхней части колонки при проявлении хроматограммы сероводородом (см. стр. 61).

б) Проводят хроматографическое обнаружение ионов мышьяка из общей смеси ионов проявлением хроматограммы раствором нитрата серебра (см. стр. 62).

Ионы сурьмы открывают после отделения их от других катионов гидролизом, хроматографированием раствора и проявлением хроматограммы сероводородом (см. стр. 62).

Обнаружение олова проводят после предварительного отделения их из раствора катионов едким натром в виде станнита с последующим восстановлением его в ионы Sn^{2+} (см. стр. 63).

После предварительных исследований проводят хроматографическое разделение раствора на группы катионов и хроматографический анализ каждой группы в отдельности.

Для этого избыток хлоридов удаляют реакцией с нитратом ртути (I) до полного осаждения Cl^- -ионов. Раствор, освобожденный от Cl^- -ионов, нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра до появления первой мути, которую растворяют в 1—2 каплях 2 н. раствора азотной кислоты. Хроматографическое разделение раствора проводят по методике, приведенной на стр. 67, с последующим хроматографическим анализом полученных фракций (см. стр. 69).

Схема 4

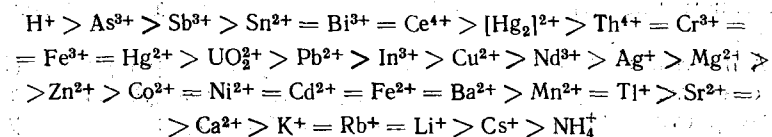
Ход анализа катионов пяти аналитических групп на окиси алюминия

1. Осаждение $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} и Ag^+ -ионов действием соляной кислоты.
 - а. Анализ осадка хлоридов—см. схему 2, стр. 73.
 - б. Анализ осадка сульфатов катионов II аналитической группы (см. классический качественный анализ).
2. Предварительные испытания: обнаружение Na^+ , Al^{3+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} -ионов, а также присутствия ионов V группы.
3. Хроматографическое разделение раствора, полученного после отфильтровывания осадка, на группы катионов и последующий анализ фильтратов—см. схему 1, стр. 72.

Дробный анализ некоторых рассеянных элементов¹⁹

В природных смесях редкие элементы могут находиться в сочетании с различными элементами. Сложная смесь катионов может быть разделена при помощи хроматографического метода на окиси алюминия в зависимости от их различной сорбируемости.

Сорбционный ряд катионов на окиси алюминия имеет следующий вид:



Сорбционные ряды для рассеянных элементов определяют по методике, указанной на стр. 49.

Обнаружение ионов церия. Ионы церия обнаруживают реакцией с перекисью водорода в аммиачной среде по образованию бурого кольца на хроматограмме. Для этого через колонку с сорбентом пропускают две капли 2 н. раствора аммиака, затем две капли 3%-ного раствора перекиси водорода и исследуемый раствор. Обнаружению мешают только Ag^+ - и Fe^{3+} -ионы.

В качестве проявителей можно применять также фосфорномолибденовую кислоту, бензидин, α -нитрозо- β -нафтол. Через колонку с сорбентом пропускают две-три капли фосфорномолибденовой кислоты или бензидина, две-три капли исследуемого раствора и две-три капли 2 н. раствора едкого натра, при этом образуется синяя зона. Проявитель α -нитрозо- β -нафтол с ионами церия дает яркую оранжево-красную зону. Этому открытию ионов церия мешают ионы Fe^{3+} , Co^{2+} , UO_2^{2+} .

Анализ смеси ионов церия, висмута и меди. Для открытия Bi^{3+} -ионов раствор пропускают через колонку и затем вводят раствор тиомочевины. При этом в верхней части хроматограммы образуется желтая зона, содержащая Bi^{3+} -ионы. Ионы Ce^{4+} и Cu^{2+} этому открытию не мешают.

Ионы Ce^{4+} обнаруживают на другой колонке при действии H_2O_2 в аммиачной среде по образованию бурого кольца. Ионы Bi^{3+} и Cu^{2+} этому открытию не мешают.

Ионы меди обнаруживают рубеноводородной кислотой по образованию черной зоны. Ионы Bi^{3+} и Ce^{4+} этому определению не мешают.

Анализ смеси ионов церия и олова (IV). Через колонку с сорбентом пропускают две-три капли исследуемого раствора, затем две капли 3%-ного раствора перекиси водорода и две-три капли 2 н. раствора аммиака. В присутствии Ce^{4+} -ионов образуется бурое кольцо. Ионы Sn^{IV} не мешают этой реакции.

Ионы церия в присутствии ионов олова действием фосфорномолибденовой кислоты не обнаруживаются, в этом случае применяют раствор ксантогената калия, образующего с ионами Sn^{IV} ярко-желтый осадок. Однако желтая окраска мешает последующему открытию Ce^{4+} -ионов. Чтобы избежать этого влияния на обнаружение Ce^{4+} , указанные ионы разделяют после переведения

ионов Sn^{IV} в SnO_3^{2-} действием едкого натра и отделением раствора, содержащего его, от осадка $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Затем станнат разрушают действием кислоты и обнаруживают ионы олова ксантогенатом калия.

Анализ смеси ионов церия, ртути (I) и висмута. Через колонку пропускают исследуемый раствор, затем раствор тиомочевины. Вверху хроматограммы образуется желтая зона (ионы висмута), ниже—черная зона (ионы закисной ртути). Ионы Ce^{4+} обнаруживают в той же колонке реакцией с H_2O_2 в аммиачной среде по образованию бурого кольца.

Анализ смеси ионов церия, олова (IV), висмута, ртути (I и II) и железа (III). Ионы Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ обнаруживают реакцией с тиомочевинной по образованию характерных зон. Ионы Hg^{2+} обнаруживают при помощи иодида калия; ионы церия открывают в отдельной колонке по образованию бурого кольца при действии H_2O_2 и аммиака. Ионы Sn^{IV} обнаруживают после их отделения при помощи едкого натра с последующим переводением в катионную форму реакцией с ксантогенатом калия.

Ионы железа обнаруживают реакцией с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Анализ смеси ионов церия, висмута, сурьмы (III). Ионы висмута обнаруживают, проявляя первичную хроматограмму раствором тиомочевины; ионы Ce^{4+} —действием H_2O_2 в присутствии аммиака по образованию бурой зоны. Ионы сурьмы этой реакции не мешают.

Для обнаружения сурьмы на фильтровальную бумагу наносят две капли исследуемого раствора и одну каплю фосфорномолибденовой кислоты, при этом появляется синее пятно. Ионы церия образуют такое же синее пятно, но только в щелочной среде, и поэтому обнаружению сурьмы не мешают.

Обнаружение ионов индия. Анализ смеси ионов индия и кобальта. Через колонку с сорбентом пропускают две-три капли 2 н. раствора соляной кислоты, две-три капли раствора ализарина и затем две-три капли исследуемого раствора. Вверху образуется яркая фиолетово-красная зона, содержащая ионы In^{3+} . Затем через хроматограмму пропускают рубановодородную кислоту. Ниже красно-фиолетовой зоны образуется коричневая зона, содержащая ионы кобальта.

Анализ смеси ионов индия и цинка. Ионы In^{3+} открывают реакцией с ализарином в кислой среде по образованию фиолетово-красной зоны. Ионы цинка обнаруживают реакцией с тетрароданомеркуроатом аммония в присутствии ионов Co^{2+} по образованию голубой зоны.

Анализ смеси ионов индия, ртути (I, II) и свинца. Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Hg^{2+} и Pb^{2+} не мешают хроматографическому обнаружению ионов In^{3+} реакцией с ализарином; ионы In^{3+} не мешают обнаружению ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} действием иодида калия. Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ обнаруживают реакцией с тиомочевинной.

Анализ смеси ионов индия и железа (III). Ионы индия обнаруживают действием ализарина, ионы Fe^{3+} —реакцией с ферроцианидом калия. Большие количества ионов железа могут замаскировать зону, содержащую ионы индия, и поэтому их лучше удалить из анализируемого раствора действием избытка раствора NaOH .

Обнаружение уранил-ионов. Анализ смеси ионов церия и уранила. Через колонку пропускают исследуемый раствор и затем ксантогенат калия. Образование оранжево-красной зоны указывает на присутствие ионов UO_2^{2+} в растворе. Ионы UO_2^{2+} открывают также реакцией с ферроцианидом калия, на хроматограмме при этом образуется темно-коричневая зона.

Ионы UO_2^{2+} не мешают обнаружению ионов Ce^{4+} реакциями с бензидином, фосфорномолибденовой кислотой или перекисью водорода в аммиачной среде.

Анализ смеси ионов уранила, ртути (I и II) и железа (III). Ионы Hg^{2+} обнаруживают действием раствора иодида калия по образованию в колонке характерной красной зоны, ионы Fe^{3+} по бурой зоне. Ионы UO_2^{2+} —реакцией с ферроцианидом калия; однако этой реакции мешают Fe^{3+} -ионы. Поэтому для обнаружения ионов UO_2^{2+} следует поступать следующим образом. Через колонку пропускают исследуемый раствор и в каплях фильтрата обнаруживают UO_2^{2+} действием ферроцианида калия. Фильтрат для определения UO_2^{2+} -ионов можно собрать до момента выхода из колонки бурой зоны, содержащей Fe^{3+} -ионы.

Анализ смеси ионов уранила и меди. Через колонку пропускают две-три капли раствора иодида калия, затем две капли исследуемого раствора и еще две-три капли раствора иодида калия, при этом образуется бурая зона выделившегося иода. Через эту же хроматограмму пропускают для связывания иода раствор тиосульфата натрия; бурая зона исчезает. После этого хроматограмму проявляют раствором ферроцианида калия. В верхней части колонки образуется темно-коричневая зона ионов UO_2^{2+} , ниже—светло-коричневая зона, содержащая ионы Cu^{2+} .

Ионы Cu^{2+} можно открыть на колонке без проявления по образованию голубой зоны или после проявления хроматограммы рубановодородной кислотой (образование черной зоны).

Обнаружение ионов таллия. Анализ смеси ионов таллия и меди. Через колонку с окисью алюминия пропускают две-три капли соляной кислоты, затем две-три капли исследуемого раствора и еще две-три капли этой же кислоты. Хлорид таллия осаждается в верхней части, а ионы меди вымываются в нижнюю часть колонки. Присутствие ионов меди в верхней части колонки контролируют реакцией с ферроцианидом ка-

лия; следы меди образуют слабо-окрашенную желтую зону. В этом случае хроматограмму нужно промыть водой. При пропускании через хроматограмму раствора иодида калия вверху колонки образуется желтая зона (ионы таллия).

Анализ смеси ионов таллия и ртути (I и II). Через колонку пропускают исследуемый раствор и хроматограмму проявляют раствором иодида калия. Вверху образуется черно-зеленая зона (ионы $[Hg_2]^{2+}$), затем—ярко-желтая зона (ионы таллия) и ниже—красно-оранжевая зона (Hg^{2+}). Ионы $[Hg_2]^{2+}$ можно открывать также реакцией с тиомочевинной, после чего зону, содержащую ионы таллия, проявляют иодидом калия. Вверху появляется черная зона $[Hg_2]^{2+}$, внизу—желтая (ионы таллия).

Обнаружение ионов таллия в присутствии Hg^{2+} -ионов проводят при помощи избытка иодида калия. При пропускании проявителя образуется красно-оранжевая зона иодида ртути (II), исчезающая при добавлении избытка реактива; желтая зона иодида таллия остается вверху колонки.

Анализ смеси ионов таллия и индия. Ионы индия не мешают обнаружению ионов таллия. Через колонку пропускают концентрированную соляную кислоту, затем раствор ализарина и исследуемый раствор, при этом образуется фиолетово-красная зона (ионы индия). Зону, содержащую ионы таллия, проявляют раствором иодида калия.

Анализ смеси ионов таллия и церия. Ионы церия обнаруживают действием фосфорномолибденовой кислоты в щелочной среде или бензидином в аммиачной среде по образованию синей зоны, а также действием перекиси водорода в аммиачной среде. Ионы таллия обнаруживают раствором иодида калия по образованию желтой зоны.

Ионы церия мешают обнаружению ионов таллия, и поэтому их предварительно удаляют при помощи раствора щелочи.

Анализ смеси ионов таллия, кобальта, никеля, церия. Ионы церия обнаруживают действием перекиси водорода в аммиачной среде, Co^{2+} - и Ni^{2+} -ионы—реакцией с рубановодородной кислотой на отдельной колонке. Для обнаружения ионов таллия реакцией с иодидом калия необходимо предварительно удалить из раствора щелочью ионы церия, кобальта, никеля.

Анализ смеси ионов таллия, уранила и цирконила. После пропускания исследуемого раствора через колонку и проявления раствором иодида калия обнаруживается ярко-желтая зона (ионы таллия). Ионы UO_2^{2+} не мешают этой реакции.

Ионы UO_2^{2+} обнаруживают реакцией с ксантогенатом калия по образованию буро-оранжевой зоны или действием ферроцианида

калия. Цирконил-ион на колонке обнаруживают ализарином в кислой среде (см. ниже).

Обнаружение ионов цирконила. Анализ смеси ионов цирконила и ртути (II). Через колонку пропускают две-три капли 2 н. раствора соляной кислоты, затем две-три капли раствора ализарина и две-три капли исследуемого раствора, при этом образуется розово-фиолетовая зона, содержащая цирконил-ионы, которая быстро перемещается вниз. Затем в эту же колонку вносят раствор иодида калия. Вверху колонки образуется оранжево-красная зона, содержащая ионы окисной ртути. Через несколько минут хроматограмма имеет следующий вид: вверху—белая зона, затем—оранжевая, ниже—розово-фиолетовая зона.

Анализ смеси ионов цирконила и цинка. К исследуемому раствору добавляют 0,0018 н. раствор соли кобальта, затем две-три капли полученного раствора вносят в колонку с сорбентом. Хроматограмму проявляют раствором тетрароданомеркуроата аммония, при этом образуется голубая зона (Zn^{2+} -ионы). Цирконил-ионы обнаруживают реакцией с ализарином на другой колонке или на этой же колонке до обнаружения ионов цинка.

Анализ смеси ионов цирконила и железа (III). Через колонку с сорбентом пропускают две-три капли 2 н. раствора соляной кислоты и несколько капель ализарина, затем две-три капли исследуемого раствора. Вверху колонки образуется темно-серая зона (Fe^{3+} -ионы), ниже которой широкая розово-фиолетовая зона (ионы цирконила). Ионы железа можно дополнительно открыть в этих условиях также и с помощью $K_4[Fe(CN)_6]$.

Анализ смеси ионов цирконила и кобальта. Через колонку пропускают исследуемый раствор и затем раствор рубановодородной кислоты, при этом образуется коричневая зона (Co^{2+} -ионы). Ионы Co^{2+} мешают открытию ионов цирконила на колонке, поэтому цирконил-ионы обнаруживают на бумаге, на которую наносят одну-две капли исследуемого раствора, одну-две капли воды и раствор α -нитрозо- β -нафтола. В середине пятна образуется пурпурно-красное окрашивание (ионы Co^{2+}). Внешние края бумажной хроматограммы проявляют раствором ализарина, при этом образуется фиолетовая зона, которую смачивают 2 н. раствором уксусной кислоты. В присутствии ионов ZrO^{2+} фиолетовая зона остается на бумаге. Если ZrO^{2+} -ионы отсутствуют, то фиолетовая зона исчезает.

Анализ смеси ионов цирконила и уранила. Обнаружение ведут на колонке с сорбентом. Хроматограмму проявляют раствором α -нитрозо- β -нафтола. Образование желто-оранжевой зоны свидетельствует о присутствии цирконил-ионов. Ионы UO_2^{2+} обнаруживают в отдельной колонке по реакции с ферроцианидом калия (образование темно-коричневой зоны)

или реакцией с ксантогенатом калия (образование оранжево-красной зоны). Цирконил-ионы не мешают этой реакции. Цирконил-ионы дополнительно обнаруживают проявлением этой же хроматограммы ализарином в кислой среде (образование фиолетовой зоны).

Обнаружение ионов тория. Анализ смеси ионов тория и свинца. Через колонку пропускают две-три капли 2 н. раствора соляной кислоты, затем несколько капель ализарина и две-три капли исследуемого раствора. Вверху образуется фиолетовая зона (ионы тория). Ионы свинца обнаруживают реакцией с раствором иодида калия по образованию желтой зоны. Ионы тория можно также обнаружить при помощи виолуровой кислоты (образование желтой зоны). Ионы свинца не мешают этой реакции.

Анализ смеси ионов тория и кобальта. Ионы кобальта открывают на бумаге. На бумагу наносят одну-две капли исследуемого раствора, затем одну-две капли воды и раствора α -нитрозо- β -нафтола. В центре появляется пурпурно-красное пятно, свидетельствующее о присутствии ионов кобальта. Внешние края пятна проявляют ализарином. В присутствии ионов тория образуется фиолетовая зона, не исчезающая в уксусной кислоте.

Анализ смеси ионов тория и уранила. Ионы UO_2^{2+} обнаруживают на фильтровальной бумаге реакцией с ксантогенатом калия по образованию желто-оранжевого пятна. Ионы тория не мешают этой реакции, их обнаруживают на этой же бумажной хроматограмме ализарином.

Ионы UO_2^{2+} также могут дать темно-фиолетовую зону, но резко по окраске отличающуюся от окраски зоны, содержащей ионы тория. Кроме того, окраска зоны, содержащей ионы UO_2^{2+} , при смачивании 2 н. раствором уксусной кислоты исчезает, а окраска зоны, содержащей ионы тория, не исчезает.

Анализ смеси ионов тория и железа (III). На фильтровальную бумагу наносят одну-две капли соляной кислоты, две капли исследуемого раствора и одну-две капли раствора ализарина. Вначале образуется хорошо заметное фиолетово-розовое кольцо, содержащее ионы тория, которое постепенно исчезает.

Ионы Fe^{3+} обнаруживают ферроцианидом или роданидом калия.

Обнаружение ионов неодима. Анализ смеси ионов неодима, ртути (II) и свинца. Ионы Nd^{3+} хорошо обнаруживаются на бумаге реакцией с ализарином в уксуснокислой среде. На фильтровальную бумагу наносят две-три капли раствора уксусной кислоты, затем две-три капли исследуемого раствора. Образование розовой зоны указывает на присутствие

ионов неодима в растворе. Ионы Hg^{2+} и Pb^{2+} легко обнаружить на этой же хроматограмме действием раствора иодида калия.

Анализ смеси ионов неодима, меди, серебра, кобальта. Так как ионы Cu^{2+} , Ag^+ и Co^{2+} мешают обнаружению ионов Nd^{3+} , то их удаляют, переводя в аммиакаты. Осадок, содержащий ионы неодима, растворяют в уксусной кислоте и исследуют на присутствие ионов Nd^{3+} действием K_2CrO_4 или ализарина. Остальные ионы в растворе обнаруживают хроматографическим методом при помощи характерных реакций (стр. 55—59).

Анализ смеси ионов неодима и никеля. Ионы неодима хорошо обнаруживаются реакцией с ализарином на бумаге; ионы никеля—с помощью растворов диметилглиоксима или рубеоноводородной кислоты на колонке.

Анализ смеси ионов неодима и железа (III). На фильтровальную бумагу наносят две-три капли уксусной кислоты, две-три капли раствора ализарина, две капли исследуемого раствора и еще две капли раствора ализарина, при этом образуется бурое пятно, которое по мере впитывания перемещается к периферии бумаги, а в центре остается розовое кольцо (ионы неодима). Ионы Fe^{3+} обнаруживают ферроцианидом калия.

Анализ смеси ионов неодима и кадмия. Эти ионы не мешают обнаружению друг друга характерными реактивами (ализарином, стр. 82, и сероводородом, стр. 59).

БУМАЖНАЯ ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ КАТИОНОВ²⁰

Одной из разновидностей ионообменной хроматографии является бумажная хроматография с применением хроматографической бумаги для разделения неорганических соединений.

Бумажная хроматография в качественном анализе для разделения и обнаружения ионов имеет некоторые преимущества по сравнению с хроматографией на колонках и с капельным анализом, так как образующиеся зоны на бумаге, содержащие катионы, доступны для проявления каждого присутствующего иона в отдельности. Это обстоятельство дает возможность сделать некоторые реакции трудно обнаруживаемых ионов более эффективными. Так, например, реакция обнаружения Pb^{2+} -ионов в присутствии Bi^{3+} -ионов раствором иодида калия из смеси катионов на колонке не удастся из-за того, что образующийся иодид свинца и комплексная соль иодида висмута имеют одинаковый желтый цвет и маскируют друг друга. Однако на первичной бумажной хроматограмме эту же реакцию можно провести, касаясь капилляром с раствором иодида калия отдельно зон, содержащих ионы свинца и висмута.

В литературе методы использования бумаги для разделения неорганических ионов освещены недостаточно. Кроме того, имеется мало данных о проведении систематического ионообменного качественного анализа на бумаге²⁰. В данном руководстве приводится несколько способов приготовления бумаги (см. стр. 19), описывается техника применения бумажной хроматографии, а также ряд анализов по разделению неорганических веществ²¹⁻²⁴.

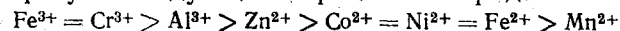
Получение бумажных хроматограмм²⁰

Готовят раствор, содержащий смесь исследуемых катионов. Одну каплю раствора (0,03 мл) пипеткой наносят на бумагу для хроматографирования. После впитывания бумагой раствора наносят одну каплю воды для промывания хроматограммы, при этом получают первичную промытую хроматограмму. Хроматограмму высушивают и тотчас же наблюдают образовавшиеся зоны, так как с течением времени окраска зон может сильно измениться. По цветным зонам определяют присутствие тех или иных ионов.

Для обнаружения ионов, не дающих окрашенных зон на первичной хроматограмме, последнюю проявляют 1—5 каплями раствора того или другого реактива, который вносят по мере впитывания в центр хроматограммы при помощи капилляра, при этом образуется проявленная хроматограмма. В тех случаях, когда могут образоваться растворимые комплексные соединения, нельзя вносить избыток проявителя.

Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов третьей аналитической группы

На бумаге для хроматографии ионы третьей аналитической группы образуют следующий сорбционный ряд:



После нанесения капли исследуемого раствора и воды на бумагу образуется первичная хроматограмма с двумя зонами: красно-бурой, содержащей Fe^{3+} -ионы, и светло-розовой, свидетельствующей о присутствии ионов Co^{2+} .

Для обнаружения остальных катионов третьей группы первичную хроматограмму проявляют соответствующим реактивом, применяемым для обнаружения данного иона.

Для обнаружения Cr^{3+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -ионов бумагу предварительно пропитывают насыщенным раствором гидрофосфата натрия (одна-две капли), затем в центр бумаги вносят каплю исследуемого раствора и после ее впитывания—каплю воды. В центре проявленной хроматограммы образуется светло-желтая, с более интенсивной окраской по окружности, зона фосфата железа, содержащая следы гидроокиси железа, далее располагается серо-

зеленоватая зона фосфата хрома, за которой следует светло-розовая зона фосфата кобальта.

Ионы цинка обнаруживают на этой же хроматограмме, проявляя ее раствором тетрароданомеркуроата аммония и 2 н. раствором азотной кислоты (одна капля).

Перед зоной кобальта появляется узкая ярко-голубая зона, содержащая ионы цинка. Эта зона содержит тетрароданомеркуроат цинка—соединение белого цвета, окрашенное следами кобальта в голубой цвет. Если ионы кобальта отсутствуют в растворе, что хорошо обнаруживается по первичной хроматограмме, то после проявления хроматограммы тетрароданомеркуроатом аммония наносят одну каплю 0,02 н. раствора соединения кобальта.

Ионы Mn^{2+} в смеси катионов третьей группы обнаруживают при помощи 2 н. раствора едкого натра. При этом образовавшаяся гидроокись марганца (II) кислородом воздуха окисляется с образованием соединения марганца (IV), которое на хроматограмме образует светло-коричневую зону, располагающуюся за розовой зоной, содержащей ионы кобальта. При наличии в растворе большого количества ионов кобальта реакцию с едким натром проводят с прибавлением сегнетовой соли. В этом случае Co^{2+} -ионы не мешают обнаружению ионов Mn^{2+} .

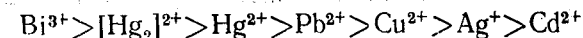
Ионы Mn^{2+} обнаруживают также путем обработки первичной хроматограммы каплей аммиачного раствора нитрата серебра. В присутствии Mn^{2+} -ионов выделяется металлическое серебро, образующее черную зону. Данная реакция применима для обнаружения иона марганца в присутствии всех катионов.

Обнаружение Co^{2+} - и Ni^{2+} -ионов в растворе смеси катионов третьей аналитической группы проводят 1%-ным спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты. На проявленной хроматограмме образуется красно-фиолетовая зона рубеоанатов никеля и кобальта из смеси катионов в присутствии Ni^{2+} -ионов, но при отсутствии Co^{2+} -ионов образуется сине-фиолетовая зона рубеоаната никеля. Ионы кобальта в отсутствие Ni^{2+} -ионов образуют желто-коричневую зону рубеоаната кобальта.

Ионы Al^{3+} и Fe^{2+} в растворе смеси катионов третьей группы обнаруживают капельными реакциями на обычной фильтровальной бумаге; ион Al^{3+} при помощи ализарина, а ион Fe^{2+} —феррицианидом калия.

Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов четвертой аналитической группы

На бумаге для хроматографирования ионы четвертой аналитической группы образуют следующий сорбционный ряд:



После нанесения на бумагу капли исследуемого раствора смеси катионов четвертой группы на первичной хроматограмме образуются четыре зоны.

В центре хроматограммы находится бесцветная зона, окруженная тонкой ярко-белой полосой. Согласно сорбционному ряду катионов на окиси алюминия центральная зона содержит соединения ионов ртути (I) и висмута (III). Тонкая ярко-белая зона содержит BiONO_3 , образующийся вследствие гидролиза нитрата висмута. Буро-красная зона содержит соединение ртути (II) в виде окиси ртути. Следующая бесцветная зона содержит ионы свинца. Голубая зона, окружающая бесцветную зону, свидетельствует о присутствии ионов меди.

Таким образом, на основании первичной хроматограммы без проявления можно сделать предварительное заключение о присутствии в растворе следующих ионов: Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Без проявления нельзя обнаружить $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ и Cd^{2+} -ионы. Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Bi^{3+} обнаруживают обработкой первичной хроматограммы раствором тиомочевины. На хроматограмме образуются две зоны: в центре—желтая зона, содержащая соединения висмута с тиомочевинной, окруженная серо-зеленоватой зоной (соединение $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов с тиомочевинной).

Ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} и Hg^{2+} в смеси катионов четвертой группы обнаруживают проявлением первичной хроматограммы 0,5 н. раствором иодида калия.

Для обнаружения ионов Pb^{2+} в присутствии ионов Bi^{3+} применяют методику открытия этих ионов на первичной хроматограмме. Для этого кончиком капилляра, содержащего раствор иодида калия, прикасаются соответственно к зонам, образованным соединениями свинца и висмута. В месте соприкосновения иодида калия с зоной, содержащей ионы свинца, появляется ярко-желтое пятно (иодид свинца), а в месте соприкосновения с зоной, содержащей ионы висмута,—светло-желтое пятно.

Ионы Hg^{2+} открывают на этой же хроматограмме при помощи 0,5 н. раствора иодида калия, при этом образуется зона оранжевого цвета (HgJ_2).

Ионы серебра в растворе смеси катионов четвертой группы можно обнаружить путем проявления первичной хроматограммы 2 н. раствором едкого натра. В этом случае на проявленной хроматограмме присутствуют четыре зоны: центральная зона серого цвета (закись ртути); красно-бурая зона (окись ртути); голубая зона (гидроокись меди); серая узкая зона (окись серебра).

Эту же реакцию можно выполнить на первичной хроматограмме методом капельной реакции—прикосновением капилляра, содержащего 2 н. раствор едкого натра, к месту расположения зоны ионов серебра. Тотчас же за голубой зоной соединения меди вплотную к ней проявляется узкая серая зона, содержащая окись серебра.

Ионы Cd^{2+} в растворе смеси катионов четвертой группы обнаруживают проявлением первичной хроматограммы газообразным сероводородом. На проявленной хроматограмме в центре находится черное пятно (сульфиды катионов четвертой группы), окруженное тонкой ярко-желтой полоской сульфида кадмия.

Дробное обнаружение ионов в растворе смеси катионов третьей и четвертой аналитических групп

После нанесения капли исследуемого раствора смеси катионов III и IV аналитических групп образуется первичная хроматограмма со следующими зонами.

В центре хроматограммы находится бесцветная зона, окруженная тонкой ярко-белой полосой (BiONO_3); затем следуют буро-желтая зона, свидетельствующая о присутствии Fe^{3+} -ионов; голубая зона, содержащая Cu^{2+} -ионы; бесцветная зона, содержащая Ag^+ - и Zn^{2+} -ионы, и светло-розовая зона, содержащая Co^{2+} -ионы.

На основании первичной хроматограммы раствора смеси катионов четырех аналитических групп можно сделать предварительное заключение о присутствии в растворе Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} - и Co^{2+} -ионов.

Если в растворе присутствуют катионы пяти аналитических групп, то хроматограмма будет иметь такой же вид, но зоны менее яркие, а белая зона ионов висмута отсутствует.

Зоны других катионов указанных групп обнаруживают только после проявления хроматограммы соответствующими реагентами.

Ионы Cr^{3+} , Co^{2+} и Zn^{2+} можно обнаружить следующим образом. На бумагу последовательно наносят одну каплю раствора гидрофосфата натрия, одну каплю исследуемого раствора и каплю воды. На хроматограмме в центре ее обнаруживается бесцветная зона, окруженная белой полосой, содержащей ионы висмута. При подсушивании хроматограммы центральная часть принимает слегка буроватый оттенок.

Далее следует едва заметная желтая зона фосфата железа, переходящая в зеленовато-голубую зону фосфата хрома. На хроматограмме смеси катионов в отсутствие ионов меди зона фосфата хрома имеет серо-зеленоватую окраску. Светло-фиолетовая зона свидетельствует о присутствии ионов кобальта.

Ионы цинка обнаруживают на той же хроматограмме, проявляя ее 2 н. раствором тетрароданомеркуроата аммония с последующей обработкой 2 н. раствором азотной кислоты, при этом образуется узкая ярко-голубая зона, расположенная перед зоной, содержащей ионы кобальта. Если Co^{2+} -ионы отсутствуют в растворе, то хроматограмму после проявления тетрародано-

меркуроатом аммония обрабатывают 0,01 н. раствором соединения кобальта.

Ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} обнаруживают при помощи 1%-ного раствора рубановодородной кислоты. После обработки первичной хроматограммы образуются две зоны: черно-зеленая зона рубаната меди и красно-фиолетовая зона рубанатов кобальта и никеля.

Хроматограмма раствора смеси катионов в отсутствие Co^{2+} -ионов имеет черно-зеленую зону рубаната меди и фиолетовую зону рубаната никеля. Хроматограмма смеси катионов в отсутствие Ni^{2+} -ионов имеет черно-зеленую зону рубаната меди и светло-коричневую зону рубаната кобальта.

Ионы никеля из раствора смеси катионов всех групп можно обнаружить, проявляя хроматограммы диметилглиоксимом. Первичную хроматограмму обрабатывают парами аммиака и каплей спиртового раствора диметилглиоксима; при этом образуется ярко-красная зона внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля.

В присутствии Fe^{3+} - и Cu^{2+} -ионов реакцию рекомендуется проводить на бумаге, предварительно обработанной раствором гидрофосфата натрия. В этом случае образуются фосфаты железа и меди, которые не мешают обнаружению ионов никеля диметилглиоксимом.

Ионы кобальта из смеси катионов обнаруживают при помощи роданида калия. Для этого к светло-розовой зоне на первичной хроматограмме прикасаются капилляром с раствором роданида калия. В присутствии ионов кобальта эта зона окрашивается в синий цвет. При обработке водой окраска исчезает.

Ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} в растворе смеси катионов четырех групп обнаруживают проявлением первичной хроматограммы 2 н. раствором ферроцианида калия. При проявлении хроматограммы образуются две зоны. Бурая зона, содержащая ионы железа на первичной хроматограмме, с течением времени приобретает синюю окраску, зона ферроцианида меди—светло-коричневую окраску.

Ионы Mn^{2+} обнаруживают проявлением первичной хроматограммы 2 н. раствором едкого натра. Для этого в центр первичной хроматограммы наносят каплю 2 н. раствора едкого натра и каплю воды. При этом гидроокись марганца (II) окисляется кислородом воздуха с образованием соединения марганца (IV), которое на хроматограмме имеет светло-коричневый цвет. При воздействии раствора бензидина, нанесенного при помощи капилляра на эту зону, она окрашивается в синий цвет. При наличии в растворе большого количества ионов кобальта реакцию со щелочью проводят после прибавления сегнетовой соли. В этом случае ионы кобальта не мешают обнаружению ионов Mn^{2+} .

Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Hg^{2+} обнаруживают при обработке первичной хроматограммы каплей 0,5 н. раствора иодида калия. Централь-

ная часть хроматограммы окрашивается в серо-желтый цвет; затем идет зона серо-зеленого цвета $[\text{Hg}_2]^{2+}$; зону ионов Hg^{2+} обнаруживают по ярко-оранжевой окраске.

Ионы Bi^{3+} обнаруживают, проявляя хроматограмму тиомочевой. Центр первичной хроматограммы при этом окрашивается в желтый цвет.

Ионы ртути (I) обнаруживают также проявлением первичной хроматограммы каплей 1 н. раствора нитрита натрия. Центр хроматограммы окрашивается в серый цвет вследствие выделения ртути.

Ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в смеси катионов можно обнаружить, кроме того, проявлением хроматограммы 1 н. раствором хлорида олова. На хроматограмме образуется черно-серая зона вследствие выделения мельчайших капелек металлической ртути.

Ионы серебра обнаруживают проявлением хроматограммы 2 н. раствором едкого натра. Для этого первичную хроматограмму за зоной, содержащей ионы меди, обрабатывают при помощи капилляра 2 н. раствором едкого натра, при этом образуется светло-коричневая зона окиси серебра.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Ионообменная хроматография не является самостоятельным методом количественного анализа, она используется лишь как вспомогательный метод, предшествующий количественному определению веществ. Ионообменная хроматография дает возможность проводить следующие операции:

1. Разделение ионов путем выделения одного из них (или группы ионов) из смеси.
2. Концентрирование веществ из растворов, содержащих их в ничтожных количествах.
3. Проведение процессов окисления и восстановления ионов на колонке.
4. Удаление ионов, мешающих выполнению анализа.

Вопросами количественного определения веществ после их хроматографического разделения занимались и продолжают заниматься многие исследователи. Круг этих исследований стремительно расширяется в связи с синтезом новых сорбентов. Нередки случаи, когда количественное определение веществ, без их предварительного хроматографического разделения, не выполнимо. Применение хроматографии для разделения смесей во много раз ускоряет процесс анализа, уменьшает потери веществ.

Многочисленными работами показано, что для разделения неорганических ионов и определения их концентраций хроматографическим методом можно применять следующие приемы.

1. Отделение катионов²⁵⁻²⁹, обладающих амфотерными свойствами; катионы действием щелочи переводят в их анионную форму. Таким путем могут быть отделены ионы алюминия, цинка, молибдена, сурьмы и вольфрама от других катионов, образующих гидроксиды с более основными свойствами.

2. Разделение смесей ионов путем связывания одного из компонентов в комплексный анион³⁰⁻³⁴ с помощью комплексообразователей.

Таким приемом получены чистые препараты редкоземельных элементов с очень близкими свойствами. Ионообменная хроматография их основывается на различии свойств их комплексных соединений, поскольку именно в комплексных соединениях наиболее полно проявляются и находят отражение тонкие различия в величинах ионных радиусов и строении электронных оболочек. Этим же путем удается разделить смеси ионов меди, кадмия, молибдена, железа, урана, вольфрама, свинца, бериллия и других элементов.

В качестве комплексообразователей применяют глицерин, трилон Б, лимонную кислоту и другие вещества.

3. Строгая эквивалентность ионообменных процессов может служить основой для разработки ряда своеобразных методов определения концентрации солевых растворов, например выделение эквивалентного количества³⁵⁻³⁸ ионов водорода из сорбента в Н-форме при взаимодействии с растворами различных солей. Этот метод весьма эффективен при количественном определении содержания солей органических кислот в фармацевтических препаратах. Таким же способом определяют содержание свободной кислоты в солях органических кислот и их влажность.

Известна сорбционная методика определения сульфатов в воде, состоящая в пропускании анализируемой пробы через сульфуголь в Н-форме с последующим титрованием щелочью полученного кислого фильтрата.

Применение ионообменных сорбентов, способных поглощать ионы (катионы или анионы), дает возможность «отделять» катионы от анионов, мешающие тому или иному аналитическому определению. Широко используют «отделение» катионов металлов при помощи катионитов при весовом определении PO_4^{3-} - и SO_4^{2-} -ионов.

4. Концентрирование микроколичеств ионов при помощи ионитов и последующее определение их каким-либо методом количественного анализа³⁹⁻⁴².

Ионный обмен дает возможность проводить концентрирование и извлечение из отходов производства и стоячих вод многих металлов: меди—из отходов текстильных производств; серебра—из сточных вод фотофабрик; хрома—из промывных вод цехов гальванопокрытий; платины и золота—из отходов производства; магния—из морской воды; цинка и никеля—из травильных растворов и т. д.

5. Использование ионитов как окислителей-восстановителей. В количественном анализе используют восстановительные свойства некоторых катионитов. Например, сульфуголь восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного, шестивалентный молибден до пятивалентного, бихромат-ионы до ионов трехвалентного хрома.

В отдельных случаях можно искусственно получать иониты соответствующих форм путем промывания их растворами веществ, обладающих восстановительными или окислительными свойствами.

Метод ионообменной хроматографии имеет следующие преимущества:

1. Простота выполнения эксперимента.
2. Действие щелочи на неамфотерные электролиты (например, соли железа) вызывает образование гидроксидов, не проходящих через колонку. Это обеспечивает глубокое количественное разделение смесей.
3. Отсутствие соосаждения в условиях прохождения раствора через колонку.
4. Устранение длительных операций фильтрования.

Определение относительной сорбционной способности ионов и их коэффициентов распределения^{41,43}

Определение сорбционной способности Fe^{3+} - и Ti^{IV} -ионов из растворов серной кислоты на катионите КУ-2. Для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения ионов обычно определяют сорбцию ионов ионообменными смолами из тех или иных растворов. Из применяемых в хроматографии методов определения сорбируемости ионов наиболее простым является метод определения коэффициента распределения того или иного иона между ионообменной смолой и раствором.

Коэффициент распределения φ определяют путем встряхивания точной навески воздушно-сухой смолы с определенным объемом исследуемого раствора до достижения равновесия. Затем в аликвотной части раствора определяют тем или иным способом количество непоглощенных смолой ионов.

Коэффициент распределения φ вычисляют по формуле:

$$\varphi = \frac{M_1}{M - M_1} \cdot \frac{V}{m}$$

где M —содержание иона в первоначальном растворе, г;
 M_1 —количество иона, сорбированного смолой, г;
 V —объем раствора, мл;
 m —навеска смолы, г.

Если обозначить коэффициенты распределения двух ионов, определенные в одинаковых условиях, через φ_1 и φ_2 , то возможность разделения этих элементов определяется отношениями φ_1/φ_2 .

Определение коэффициента распределения ионов титана (IV) в 0,1 н. и 1 н. растворах серной кислоты. В две склянки с пробками вносят по 0,50 г воздушно-сухой смолы КУ-2, 1 мл раствора сульфата титана, содержащего 1 мг Ti^{IV} -иона. В одну склянку помещают 49 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , в другую—49 мл 1 н. раствора H_2SO_4 . Склянки закрывают и их содержимое встряхивают в течение 3 ч. Затем определяют в каждой из склянок количество непоглощенного смолой ионов титана. Для этого отбирают из каждой склянки по 10 мл раствора, вносят эти растворы в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют по 30 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , по 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и доводят объемы растворов до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 . Измеряют интенсивность окрасок растворов на фотоэлектроколориметре. Предварительно готовят серию стандартных растворов, содержащих Ti^{IV} -ионы (с концентрацией от 0,01 до 1 мг), и строят градуировочный график.

На основании полученных данных вычисляют содержание титана в растворах и фт.

Определение коэффициента распределения иона железа (III) в 0,1 н. и 1 н. растворах серной кислоты. Методика определения коэффициента распределения Fe^{3+} -ионов аналогична предыдущей. Для определения применяют 1 мл раствора сульфата железа с содержанием Fe^{3+} -ионов, равным 1 мг. Содержание Fe^{3+} -ионов в растворе определяют по следующей методике. Из склянок после встряхивания отбирают по 10 мл раствора, переносят его в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют 30 мл воды, 1 мл раствора азотной кислоты (1 : 1) и 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония. Объемы растворов доводят до метки водой. Измеряют интенсивность окраски на фотоэлектроколориметре. На основании полученных данных вычисляют φ_{Fe} .

Затем находят фт: φ_{Ti} ; φ_{Fe} для 0,1 н. растворов H_2SO_4 .

Определение констант обмена

(Константы обмена в цикле Ca—H)

Взвешивают в стакане 6 г (в пересчете на сухое вещество) смолы КУ-2 в H-форме, заливают водой и переносят в калиброванную хроматографическую колонку.

Спускают воду до верхнего уровня смолы. В верхнюю часть колонки очень осторожно вносят 2,00 мл 1 н. раствора хлорида калия (1% от массы смолы).

Этот раствор пропускают через слой смолы со скоростью две капли в 1 мин. Затем колонку промывают 20 мл дистиллированной

воды со скоростью 1 мл/мин. После промывки осторожно наливают (смола не должна взмутиться) 5—10 мл 0,75 н. раствора соляной кислоты. Промывают колонку 0,75 н. раствором HCl, пропуская его со скоростью 1 мл/мин. Отбирают фильтрат по 25 мл в конические колбы и определяют содержание Ca^{2+} -ионов трилонометрическим методом. Перед титрованием раствор необходимо нейтрализовать.

По полученным результатам строят выходную кривую ионов кальция. По этой кривой определяют объем промывного раствора ($V_{\text{макс}}$), соответствующий максимуму выходной кривой.

Расчет константы обмена проводят по следующей формуле:

$$K = \frac{V_{\text{макс}} [H^+]^z}{a^z V}$$

где $V_{\text{макс}}$ —объем промывного раствора, соответствующий максимуму выходной кривой, мл;

$[H^+]$ —концентрация ионов водорода в промывном растворе кислоты, мг-экв/мл;

z —заряд вытесняемого иона (в данном случае $z=2$);

a —полная емкость смолы, мг-экв/мл;

V —объем, занимаемый навеской смолы, взятой для опыта, мл.

Методика определения константы обмена из данных хроматографического опыта отличается простотой и сводится к снятию выходной кривой.

Разделение ионов щелочных металлов на колонке

Хроматографическое разделение ионов натрия и калия методом вытеснения проводят в колонках, в которые помещают катионит КУ-2 в H-форме (с содержанием дивинилбензола от 2 до 16%). В качестве вытесняющего раствора применяют 0,1 н. раствор соляной кислоты. Взвешивают 10 г смолы КУ-2 (в пересчете на сухое вещество) в H-форме, заливают в стакане водой и переносят в калиброванную хроматографическую колонку. Спускают воду до верхнего уровня смолы. В верхнюю часть осторожно вносят 3 мл раствора, содержащего 100 мг смеси хлоридов калия и натрия (в расчете на K^+ - и Na^+ -ионы в эквимолекулярных отношениях). Этот раствор пропускают через сорбент со скоростью 1 капли в 3—5 мин. Затем колонку промывают дистиллированной водой и осторожно наливают (смола не должна взмутиться) несколько миллилитров 0,1 н. раствора соляной кислоты. Затем пропускают промывной раствор со скоростью 1 мл/мин. Отбирают фильтраты порциями по 25 мл. Опыт проводят с применением пробоотборника.

Содержание щелочных металлов определяют при помощи пламенного фотометра. По полученным данным строят выходные кривые (рис. 9).

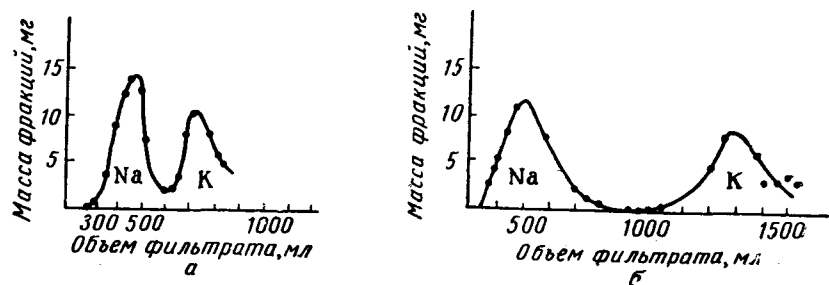


Рис. 9. Выходные кривые ионов натрия и калия для смолы КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола:
а—2% дивинилбензола; б—16% дивинилбензола.

Выходные кривые ионов натрия и калия для смолы КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола. В смоле КУ-2 содержание дивинилбензола может быть от 2 до 16%, введение дивинилбензола дает возможность связать отдельные линейные полимеры стирола в плотную сетчатую структуру. Чем больше содержание дивинилбензола, тем меньше размер «пор» сорбента и тем меньше его набухаемость. Путем изменения количества вводимого дивинилбензола можно варьировать величину «пор», выявлять различия в степени гидратации и тем самым разделять ионы различного радиуса.

На малонабухающем сорбенте при большом количестве дивинилбензола сорбируются лишь негидратированные ионы, поэтому различие в величинах энергии гидратации оказывает влияние на поглощение, а тем самым и на разделение смеси ионов.

Из хроматографических опытов⁴⁷ по разделению смеси Na^+ и K^+ -ионов можно сделать вывод о хорошем разделении этих ионов на ионитах с более высоким содержанием дивинилбензола (10% и более).

Разделение смеси ионов магния и цезия на цирконилфосфатном сорбенте⁴⁴

Приготовление сорбента. Быстро добавляют 540 мл фосфорной кислоты (54,2 г/л) к 556 мл раствора $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ в 1 н. растворе HNO_3 [107 г $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 1 л HNO_3]. После перемешивания в течение 10—15 мин осаждается желеобразный осадок, который промывают большими объемами дистиллированной воды. После промывания осадка декантацией не менее 5—6 раз его отфильтровывают, отмывают от следов NO_3^- и от избытка H^+ -ионов и высу-

шивают при 30—40 °С в течение 24 ч. Выход сухого адсорбента 6,0 г.

Разделение. Навеску сорбента 5 г вносят в колонку высотой 200 мм, пропускают смесь растворов Mg^{2+} и Cs^+ (0,1 н. концентрации по каждому иону). Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят объем водой до метки и определяют в aliquотной части содержание Mg^{2+} -ионов трилометрическим методом. Данный сорбент избирательно поглощает ионы цезия.

Анализ бериллиевой бронзы⁸⁰

Сущность хроматографического метода разделения ионов Be^{2+} и Cu^{2+} заключается в том, что аммиачный раствор, содержащий Cu^{2+} -, Be^{2+} - и CO_3^{2-} -ионы, пропускают через колонку с катионообменной смолой в NH_4^+ -форме. Ионы Cu^{2+} связываются в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, который сорбируется катионитом, а бериллий в форме $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -ионов остается в растворе.

Около 15 г катионита КУ-2 в Н-форме обрабатывают в стакане 5%-ным раствором NH_4Cl (4—5 раз, порциями по 5 мл) в течение 1—1,5 ч, затем 2—3 раза 2%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Помещают катионит в колонку и промывают 3—4 раза 1%-ным раствором карбоната аммония.

Навеску сплава 0,05 г растворяют при нагревании в 6—8 мл раствора HCl (1 : 1) с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты. Раствор нагревают до полного растворения навески, затем осторожно выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 10 мл воды, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем раствора до метки. Для хроматографирования отбирают 2—3 мл полученного раствора, добавляют три капли концентрированного раствора аммиака и 10—15 мл 1%-ного раствора карбоната аммония. Полученный раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в NH_4^+ -форме со скоростью 30—40 капель в 1 мин.

Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. После пропускания раствора колонку промывают 80—90 мл 1%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ для полного извлечения ионов бериллия.

В полученном растворе определяют содержание Be^{2+} -ионов следующим способом. Отбирают в стакан 2 мл раствора, добавляют одну-три капли раствора HCl (1 : 1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5—6 мл воды и переносят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 10 мл 0,1 н. раствора NaOH (без примеси CO_3^{2-} -ионов), 2,5 мл 0,01%-ного раствора бериллона и доводят объем раствора до метки 0,1 н. раствором NaOH . Раствору дают постоять 25 мин, после чего измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре (с красным светофильтром) и определяют содержание Be^{2+} -ионов по калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой⁴⁵ в колбы емкостью 25 мл помещают раствор соли бериллия с содержанием (в мкг) ионов Be^{2+} соответственно 3, 5, 8, 10, 12; добавляют по 10 мл 0,1 н. раствора NaOH (без карбонат-ионов) и по 2,5 мл 0,01%-ного раствора бериллона, объемы растворов доводят до метки 0,1 н. раствором щелочи. Интенсивность окраски растворов измеряют на фотоэлектроколориметре через 25 мин после их приготовления. По полученным данным строят калибровочный график. Раствором сравнения служит раствор реактива, приготовленный в аналогичных условиях.

Разделение смеси ионов кадмия и меди³²

Разделение Cd^{2+} - и Cu^{2+} -ионов является в аналитической химии достаточно сложной задачей.

Для разделения этих катионов применяют катиониты в Н-форме, используя различное отношение катионов к глицерину в щелочной среде. В присутствии едкого натра катионы меди образуют с глицерином комплекс—глицерат меди; катионы кадмия не образуют такого комплекса, а с едким натром они дают гидроксид кадмия.

Разделение катионов проводят на колонке с сетчатой перегородкой, диаметр отверстий которой не более 0,5 мм. Высота колонки 200 мм, диаметр 18 мм. Скорость пропускания раствора через катионит 5 мл/мин. Диаметр зерен катионита 0,5—0,75 мм.

Катиониты переводят в Н-форму 5%-ным раствором соляной кислоты, отмывают дистиллированной водой до щелочной реакции фильтрата по метиловому оранжевому.

Испытуемый раствор (содержащий в 50 мл раствора 300 мг Cd^{2+} -ионов и 300 мг Cu^{2+} -ионов) пропускают через колонку с катионитом СДВ-3 в Н-форме. Масса катионита 15 г. Катионит промывают 50 мл дистиллированной воды, промывные воды проверяют на отсутствие Cu^{2+} - и Cd^{2+} -ионов сероводородной водой. Через катионит пропускают раствор, содержащий 5 мл глицерина и 5 г едкого натра в 100 мл, до полного извлечения катионов меди (проба с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Полученный фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и определяют содержание Cu^{2+} -ионов иодометрическим методом.

Определение ионов меди. К 25 мл фильтрата добавляют 10 мл 2%-ного раствора серной кислоты, а затем 1,5—2 г иодида калия и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют раствор крахмала. Титрование заканчивают, когда исчезнет синяя окраска и появится розово-белый осадок. Изменение окраски лучше всего видно в том месте раствора, куда падают капли раствора тиосульфата натрия.

Определение ионов кадмия. После извлечения Cu^{2+} -ионов раствором глицерина катионит отмывают дистиллированной водой до слабощелочной реакции фильтрата по фенолфталеину. Затем через катионит пропускают 80 мл 5%-ного раствора соляной кислоты до полного исчезновения ионов кадмия (проба с сероводородной водой).

Солянокислый фильтрат, содержащий ионы кадмия, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор едкого натра до желтой окраски по метиловому красному и доводят до метки дистиллированной водой.

В полученном фильтрате определяют содержание Cd^{2+} -ионов по оксихинолиновому методу в объемном варианте.

Определение фосфат-ионов в фосфоритных продуктах⁴⁶

Применение синтетических ионообменных смол дает возможность значительно упростить определение ряда анионов путем титрования соответствующих кислот или их солей в растворе, освобожденном от мешающих элементов при помощи катионита в Н-форме. При пропускании раствора соли фосфорной кислоты через катионит в Н-форме в фильтрате остаются все PO_4^{3-} -ионы.

Фосфат-ионы в полученном растворе могут быть определены при помощи соответствующих индикаторов. Удобнее применять обратное титрование. Для этого фильтрат нейтрализуют добавлением 4—5%-ного раствора едкого натра по индикатору фенолфталеину или по тимолфталеину (рН изменения окраски 9,4—10,5). При этом образуется двузамещенный фосфат натрия.

Дигидрофосфат-ионы титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым до появления розового окрашивания.

Ионообменный метод определения фосфат-ионов является ускоренным; он применим для определения относительно высоких содержаний фосфора, например, в фосфоритах и продуктах их переработки.

Навеску 1 г тонкоизмельченного гидрофосфата кальция помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и доводят водой до метки.

Для определения содержания PO_4^{3-} -ионов отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухой стакан, отбирают пипеткой 25 мл раствора и пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 или СДВ-3 в Н-форме. Скорость фильтрации 3 мл в 1 мин. Масса катионита 10 г. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Затем колонку промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в одну колбу с фильтратом, и доводят объем раствора в колбе водой до метки. Затем отбирают пипеткой 25 мл фильтрата, нейтрализуют по ти-

молфталейну 5%-ным раствором едкого натра, не содержащего CO_3^{2-} -ионов, до появления голубого окрашивания. Избыток едкого натра осторожно нейтрализуют 2 н. раствором соляной кислоты до исчезновения окраски. К бесцветному раствору добавляют две-три капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до появления розового окрашивания.

Содержание P_2O_5 вычисляют по формуле:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{V_1 TV}{m a}$$

где V_1 —объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

m —навеска, г;

a —объем аликвотной части раствора, мл;

V —общий объем раствора, мл;

T —титр 0,1 н. раствора соляной кислоты по P_2O_5 , г/мл.

Выделение органических кислот на ионитах

При прохождении раствора соли органической кислоты через колонку, наполненную ионитом в Н-форме, катионы солей обмениваются на H^+ -ионы смолы.

Образующаяся при этом слабая органическая кислота легко вымывается из колонки водой. В мерную колбу вносят 1 г ацетата натрия и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Отбирают пипеткой 10 мл раствора ацетата натрия и пропускают через колонку, наполненную катионообменной смолой СБС, со скоростью две-три капли в 1 сек. Затем колонку промывают с той же скоростью водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Берут аликвотную часть и титруют свободную уксусную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра с индикатором фенолфталеином. По объему раствора едкого натра, израсходованного на титрование, вычисляют количество уксусной кислоты и процентное содержание воды в исходной навеске соли.

Выделение ионов из сильноразбавленных растворов

Большие практические возможности имеет использование хроматографического метода для концентрирования растворов и для выделения веществ из сильноразбавленных растворов. Применение хроматографических колонок дает возможность осуществлять эти процессы, не прибегая к таким сложным и трудоемким операциям, как упаривание, осаждение и др.

Основным условием для успешного выделения вещества из разбавленного раствора является достаточно сильная сорбируе-

мость этого вещества на данном сорбенте. Теоретическими расчетами⁶ установлено, что если выделяемый ион обладает наилучшей сорбируемостью по сравнению с другими ионами, присутствующими в растворе, то независимо от его концентрации он не рассеивается по колонке, а всегда концентрируется в верхней ее части.

Ионы Ni^{2+} при выделении их из сильноразбавленных растворов полностью сорбируются в хроматографической колонке, т. е. потерь этих ионов не происходит. В колонку с диаметром 15 мм и высотой 120 мм помещают 2 г пермутита и тщательно уплотняют постукиванием о твердую поверхность. Приготавливают 0,001 н. раствор нитрата никеля разбавлением 0,1 н. раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Через колонку с пермутитом пропускают 2 л 0,001 н. раствора, создавая разрежение водоструйным насосом. Затем переносят пермутит количественно в коническую колбу и вносят 40 мл 5%-ного раствора соляной кислоты. В колбу добавляют 2 г сухого иодида калия, не содержащего свободного иода, и оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавив в конце титрования в качестве индикатора 0,1%-ный раствор крахмала. Рассчитывают содержание Ni^{2+} -ионов в мг-экв, сорбированных пермутитом. Можно взять в качестве сорбента катионит КУ-2 в Н-форме и после его насыщения Ni^{2+} -ионами провести регенерацию ионита при помощи 5%-ного раствора соляной кислоты. Фильтрат с ионами Ni^{2+} собирают в колбу емкостью 100 мл и определяют содержание никеля с диметилглиоксимом.

Разделение ионов тяжелых металлов с помощью комплексообразования^{46, 47}

Прямолинейная зависимость между обменной емкостью катионита с одноименными активными группами и рН среды нарушается*, если раствор содержит ионы тяжелых металлов. Примером таких процессов может служить обмен катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} из растворов оксикарбоновых кислот (лимонной, винной, молочной) на Н-сульфокатионитах (рис. 10).

Как видно из рисунка, при возрастании рН от 0,1 до 1,5 увеличивается поглощение катионов, так как процесс ионообмена между Н-ионами сульфогрупп и катионами металлов не сопровождается вторичными процессами. Но при рН растворов выше 1,5 поглощение катионов резко падает и при рН около 4 практически прекращается. Падение интенсивности катионообмена при $\text{pH} > 1,5$ связано с образованием комплексных соединений тяжелых металлов с оксикарбоновыми кислотами в растворе. Подобные явления можно наблюдать и в процессе ионообмена между

* Б. П. Никольский, Почвоведение, вып. 3, 180 (1934).

H-катионитом, содержащим только сульфогруппы, и рядом других катионов, например свинца, кадмия, олова (IV), железа (III), меди (II) в солянокислых растворах.

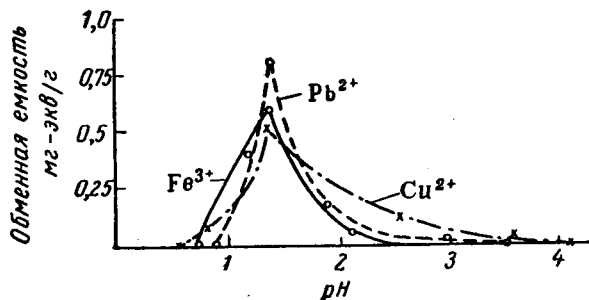


Рис. 10. Зависимость степени поглощения катионов Pb^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} из растворов лимонной кислоты от pH среды.

По мере увеличения концентрации соляной кислоты различные катионы образуют в жидкой фазе комплексные анионы. Поэтому ионы отдельных металлов не поглощаются на катионитах, так как каждый из них при определенной концентрации соляной кислоты образует соответствующие комплексные анионы (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5
Концентрация соляной кислоты, выше которой катионы образуют отрицательно заряженные комплексы в растворе*

Катионы	Концентрация соляной кислоты, моль/л									
	11—10	7,5	6,5	5,0	4,0	1,5	1,0	0,5	0,05	0,005
Ni^{2+}	×									
Fe^{2+}		×								
Co^{2+}			×							
Mn^{2+}			×							
Fe^{3+}				×						
Cu^{2+}					×					
Sn^{IV}						×				
In^{3+}							×			
Zn^{2+}								×		
Cd^{2+}									×	
Pb^{2+}										×

* D. Jentzsch, J. Frotschen, Z. anal. Chem., 144, № 1, 17 (1955).

Процесс ионообмена, сопровождающийся процессом комплексобразования в жидкой фазе в зависимости от pH среды, имеет исключительно важное значение для практики разделения и очистки веществ.

В хроматографическую колонку вносят 20 мл набухшего анионита АВ-17 в СI-форме и пропускают через него со скоростью 2 капли в 1 мин 1 н. раствор соляной кислоты, содержащий соли свинца, кадмия, цинка и меди (II). Фильтрат собирают в колбу емкостью 200 мл и определяют в растворе катионы меди иодометрическим методом.

В результате анионного обмена на смоле АВ-17 в СI-форме поглощаются ионы свинца, кадмия, цинка в виде комплексных анионов, тогда как катионы меди, не образующие в этих условиях комплексных ионов, анионитом не поглощаются (табл. 5).

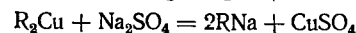
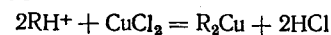
При выборе ионитов необходимо учитывать, что некоторые иониты обладают комплексобразующими свойствами, при этом общая картина процесса значительно усложняется^{47, 48}. Способность давать комплексы с ионами тяжелых металлов присуща анионитам, которые содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, тогда как аниониты, содержащие только четвертичные аммонийные группы, этой способностью не обладают.

Получение солей методом ионного обмена на колонке

В хроматографическую колонку высотой 200 мм и диаметром 10 мм вносят 5 г набухшей ионообменной смолы марки КУ-2 в H-форме. Затем через смолу непрерывно пропускают 0,1 н. раствор хлорида меди $CuCl_2$ до полного насыщения ионита ионами меди, что контролируют путем титрования выходящих из колонки порций фильтрата 0,1 н. раствором тиосульфата натрия по иодометрическому методу.

После насыщения ионит промывают 20 мл дистиллированной воды и через него пропускают 1 н. раствор сульфата натрия до полного вытеснения Cu^{2+} -ионов из ионита (реакция на $K_4[Fe(CN)_6]$).

Химические реакции, происходящие на колонке, можно описать следующими уравнениями:



Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, объем доводят водой до метки и, взяв аликвотную часть (25 мл), титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия следующим образом: берут для титрования 25 мл фильтрата, добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , а затем 1,5—2 г иодида калия и сразу же титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. Под

конец титрования добавляют 1 мл раствора крахмала. Титрование заканчивают, когда исчезает синяя окраска.

Содержание соли (q) в растворе вычисляют по формулам:

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{CuSO}_4}}; T_{\text{CuSO}_4} = \frac{N_{\text{CuSO}_4} \vartheta_{\text{CuSO}_4}}{1000}$$

отсюда $q = T \cdot 250$ г.

Предложенная методика получения солей очень удобна и быстро выполняема.

Деминерализация воды при помощи ионитов

Получение деминерализованной воды имеет большое значение для аналитической химии, а также для различных промышленных целей. Вода может быть очищена при помощи отдельных и смешанных ионитных фильтров. Ниже приводится описание работы по двум способам.

Очистка воды с применением катионитных и анионитных фильтров. В стеклянную колонку высотой 200 мм и диаметром 20 мм помещают 10 мл набухшей смолы КУ-2 в Н-форме; в другую колонку помещают 10 мл набухшей смолы АВ-17 в ОН-форме. Обе колонки закрепляют в штативе (рис. 11).

Через колонки пропускают водопроводную воду со скоростью 100 мл/ч. Очищенную воду собирают в приемник. В отдельных порциях фильтрата определяют электропроводность или удельное сопротивление при помощи кондуктометра (вода самой лучшей очистки имеет удельное сопротивление $28 \cdot 10^6$ ом·см).

Для дополнительной очистки эту же воду можно пропустить через смешанные фильтры.

Очистка воды с применением смешанных ионитных фильтров. Смешивают в стакане 20 мл набухшей смолы КУ-2 и 20 мл набухшей смолы АВ-17, заливают дистиллированной водой и при помощи стеклянной палочки переносят в колонку с сетчатым дном. Далее пропускают воду через смесь ионитов в колонке со скоростью 100 мл/ч. Фильтрат собирают в приемник и опре-

деляют электропроводность при помощи прибора—кондуктометра.

Смесь ионитов регенерируют отдельно. Разделение ионитов проводят следующим образом. Смесь ионитов переносят стеклянной палочкой из колонки в стакан с насыщенным раствором хлорида натрия (относительная плотность 1,3), где при перемешивании и происходит разделение смол КУ-2 и АВ-17 на слои в зависимости от их плотностей (относительная плотность КУ-2 1,1, АВ-17 1,4).

Иониты регенерируют отдельно в двух колонках при помощи соответствующих реактивов. Для смолы КУ-2 применяют 7,6%-ный раствор HCl, а для смолы АВ-17—4%-ный раствор едкого натра.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Ольшанова, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 278.
2. А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина, Коллоид. ж., 11, 308 (1949).
3. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ф. М. Шемякин, ДАН СССР, 58, 595 (1947).
4. Н. А. Шилов, Труды Российского науч.-хим. общества, 2, 1 (1920); 61, 1107 (1929).
5. G. Schwab, Angew. Chem., 50, 546, 691 (1937); 52, 666 (1939); 53, 39 (1940).
6. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖАХ, 3, 203 (1948); 4, 131 (1949).
7. К. М. Ольшанова, Сборник методических работ Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. 1, Пищепромиздат, 1957.
8. H. Eggenmeier, H. Dahn, Helv. chim. acta, 22, 1369 (1939).
9. И. П. Харламов, Применение хроматографического метода к капельному анализу черных сплавов, Диссертация, 1951.
10. Ф. Г. Прохоров, К. А. Янковский, Зав. лаб., 13, 656 (1947).
11. К. В. Чмутов, В. Т. Авгуль, Автоматические приборы в колонном хроматографическом анализе, Изд. АН СССР, 1961.
12. Е. М. Брумберг, ДАН СССР, 72, 885 (1950).
13. R. Williams, H. Kirby, Science, 107, 481 (1948).
14. В. В. Рачинский, Изв. ТСХА, 2 (33), 157 (1960).
15. Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, ДАН СССР, 60, 1189 (1948); 95, 567 (1954).
16. Г. В. Троицкий, Биохимия, 5, 375 (1940).
17. Е. М. Брумберг, Н. И. Бережная, В. П. Душкинский, Е. С. Манойлов, ДАН СССР, 74, 747 (1950).
18. К. М. Ольшанова, Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VI, Пищепромиздат, 1956, стр. 163.
19. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Изв. высш. уч. зав., Хим. и химич. технол., 11, 498 (1959).
20. К. М. Ольшанова, З. А. Колосова, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 128.
21. P. Nori, J. Chem. Soc., 9, 785 (1946).
22. G. Toeppies, J. Kolb, Anal. Chem., 23, 823 (1951).
23. Ф. М. Шемякин, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, АН СССР, 1950, стр. 80.

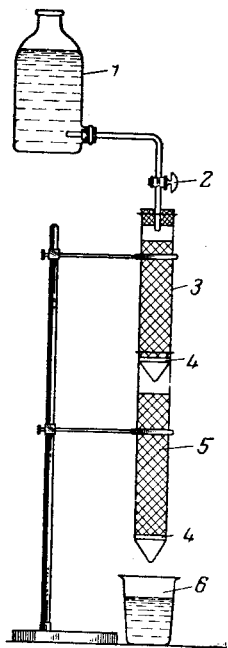


Рис. 11. Лабораторный прибор для деминерализации воды: 1—резервуар с водой; 2—кран; 3—колонка, заполненная ионитом КУ-2 в Н-форме; 4—стеклянный шлиф; 5—колонка, заполненная смолой АВ-17 в ОН-форме; 6—приемник для деминерализованной воды.

24. В. Л. Золотавин, А. М. Зудихин, Л. А. Коган, Зав. лаб., 17, 1937 (1951).
25. О. Самуэльсон, Применение ионного обмена в аналитической химии, Издательство, 1955.
26. Д. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова, ЖАХ, 11, 278 (1956).
27. И. П. Алимарин, А. М. Медведева, Зав. лаб., 20, 911 (1954).
28. Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемыслова, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 318.
29. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов, Хроматографический анализ. Введение в теорию и практику, Госхимиздат, 1955.
30. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская, Н. М. Росточкая, Вестник МГУ, 3, 67 (1956); 6, 73 (1956).
31. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская, Сб. «Хроматография и ее применение», Изд. АН СССР, 1960, стр. 373.
32. А. П. Крешков, Е. Н. Саюшкина, Сб. «Исследования в области ионообменной хроматографии», Изд. АН СССР, 1957, стр. 191.
33. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Доклад на 1-й Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955.
34. Д. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова, ДАН СССР, 96, 761 (1954).
35. Г. А. Вайсман, М. М. Ямпольская, Зав. лаб., 16, 621 (1950).
36. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VI, Пищепромиздат, 1956, стр. 179.
37. Ю. И. Усатенко, Л. И. Гуреева, Зав. лаб., 22, 781 (1956).
38. Ю. В. Морачевский, М. Н. Зверева, А. А. Кузнецова, Зав. лаб., 22, 1170 (1956).
39. Ю. М. Кострикин, Ю. Ю. Лурье, Зав. лаб., 14, 173 (1948).
40. А. А. Кот, Зав. лаб., 16, 493 (1950).
41. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Зав. лаб., 22, 488 (1956).
42. В. А. Хализова, Л. П. Волкова, Е. П. Смирнова, Сб. «Минеральное сырье», вып. 1, 1960, стр. 307—310.
43. И. П. Алимарин, А. М. Медведева, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI (IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 251.
44. Inorg. a. Nucl. Chem., 6, № 3, 220 (1958).
45. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 5, Госгеолтехиздат, 1959.
46. К. Краус, Ф. Нельсон, Доклады иностранных ученых на первой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Госхимиздат, 1956, стр. 353.
47. М. М. Сенявин, Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959.
48. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.

Глава III

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В распределительной хроматографии разделение веществ обуславливается различиями в коэффициентах распределения компонентов смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами—подвижным и неподвижным растворителями¹.

Неподвижный растворитель удерживается носителем, подвижный—передвигается вдоль носителя. В качестве носителя в распределительной хроматографии используют вещества, инертные по отношению к хроматографируемым веществам и подвижному растворителю, но имеющие определенное сродство к неподвижному растворителю.

В зависимости от природы носителя и его полярности подбирают соответствующие подвижный и неподвижный растворители. При использовании в качестве носителя гидрофильного вещества неподвижным растворителем является вода, подвижным—органический растворитель. Если же носитель—гидрофобное вещество, то в качестве неподвижного растворителя применяют неполярные органические вещества (керосин, бензол и т. д.), а в качестве подвижного—полярные органические соединения и воду.

При движении подвижного растворителя через участок колонки, где содержится смесь разделяемых веществ, происходит распределение компонентов между подвижным и неподвижным растворителями. Различие в распределении веществ двумя фазами определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси в колонке и приводит к их разделению. Наибольшей скоростью движения обладает тот компонент смеси, который имеет наименьший коэффициент распределения между неподвижным и подвижным растворителями.

Распределительные хроматограммы получают либо в колонках, либо на бумаге, либо в тонком слое адсорбента.

На подготовленную колонку наносят порцию хроматографируемого раствора и после его впитывания пропускают подвижный растворитель. Вследствие различной растворимости компонентов анализируемой смеси в подвижном и неподвижном растворителях происходит разделение веществ.

Идеальным условием для получения четкого разделения смеси в распределительной хроматографии на колонке является инертность носителя к разделяемым веществам. Однако вследствие ряда технических трудностей, связанных с получением инертных носителей, область применения распределительной хроматографии на колонке невелика и ограничивается в настоящее время разделением органических кислот, дубильных веществ, динитрофенильных производных аминокислот, гексахлоранов и некоторых других веществ²⁻⁸.

Для того чтобы избежать приготовления инертного носителя и уменьшить объемы веществ, необходимых для проведения разделения, А. Мартин и другие⁹ заменили инертный носитель фильтровальной бумагой, заложив тем самым экспериментальные основы распределительной хроматографии на бумаге.

Использование в качестве пористого материала фильтровальной бумаги не вносит особых изменений в сущность разделения. В этом случае фильтровальная бумага (носитель) удерживает в порах молекулы воды (неподвижный растворитель), сорбируя их из воздуха. При соприкосновении подвижного растворителя с участком бумаги, содержащим анализируемую смесь, происходит разделение компонентов, вследствие различия в их коэффициентах распределения между подвижным и неподвижным растворителями.

В настоящее время распределительную хроматографию на бумаге широко применяют^{2-6, 9-12} для разделения аминокислот, аминов, белков, углеводов, алифатических кислот, стероидов, пуринов, фенолов, антибиотиков, витаминов, неорганических соединений и т. д.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА КОЛОНКАХ

По характеру сил, действующих в распределительной хроматографии, она является аналогом адсорбционной хроматографии, с той лишь разницей, что роль сорбента играет неподвижный растворитель^{1, 13}. Поэтому теория адсорбционной хроматографии может быть с успехом перенесена на распределительную.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями может быть выражено следующей формулой:

$$K_p = \frac{C_n}{C_p}$$

где K_p —коэффициент распределения определяемого вещества между неподвижным и подвижным растворителями;

C_n —молярная концентрация определяемого компонента в неподвижной фазе;

C_p —молярная концентрация определяемого компонента в подвижной фазе.

Коэффициент распределения зависит от природы вещества, природы растворителей и температуры.

Первоначально полагали, что бумага, крахмал, силикагель и т. п. являются инертными носителями неподвижного растворителя, т. е. распределительная хроматография при использовании этих носителей основывается лишь на процессах распределения. В действительности, в распределительной хроматографии, за редким исключением, имеют место комплексные процессы, сочетающие распределение, адсорбцию и ионный обмен.

Теория распределительной хроматографии, развитая А. Мартином, Р. Синжем¹, Н. А. Фуксом¹³ и др., не учитывает эти побочные факторы (ионный обмен, адсорбцию), т. е. рассматривает идеальный случай. В теории принимается данное выше определение K_p и делается ряд допущений:

- 1) распределение вещества между фазами происходит практически мгновенно;
- 2) диффузия вещества вдоль колонки отсутствует;
- 3) время формирования фронта подвижного растворителя близко к нулю.

При пропускании некоторого объема V анализируемого раствора через колонку устанавливается равновесное распределение определяемого компонента между подвижным и неподвижным растворителями. С течением времени это распределение изменяется. В какой-то момент в верхнем элементарном слое колонки концентрация определяемого элемента в подвижном растворителе достигнет исходной величины $C_n = C_0$. В слоях, лежащих ниже, эта концентрация будет постепенно уменьшаться до нуля.

По мере дальнейшего пропускания раствора через колонку слой подвижного раствора с концентрацией C_0 будет перемещаться вниз вдоль колонки. Соответственно будут перемещаться и слои с меньшей концентрацией.

Когда через колонку пройдет весь объем V раствора, то подвижный раствор концентрации C_0 будет находиться в зоне колонки длиной l . Очевидно, концентрация неподвижного раствора в этой зоне будет $C_n = K_p C_0$.

Можно принять, что в этой зоне задерживается практически весь определяемый компонент.

Длину l можно определить, составив уравнение материального баланса, которое может быть записано следующим образом:

$$VC_0 = A_n l C_n + A_p l C_n \quad (1)$$

где A_n и A_p —поперечные сечения соответственно подвижного и неподвижного растворителей;

VC_0 —количество определяемого компонента, введенного в колонку;

$A_n l C_n$ —количество компонента, находящегося в подвижном растворителе;

$A_n l C_n$ —количество компонента, находящегося в неподвижном растворителе.

Вводя в уравнение баланса вместо C_n величину C_0 , а вместо C_n величину, равную $K_p C_0$, и сократив левую и правую часть уравнения на C_0 , получим

$$V = A_n l + A_n l K_p \quad (2)$$

Отсюда длина зоны, занимаемой определяемым компонентом, будет равна:

$$l = \frac{V}{A_n + K_p A_n} \quad (3)$$

Если вместо A_n и A_n ввести значения объемов подвижного (V_n) и неподвижного (V_n) растворителей, приходящихся на 1 мл колонки, то уравнение (3) примет вид

$$l = \frac{V}{A(V_n + K_p V_n)} \quad (4)$$

где A —поперечное сечение колонки.

Скорость движения фронта зоны можно определить по уравнению:

$$\frac{l}{V} = \frac{1}{A(V_n + K_p V_n)} \quad (5)$$

При промывании колонки чистым растворителем зона, сохраняя свою первоначальную длину, будет смещаться. Величину смещения зоны (x) при промывании колонки чистым растворителем, объем которого равен V' , можно определить по уравнению:

$$x = \frac{V'}{A_n + K_p A_n} \quad (6)$$

Скорость смещения зоны (т. е. величина смещения зоны, приходящаяся на единицу объема растворителя) будет:

$$\frac{x}{V'} = \frac{1}{A_n + K_p A_n} \quad (7)$$

На практике смещение зоны обычно выражается безразмерным коэффициентом R , численно равным отношению смещения зоны x к смещению мениска растворителя, находящегося над слоем носителя:

$$R = \frac{x A}{V'} \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) значение $\frac{x}{V'}$ из уравнения (7), получим:

$$R = \frac{A}{A_n + K_p A_n} \quad (9)$$

$$R = \frac{1}{V_n + K_p V_n} \quad (10)$$

Последнее уравнение показывает, что при постоянных параметрах колонки подвижность вещества в распределительной хроматографии является функцией коэффициента распределения $R = f(K_p)$ и в широком интервале не зависит от концентрации определяемого компонента и от присутствия в растворе других веществ. Поэтому каждая зона в колонке будет двигаться независимо от других зон со своей постоянной скоростью, равной

$$\frac{x}{V'} = \frac{1}{A_n + K_p A_n} = \frac{R}{A} \quad (11)$$

Условием разделения компонентов смеси методом распределительной хроматографии является различная скорость смещения каждого компонента в колонке. При этом условии на некоторой стадии происходит полное отделение одной зоны от другой. Схематически это представлено на рис. 12.

Как видно из рисунка, полное разделение I и II компонентов будет при условии, если

$$x_2 - x_1 \geq l_1 \quad (12)$$

Из уравнения (11)

$$x = \frac{R V'}{A}$$

а из уравнений (3) и (11)

$$l_1 = \frac{V R}{A}$$

Подставив значения x_2 , l_1 и x_1 в уравнение (12) и сократив левую и правую часть уравнения на A , можно определить объем чистого растворителя, необходимый для разделения зон I и II компонентов:

$$V' = \frac{R_1 V}{R_2 - R_1} \quad (13)$$

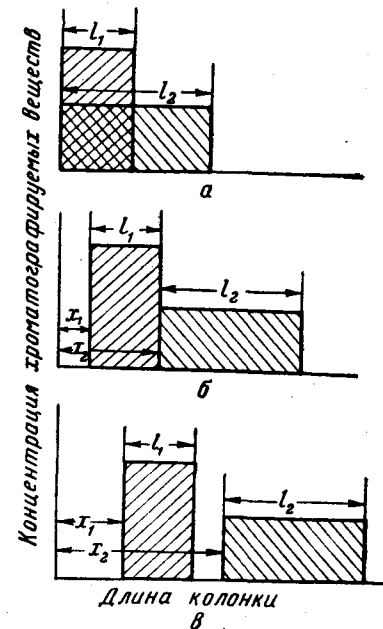


Рис. 12. Схема размещения зон в распределительной хроматографии: а—первичная хроматограмма; б и в—промытые хроматограммы; l_1 и l_2 —соответственно длина зоны I и II компонентов; x_1 x_2 —соответственно смещение зоны I и II компонентов при промывании хроматограммы.

Наряду с этим можно определить длину колонки H , достаточную для полного разделения двух компонентов. Длина колонки должна быть равна или больше величины смещения x_2 второй зоны, т. е. $H \geq x_2$, откуда

$$H \geq \frac{R_2 V'}{A} \quad (14)$$

или, подставив значение V' из уравнения (13)

$$H \geq \frac{R_2 R_1}{R_2 - R_1} \cdot \frac{V}{A} \quad (15)$$

Как указывалось выше, константа распределения выражается уравнением $K_p = C_n / C_m$, т. е. теоретически изотерма распределения прямолинейна, и, следовательно, зоны в распределительной хроматографии должны иметь симметрично размытые края. Однако на практике изотерма распределения не всегда прямолинейна. Так, если вещество способно к диссоциации, то оно будет более диссоциировано в неподвижном растворителе, чем в подвижном. Если же вещество способно к ассоциации, то оно окажется более ассоциированным в подвижном растворителе. И в том, и в другом случае происходит искривление изотермы распределения, а края зон оказываются несимметрично размытыми. Процессы диссоциации и ассоциации и адсорбционный эффект являются причиной образования «хвостов» в распределительной хроматограмме^{14, 15}.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

Теория колоночной распределительной хроматографии⁹ была перенесена на бумажную. В распределительной колоночной хроматографии движение зон количественно охарактеризовано величиной коэффициента K_p . В бумажной хроматографии величину K_p определить нельзя, поэтому был введен новый коэффициент R_f :

$$R_f = \frac{x}{x_f} \quad (16)$$

где x —величина смещения зоны;
 x_f —смещение фронта растворителя.

На основании формулы (8)

$$x = \frac{RV'}{A}$$

а x_f определяется равенством:

$$x_f = \frac{V'}{A_n}$$

Отсюда

$$R_f = \frac{RV'A_n}{AV'} = \frac{RA_n}{A} \quad (17)$$

но из уравнения (9)

$$R = \frac{A}{A_n + K_p A_n}$$

т. е.

$$R_f = \frac{A}{A_n + K_p A_n} \quad (18)$$

где A_n и A_m —соответственно поперечное сечение бумаги, удерживающей подвижный и неподвижный растворители.

Из последнего уравнения следует, что в идеальном случае коэффициент R_f характеризует скорость перемещения компонента по бумаге и не зависит от присутствия посторонних компонентов и концентрации определяемого вещества, а зависит только от его природы и определяется коэффициентом распределения и параметрами бумаги. Однако вследствие взаимодействия разделяемых веществ с носителем и отклонения процесса от равновесного коэффициент R_f зависит от природы носителя, техники эксперимента и других факторов. R_f можно определить экспериментально (рис. 13).

Каждый компонент формирует соответствующую зону, место которой на хроматограмме определяется коэффициентом распределения K_p этого компонента. Коэффициент распределения можно определить опытным путем, определив концентрацию вещества в органической и неорганической фазах, т. е. в подвижном и неподвижном растворителях. Если это представляет некоторую трудность, то коэффициент распределения можно определить из значения R_f .

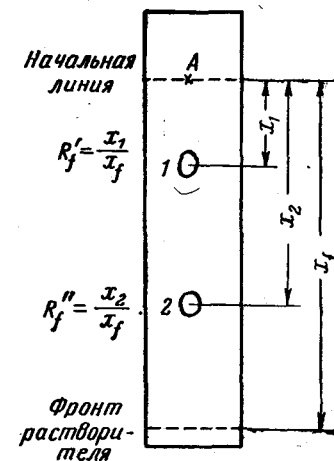


Рис. 13. Экспериментальное определение R_f компонентов на бумажной хроматограмме:

x_1 , x_2 и x_f —путь, пройденный соответственно I и II компонентами и растворителем; R_f^I и R_f^II —коэффициенты распределения соответственно I и II компонентов.

$$K_p = \frac{A_n}{A_m} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \quad (19)$$

Зная содержание воды в бумаге, отношение $\frac{A_n}{A_n}$ можно определить, исходя из массы абсолютно сухой бумаги и массы бумаги, пропитанной подвижным растворителем.

Коэффициенты R_f разделяемых компонентов должны быть не очень большими и не очень малыми. При больших величинах R_f вещества не успевают разделиться, при малых величинах R_f процесс разделения происходит слишком медленно.

ВИДЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ ХРОМАТОГРАММ НА БУМАГЕ

В настоящее время существуют следующие виды и способы получения распределительных хроматограмм на бумаге: одномерные и двумерные (восходящие и нисходящие¹⁶), круговые^{17, 18}, электрофоретические¹⁹⁻²².

Все эти виды и способы получения хроматограмм на бумаге имеют свои достоинства и недостатки, поэтому трудно отдать предпочтение одному из них.

Получение восходящей одномерной хроматограммы

Простейший прибор (рис. 14) для получения восходящей хроматограммы представляет собой стеклянную камеру (цилиндр), снабженную корковой пробкой, к которой булавкой прикрепляется полоска бумаги.

Для одномерных восходящих хроматограмм используют бумажные полосы шириной 4,5—5 см и длиной, соответствующей высоте цилиндра. Для улучшения разделения в некоторых случаях рекомендуется использовать полосы бумаги особой формы (рис. 15).

Графитовым карандашом на расстоянии 3—4 см от края отмечают начальную точку развития хроматограммы, на которую затем капилляром наносят каплю исследуемого раствора. Следует учесть, что чем меньше размер нанесенной капли, тем более четкой получается хроматограмма. Поэтому рекомендуется наносить 0,001—0,005 мл исследуемого раствора, что осуществляется при помощи тонкого капилляра или микропипетки (рис. 16).

При одновременном исследовании ряда растворов или одного и того же раствора, но с различными концентрациями, для хроматограммы берут широкую бумажную полосу и вдоль начальной линии наносят несколько капель с интервалом 2—2,5 см. Бумажную полосу закрепляют на крышке и осторожно погружают в камеру, на дно которой наливают подвижный растворитель, предварительно насыщенный неподвижным растворителем.

Для проведения хроматографирования пользуются прибором, аналогичным приведенному на рис. 14, но камеру берут большего размера. В качестве хроматографической камеры можно использовать две цилиндрические банки, соединенные друг с другом.

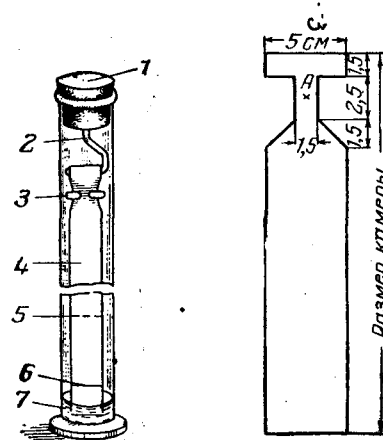


Рис. 14. Камера для получения одномерной восходящей хроматограммы на полоске бумаги:

- 1—резиновая пробка;
- 2—стеклянная палочка;
- 3—зажим для бумаги;
- 4—полоска бумаги;
- 5—фронт растворителя;
- 6—начальная линия;
- 7—растворитель.

Рис. 15. Форма бумаги для получения одномерной хроматограммы на узкой полоске.

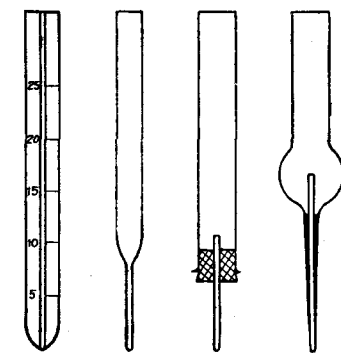


Рис. 16. Микропипетки, используемые в бумажной хроматографии для количественного нанесения исследуемого раствора.

Герметичность в камере создается замазыванием места стыков цилиндров пластилином или парафином²³.

Расстояние от поверхности растворителя до места нанесения каплей исследуемого раствора должно составлять 2—3 см. Камеру с хроматограммой герметично закрывают крышкой. На крышке этой камеры должны быть сделаны специальные приспособления для крепления бумажных полосок²⁴⁻²⁶.

В цилиндр можно одновременно поместить несколько полосок, расположив их так, чтобы они не касались друг друга и стенок цилиндра.

Вместо указанных способов крепления бумаги можно использовать^{24, 27} стеклянные спирали-держатели (рис. 17). Спираль-держатель устраняет возможность оседания и сморщивания бумажного цилиндра под тяжестью растворителя и, кроме того, при малом диаметре камеры

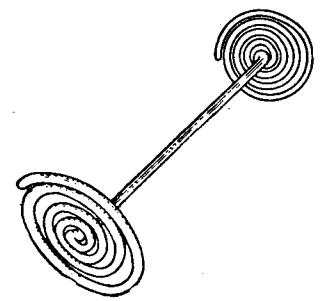


Рис. 17. Спираль-держатель.

позволяет внести широкий лист бумаги с большим числом исследуемых растворов.

Для получения сравнимых результатов хроматографическое разделение желательно проводить при постоянной температуре, так как температурные колебания влияют на растворимость соединений, а значит и на величину их R_f . Поэтому при определении R_f необходимо указывать температуру эксперимента. Максимально допустимые колебания температуры $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Получение нисходящей одномерной хроматограммы

При получении нисходящей хроматограммы на полоске фильтровальной бумаги (шириной 1,5—2 см и длиной 25—30 см) используют камеру, состоящую из стеклянного цилиндра емкостью 100—500 мл и стеклянной ванночки (45 × 25 × 30 мм), прикрепленной к корковой пробке, плотно закрывающей цилиндр.

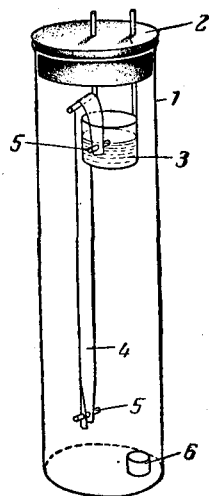


Рис. 18. Камера для получения нисходящей хроматограммы на узкой полосе бумаги:

1—стеклянный цилиндр; 2—крышка; 3—стеклянная ванночка с подвижным растворителем; 4—бумага; 5—стеклянная палочка; 6—бюкс с неподвижным растворителем.

В пробку монтируют изогнутую стеклянную палочку, через которую перекидывают полосу бумаги (рис. 18). На дно цилиндра наливают неподвижный растворитель, насыщенный подвижным, или ставят сосуд, наполненный смесью этих растворителей, для создания в камере

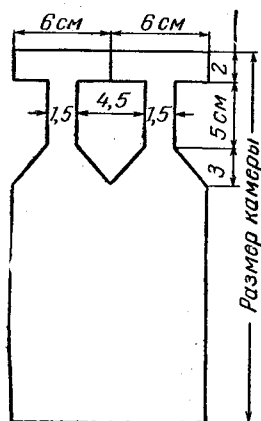


Рис. 19. Форма бумаги для получения хроматограмм на широкой полосе.

В пробку монтируют изогнутую стеклянную палочку, через которую перекидывают полосу бумаги

атмосферы насыщенных паров, предотвращающей испарение растворителя с бумаги в процессе разделения.

На полоску фильтровальной бумаги на расстоянии 5 см от края наносят каплю исследуемого раствора и бумагу подсушивают. Этот край полоски погружают на глубину 2—2,5 см в подвижный растворитель, налитый в ванночку, и перекидывают ее другой конец через изогнутую стеклянную палочку. Для утяжеления полоски к обоим концам ее прикрепляют стеклянные па-

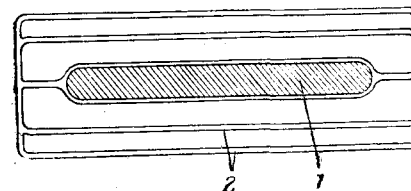


Рис. 20. Кювета для получения нисходящих хроматограмм на широкой полосе бумаги (вид сверху):

1—кювета для подвижного растворителя; 2—стеклянные перекладки.

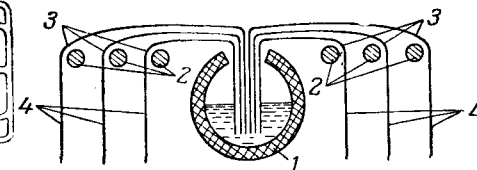


Рис. 21. Поперечный разрез кюветы, приспособленной для одновременного получения нескольких нисходящих хроматограмм:

1—ванночка с растворителем; 2—стеклянные палочки; 3—места нанесения исследуемых растворов на хроматограмму; 4—листы бумаги.

лочку, вставленные в небольшие продольные надрезы на концах бумажной полосы.

Растворитель из ванночки передвигается по капиллярам бумаги сверху вниз, в результате чего развивается нисходящая хроматограмма.

При получении хроматограммы нескольких растворов на широкую полоску фильтровальной бумаги (рис. 19), так же как и в случае восходящей хроматограммы, на расстоянии 4—5 см от края, который будет погружен в растворитель, наносят несколько капель исследуемых растворов с интервалом 2—2,5 см. После подсушивания конец полосы погружают в кювету (рис. 20), заполненную подвижным растворителем.

Диаметр кюветы 3—4 см, длина лимитируется шириной камеры. На рис. 21 дан поперечный разрез кюветы, приспособленной для одновременного получения нескольких нисходящих хроматограмм. На рис. 22 показан один из вариантов держателя кюветы. Иногда удобнее ванночку закреплять на бортиках, имеющихся на внутренних стенках камеры.

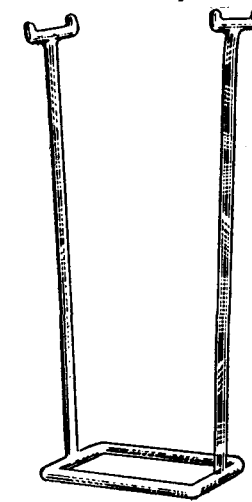


Рис. 22. Держатель кюветы.

Получение круговой хроматограммы

Для получения круговой хроматограммы в центр ее вводят растворитель, он перемещается горизонтально от центра к периферии. Вещества, подвергаемые анализу, образуют не полосы и пятна, а круговые и концентрические зоны.

Для получения хроматограммы по этому способу из листа фильтровальной бумаги вырезают круг диаметром на 2—3 см больше, чем диаметр камеры. Исследуемый раствор наносят в виде отдельных капель либо в центр, либо по кругу на расстоянии 1—2 см от центра. После подсушивания круг помещают в камеру, на дно которой наливают подвижной растворитель. Растворитель подается при помощи бумажного фитилька, проходящего через центр бумажного круга и опущенного в подвижной растворитель, или отростка. Для получения отростка на бумажном круге делают два параллельных надреза (рис. 23) так, чтобы образовалась полоска шириной 2 мм, которую отгибают и опускают в растворитель.

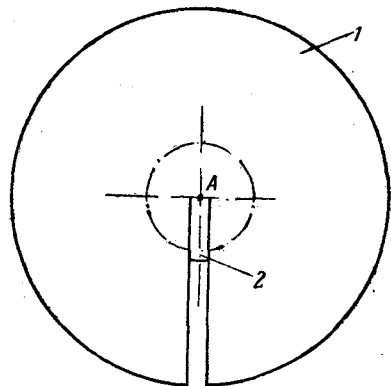


Рис. 23. Форма бумаги для получения круговой хроматограммы: А—место нанесения раствора; 1—круг бумаги; 2—отросток для подачи растворителя.

Камерой для получения круговых хроматограмм может служить эксикатор или чашка Петри.

Скорость поступления растворителя регулируют изменением толщины фитилька или ширины отростка. Через определенный промежуток времени, когда растворитель по бумаге дойдет почти до стен камеры, бумажный диск вынимают из сосуда и высушивают на воздухе. Проявление хроматограммы можно производить как одним проявителем, так и набором проявителей. В последнем случае хроматограмму делят на ряд секторов.

Получение двумерной хроматограммы

Часто при помощи одного растворителя не удается разделить сложную смесь. Поэтому используют два растворителя, в которых исследуемые вещества имеют различные коэффициенты распределения.

Для получения двумерных хроматограмм рекомендуется применять листы размером 20×25, 30×35, 40×45 см в

зависимости от размера камеры. Каплю исследуемого раствора наносят на левый нижний угол фильтровальной бумаги на расстоянии 5 см от края. В простейшем случае камерой для получения двумерной хроматограммы является цилиндр (химический стакан) емкостью 2—5 л, герметично закрывающийся (рис. 24). В этом случае лист фильтровальной бумаги после подсушивания пятна исследуемого раствора свертывают в виде цилиндра, сшивают нитками и опускают в вертикальном положении в сосуд. На дно сосуда предварительно наливают растворитель в таком количестве, чтобы бумажный цилиндр погрузился в него на 2—3 см.

Через некоторое время, когда растворитель поднимается по бумаге на 15—20 см, бумажный лист с полученной хроматограммой вынимают, высушивают и свертывают в направлении, перпендикулярном к первому положению, вновь сшивают и помещают в новый сосуд с другим растворителем. После развития теперь уже двумерной хроматограммы бумажный лист извлекают из камеры, высушивают и хроматограмму проявляют. Для закрепления бумажного цилиндра и регулирования его диаметра полезно использовать спираль-держатель (см. рис. 17).

При одновременном получении нескольких двумерных восходящих хроматограмм в четырехугольную герметически закрывающуюся камеру (для этой цели можно использовать аквариум емкостью 10—12 л с притертой крышечкой) помещают раму, на которой укрепляют листы фильтровальной бумаги (рис. 25). На дно камеры наливают растворитель.

Рамку для листов бумаги (рис. 26) изготовляют из алюминия, она состоит из двух четырехугольных пластин, соединенных четырьмя круглыми стержнями. В углах листов фильтровальной бумаги прорезают четыре отверстия. Листы нанизывают на стержни, отделяя друг от друга небольшими кольцами шириной в 2—2,5 см или прищепками.

Для одновременного получения нескольких нисходящих двумерных хроматограмм могут быть использованы четырехугольные герметически закрывающиеся сосуды с закрепленными в верхней половине сосуда кюветами, в которые наливают органический растворитель и помещают листы бумаги (рис. 27).

Камеры могут быть изготовлены из стекла, высокополимерных

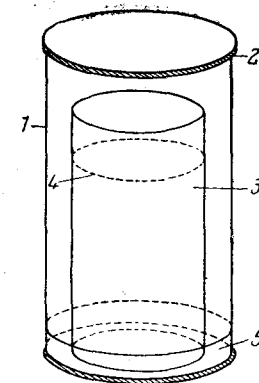


Рис. 24. Камера для получения двумерной хроматограммы:

1—стеклянный цилиндр; 2—крышка; 3—цилиндр из бумаги; 4—фронт подвижного растворителя; 5—подвижной растворитель.

материалов или из нержавеющей стали. В растворитель погружают один из краев листа фильтровальной бумаги размером 60×60 см.

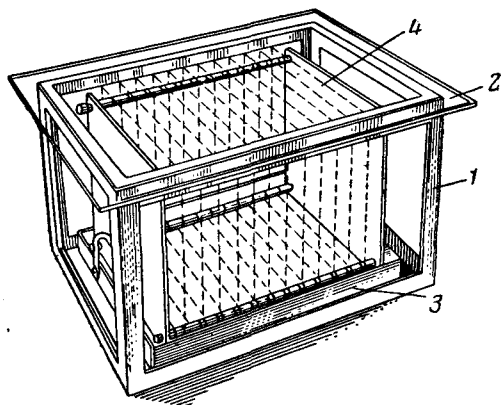


Рис. 25. Камера для одновременного получения серии двумерных восходящих хроматограмм: 1—четыреугольный сосуд; 2—крышка; 3—ванна для подвижного растворителя; 4—рамка для бумажных листов.

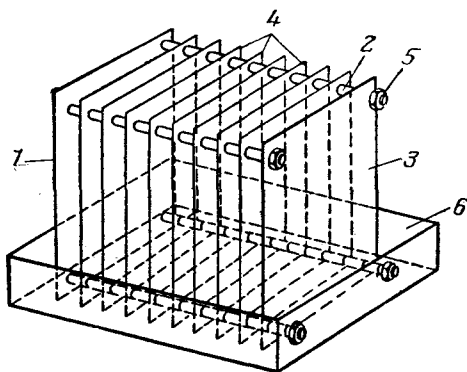


Рис. 26. Рамка из алюминия для одновременного получения серии двумерных восходящих хроматограмм: 1—неподвижная стенка; 2—алюминиевый стержень; 3—снимающаяся стенка; 4—листы бумаги; 5—винт рамки; 6—ванна для растворителя.

Основание камеры 50×70 см, высота—70 см. Если камера сделана из непрозрачного материала, то на одной из боковых стенок (70×70 см) внизу должно быть сделано стеклянное окошко размером 10×30 см.

Камера должна герметически закрываться крышкой. Для удобства передвижения камера может быть установлена на тележку.

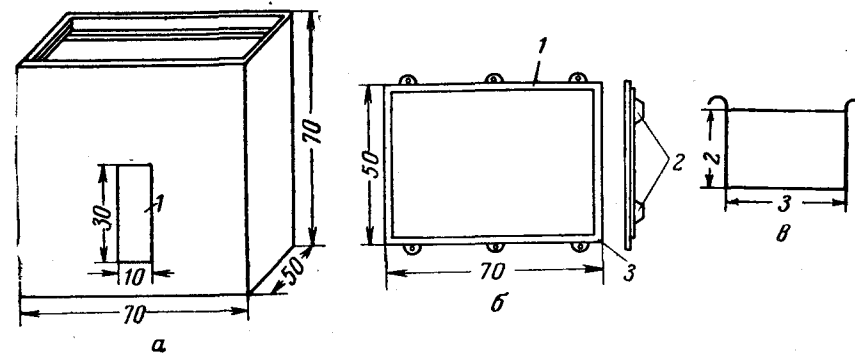


Рис. 27. Рабочий чертеж камеры для одновременного получения нескольких нисходящих двумерных хроматограмм:

а—общий вид камеры; б—крышка камеры; в—кювета для подвижного растворителя. 1—окошко; 2—ручки; 3—свинцовая проволока.

Получение электрофоретической хроматограммы на бумаге

Хорошие результаты получают при разделении сложной смеси веществ путем сочетания распределительной хроматографии на бумаге с электрофорезом при проведении их одновременно или раздельно. В этом случае, так же как и в двумерной хроматограмме, разделение веществ происходит на бумаге и осуществляется с одной стороны вследствие неодинакового распределения компонентов между двумя несмешивающимися жидкостями, с другой—различного движения компонентов смеси в электрическом поле²².

Одновременное проведение хроматографии и электрофореза^{27, 28}. При одновременном проведении хроматографии и электрофореза бумажные листы пропитывают электролитом и закрепляют между разноименными электродами. Анализируемую смесь наносят на бумагу, электроды подключают к источнику постоянного тока и одновременно на бумагу подают подвижный растворитель в направлении, перпендикулярном направлению силовых линий электрического поля (рис. 28).

Одновременное проведение хроматографии и электрофореза значительно сокращает время анализа, однако выполнение его связано с некоторыми техническими трудностями; кроме того, оба процесса проводятся при одном и том же рН, что не всегда желательно.

Электрофорез с последующим хроматографированием²⁹. В тех случаях, когда электрофорез и хроматографирование необходимо

проводить при различных значениях рН, их проводят последовательно. Техническое осуществление процессов при этом значительно упрощается, хотя продолжительность анализа увеличивается.

Из многих возможных вариантов разделения смеси этим методом можно привести следующие. Хроматографическую бумагу пропитывают каким-нибудь летучим электролитом (например, уксу-

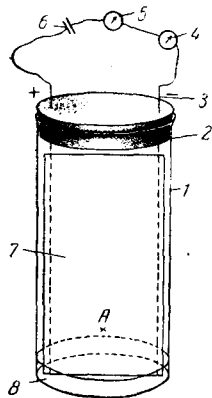


Рис. 28. Схема камеры для получения электрофоретических бумажных хроматограмм при одновременном проведении электрофореза и хроматографии:

1—стеклянный сосуд; 2—крышка; 3—электроды; 4—вольтметр; 5—амперметр; 6—источник постоянного тока; 7—бумага; 8—подвижный растворитель; А—место нанесения исследуемого раствора.

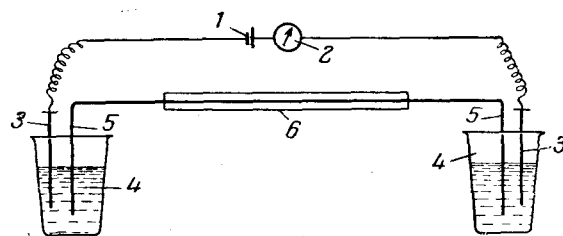


Рис. 29. Схема прибора для получения электрофоретических бумажных хроматограмм при последовательном проведении хроматографии и электрофореза:

1—источник постоянного тока; 2—вольтметр; 3—электрод; 4—сосуд с электролитом; 5—бумага; 6—стеклянные пластины.

ной кислотой или буфером, содержащим уксусную кислоту и пиридин), наносят на нее каплю анализируемой смеси и помещают в электрическое поле (рис. 29).

После осуществления электрофореза бумагу сушат и переносят в камеру для получения нисходящей или восходящей хроматограммы.

Метод дальнейшей обработки хроматограмм и их анализ не отличаются от обычных.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАММЫ МЕТОДОМ «ОБРАЩЕННЫХ ФАЗ»

Использование хроматографии на обычной хроматографической бумаге непригодно для анализа сложных смесей различных водонерастворимых веществ (липоидов, жирных кислот, жироподобных витаминов и т. д.) вследствие гидрофильной природы носителя и неподвижного растворителя.

Для хроматографического разделения водонерастворимых веществ используется метод «обращенных фаз»³⁰. В отличие от обычного метода здесь неподвижным растворителем является неполярное вещество, а подвижным—полярное. Чтобы бумага обладала сорбционной емкостью по отношению к неподвижному растворителю, необходимо ее предварительно гидрофобизировать. Гидрофобизацию бумаги проводят пропитыванием ее растворами различных гидрофобных веществ: смесью триглицеридов растительных масел^{31, 32}, силиконом³³⁻³⁵, нафталином³⁶, парафином³⁷, парафиновым маслом³⁸, раствором каучука³⁹ и т. д. или путем ее ацетилирования. Для этого бумагу обрабатывают ацетилирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, петролейного эфира и концентрированной серной кислоты, в результате чего бумага приобретает гидрофобные свойства^{40, 41}.

Гидрофобная бумага поглощает неполярные вещества (керосин, декалин, петролейный эфир), которые применяют в качестве неподвижных растворителей. Разделение веществ этим методом осуществляется вследствие непрерывного перераспределения компонентов смеси между неподвижным растворителем и подвижным полярным в процессе его движения по бумаге. Подвижными растворителями служат полярные вещества (водные растворы спиртов, кислот и т. д.). В остальном техника получения распределительных бумажных хроматограмм методом «обращенных фаз» ничем не отличается от техники обычной бумажной хроматографии.

При колоночном варианте хроматографического разделения методом «обращенных фаз» в качестве носителей используют следующие гидрофобные вещества: кизельгур, стеклянный порошок, полистилен. Колоночный вариант метода «обращенных фаз» все более широко применяют не только для анализа, но и для разделения липопротеидов, эфиров холестерина, водонерастворимых витаминов, различных синтетических высокомолекулярных соединений^{42, 43}.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАММЫ В ТОНКОМ СЛОЕ

В последнее время широко используют хроматографическое разделение веществ в тонком слое носителя, нанесенного на стеклянную пластинку^{25, 44, 45}.

Преимущества такого способа получения хроматограммы: быстрота прохождения подвижного растворителя, возможность проявления хроматограммы реактивами, разрушающими бумагу. В качестве носителей используют окись алюминия, силикагель, синтетические высокомолекулярные соединения и другие вещества. Суспензию носителя готовят в неподвижном растворителе, наносят ее на пластинку и высушивают; при другом способе на пластинку наносят воздушно-сухой носитель с после-

дующим раскатыванием его до получения равномерного по толщине слоя. И в том, и в другом случае толщина слоя должна быть меньше 0,5 мм.

Как пример можно привести описанный в литературе способ⁴⁶ получения тонкого слоя на стеклянной пластинке: 28 г очищенного силикагеля растирают с 2 г гипса, к смеси прибавляют 65 мл воды; полученную суспензию тщательно перемешивают, наносят на стеклянные пластинки в виде тонких слоев и сушат при 120 °С в течение 2 ч.

После нанесения исследуемой смеси на пластинку хроматографирование проводят одним из описанных выше способов.

Чаще всего пластинку помещают горизонтально. На тот край пластинки, где нанесена анализируемая смесь, кладут полоску фильтровальной бумаги, другой конец которой опускают в кювету с подвижным растворителем. Растворитель вследствие капиллярных сил поднимается по бумаге и смачивает пластинку с носителем, при этом происходит разделение смеси на компоненты.

Обычно хроматографирование осуществляется в течение 10—30 мин. Последующее проявление и методика анализа такие же, как и в бумажной распределительной хроматографии.

Метод тонкослойной хроматографии используют для разделения стероидов, эфиров холестерина, неорганических ионов, красителей и других веществ.

НОСИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При получении распределительной хроматограммы в качестве носителей могут быть использованы вещества, хорошо удерживающие неподвижный растворитель и практически не сорбирующие хроматографируемые вещества и подвижный растворитель.

Строго говоря, носителей, которые бы идеально удовлетворяли указанным требованиям, не имеется. Более или менее удовлетворительными качествами обладают такие носители, как особым образом приготовленный силикагель, очищенный крахмал, целлюлоза, инулин, тальк.

Число известных носителей, пригодных для распределительной хроматографии, очень ограничено, и поэтому поиски таких материалов имеют существенное значение для дальнейшего развития распределительной хроматографии.

При бумажном варианте распределительной хроматографии носителем является фильтровальная бумага.

Коротко остановимся на основных носителях распределительной хроматографии.

Силикагель по методу М. С. Цвета⁴⁷ получают действием минеральных кислот, например соляной, на концентрированные растворы силиката натрия. Непосредственным продуктом реакции

является золь гидратированной кремневой кислоты, диспергированный в растворе нейтральной соли. Образовавшийся через 24 ч гель промывают 10%-ным раствором соляной кислоты, водой, затем сушат при 115—130 °С. Сушку заканчивают при достижении 5—7% влажности.

Структура силикагеля окончательно формируется в период сушки.

По предложению Н. А. Фукса⁴⁸ для получения слабоадсорбирующего силикагеля применяют прокалывание его с хлоридом кальция при 700—800 °С.

В распределительной хроматографии может быть использован товарный силикагель. Силикагель измельчают в ступке или на мельнице, просеивают через сито и смешивают с водой. Через 15—20 мин воду декантируют и осадок промывают последовательно кипящей водой, горячим спиртом, снова водой и концентрированной соляной кислотой до тех пор, пока интенсивная окраска фильтрата не станет лимонно-желтой; затем силикагель промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- -ионы в фильтрате.

Промытый силикагель сушат при 120—130 °С в течение 5—6 ч, просеивают через сито, снова подсушивают и хранят в склянках с притертыми пробками⁴⁹.

Существуют и другие способы приготовления силикагеля, неадсорбирующего хроматографируемые вещества⁵⁰⁻⁵².

Крахмал. Сырой картофельный крахмал содержит значительное количество примесей, которые могут быть отмыты водой. Для распределительной хроматографии пригоден только очищенный крахмал. Крахмал очищают следующим образом. Сначала тщательно отмывают на воронке дистиллированной водой до отрицательной реакции с нингидрином, затем высушивают при комнатной температуре. Далее крахмал промывают на воронке *n*-бутиловым спиртом, насыщенным водой. Фильтрат исследуют на содержание примесей.

Очистку крахмала от зольных примесей проводят при помощи электродиализа⁵¹.

Целлюлоза. Целлюлозная масса, полученная с бумажной фабрики, изготавливающей фильтровальную бумагу, должна быть очищена от органических и зольных примесей. Очистку целлюлозы можно проводить тем же способом, что и очистку крахмала. Целлюлозная масса может быть приготовлена из фильтровальной бумаги марки «беззольный фильтр».

Для распределительной хроматографии пригодна также гигроскопическая вата, очищенная от примесей промыванием водой и органическими растворителями⁵³.

В последнее время в литературе появились указания на использование в качестве носителей кизельгура, кремнезема⁵⁴, различных синтетических полимеров⁵⁵⁻⁵⁷.

Последние особенно перспективны для разделения водонерастворимых веществ методом «обращенных фаз». Для этой цели применяют раздробленную резину, играющую роль гидрофобного носителя⁵⁸.

Бумага используется в качестве носителя в распределительной хроматографии, так как удерживает на своей поверхности большое количество воды (в атмосфере, насыщенной водяными парами, бумага поглощает 22% воды от своей массы). Наряду с водой бумага может сорбировать формамид, этиленгликоль, метиловый спирт, этиловый спирт. В настоящее время для распределительной хроматографии применяют специальную бумагу для хроматографии, сырьем для которой является высокосортный хлопок. Бумага, используемая в распределительной хроматографии, должна удовлетворять следующим требованиям:

1) быть химически чистой. С этой целью бумагу предварительно обрабатывают различными реагентами (трилоном Б, о-оксихинолином, аминокусусной кислотой), которые образуют растворимые комплексные соединения с неорганическими примесями бумаги. Эти соединения вымываются при последующем промывании бумаги водой;

2) быть по возможности химически и адсорбционно инертной по отношению к хроматографируемому раствору и подвижному растворителю;

3) быть однородной по плотности;

4) давать четкое разделение стандартного набора аминокислот;

5) обеспечивать определенную скорость движения растворителя при нисходящей хроматограмме.

При этом следует иметь в виду, что ориентация волокон целлюлозы в бумаге влияет на скорость продвижения по ней растворителя.

Для применения бумаги в хроматографии имеют значение структура волокон целлюлозы, их набухаемость и расплываемость капель на бумаге^{59, 60}.

При изучении различных сортов бумаги для выяснения ее пригодности в хроматографии показано, что приведенная выше характеристика не определяет разделяющей способности каждого сорта бумаги, и поэтому невозможно на основании таких данных, как плотность, однородность, скорость передвижения растворителя, предсказать, какой сорт бумаги наиболее пригоден для разделения тех или других соединений. Поэтому в каждом конкретном случае, прежде чем предпринимать обширные хроматографические исследования, необходимо испытать несколько образцов бумаги, с тем чтобы выбрать наиболее подходящий.

В Советском Союзе выпускается несколько сортов хроматографической бумаги—№ 1, 2, 3, 4.

Различные номера бумаги имеют различную плотность, а следовательно, и скорость движения растворителя в них будет неодинаковой.

С увеличением номера плотность бумаги возрастает. Бумага № 1 и № 2 называется «быстрой», бумага № 3 и № 4—«медленной». Для отечественной хроматографической бумаги существуют следующие торговые характеристики:

1) по массе 1 м² бумаги, г;

2) по толщине листа, мм;

3) по высоте подъема воды за единицу времени;

4) по высоте подъема смеси *n*-бутанола, уксусной кислоты, воды (4 : 1 : 5, по объему) в единицу времени.

При хроматографировании сложной смеси веществ необходимо учитывать направление волокон бумаги. Более четкие хроматограммы получаются в том случае, когда направление движения растворителя совпадает с направлением волокон. Часто необходима также предварительная обработка бумаги различными растворителями, цель которой удаление нежелательных примесей. В каждом конкретном случае, в зависимости от характера хроматографируемой смеси, рекомендуется различный состав промывных смесей, о чем особо будет сказано при описании практических работ.

Гидрофобную бумагу используют для хроматографического разделения веществ методом «обращенных фаз». Существуют следующие способы гидрофобизации бумаги:

импрегнирование (пропитка) бумаги различными гидрофобными веществами;

химическая обработка бумаги (ацелирование).

Импрегнирование бумаги можно проводить 1%-ным раствором парафина в петролейном эфире, 0,5%-ным раствором каучука в бензоле, 1—2%-ным раствором очищенного растительного масла (хлопкового, оливкового, подсолнечного) в диэтиловом эфире. Для этого полосу бумаги для хроматографирования погружают в один из указанных растворов и высушивают для удаления избытка растворителя. Гидрофобность бумаги проверяют, определяя смачиваемость ее водой (капля воды с хорошо импрегнированной бумаги стекает, не смачивая ее). Хранят такую бумагу в герметичных сосудах в атмосфере, насыщенной парами неподвижного растворителя, который используется в последующей работе.

Ацелирование бумаги. Ацелирующую смесь готовят из уксусного ангидрида (90 мл), петролейного эфира (10 мл), концентрированной серной кислоты (8—10 капель).

Бумажную полосу размером, соответствующим величине камеры и цели эксперимента, помещают в ацелирующую смесь на 45 мин. Для ацелирования полосы бумаги для хроматографии № 2 площадью 180—200 см² берут 500 мл ацелирующей смеси. (При каждом повторном использовании ацелирующей смеси время ее контакта с бумагой следует увеличивать на 5 мин по сравнению с предыдущим.)

После ацетилирования бумагу тщательно промывают под струей водопроводной воды в течение 10—15 мин, а затем трижды в дистиллированной воде, каждый раз оставляя бумагу в воде 10—15 мин, и высушивают.

В заключение проверяют гидрофобность бумаги. Если она не гидрофобна (слабая ацетилирующая смесь), то повторяют ацетилирование и все последующие операции.

РАСТВОРИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разрешающая способность распределительной хроматографии зависит в конечном счете от различий в коэффициентах распределения исследуемых веществ между подвижной и неподвижной фазами (см. стр. 111), поэтому выбор подходящих растворителей для хроматографирования имеет первостепенное значение.

При выборе растворителя следует руководствоваться следующими правилами.

1. Необходимо выбирать такой подвижный растворитель, в котором компоненты, подвергающиеся разделению, имеют малую, но определенную растворимость. Если вещества имеют большую растворимость в данном подвижном растворителе, они будут двигаться вместе с фронтом растворителя. Если же вещества очень мало растворимы в подвижном растворителе, они будут оставаться в месте нанесения раствора. Для успешного разделения веществ константа распределения их должна быть больше 1, т. е. растворимость в неподвижном растворителе должна быть больше, чем в подвижном. Кроме того, необходимо, чтобы растворимость компонентов хроматографируемой смеси была различной в применяемых растворителях. В противном случае разделения веществ не произойдет.

В качестве подвижных растворителей для водорастворимых веществ используются органические растворители или их смеси, насыщенные водой, тогда как для веществ, растворимых в органических растворителях, но нерастворимых в воде, обычно используются насыщенные водные растворы органических растворителей. Неподвижным растворителем в первом случае является вода, во втором случае—различные органические неполярные вещества (метод «обращенных фаз»).

2. Состав растворителя должен быть постоянным во время прохождения растворителя через бумагу.

3. Желательно использовать в качестве растворителей легко удаляемые с бумаги, безвредные и недефицитные вещества.

В распределительной хроматографии сравнительно редко применяют индивидуальные растворители. Обычно употребляют смеси веществ.

При приготовлении подвижного растворителя для водорастворимых веществ чаще всего используют различные спирты (обычно низшие до C₆), галлоидзамещенные предельных углеводов, органические кислоты, амины, кетоны, алифатические, гомоциклические и гетероциклические соединения обычно в смеси с водным раствором кислот или оснований. Во всех случаях состав растворителя выбирают в зависимости от природы хроматографируемых веществ.

Не претендуя на полноту, можно указать наиболее широко используемые составы растворителей для разделения некоторых классов веществ и объяснить там, где это возможно, целесообразность выбора того или иного состава растворителя.

Разделение α -аминокислот. В последние годы для разделения α -аминокислот посредством хроматографии на бумаге широко используют в качестве подвижных растворителей высшие спирты—бутиловый (первичный, вторичный, третичный), амиловый (первичный, третичный) и их смеси с низшими спиртами—метиловым, этиловым, пропиловым. Применение спиртов и их смесей оказалось особенно благоприятным по следующим обстоятельствам. Величина R_f для аминокислот в высших спиртах может быть легко повышена путем увеличения содержания в этих растворителях воды, добавлением к ним низших спиртов, муравьиной и уксусной кислот и оснований—пиридина и других. Добавление кислот или оснований не только увеличивает гидрофильность растворителя, но и изменяет степень диссоциации аминокислот и влияет на заряд полярных функциональных групп, что в свою очередь приводит к заметному изменению R_f аминокислот.

Легкость удаления спиртовых растворителей из бумаги после получения хроматограммы посредством простого испарения на воздухе является также очень важным положительным обстоятельством, способствующим их широкому использованию.

Для разделения смесей аминокислот в настоящее время применяют следующие спиртовые растворители:

1. Смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5). После тщательного перемешивания смесь расслаивается на два слоя. Верхний слой используют в качестве подвижного растворителя, нижний—для насыщения атмосферы камеры. Эту смесь широко используют не только для разделения аминокислот, но и для разделения других веществ самой разнообразной природы⁶¹.

2. Смесь *n*-бутилового спирта, 20%-ного раствора муравьиной кислоты и воды в отношении 5 : 1 : 1 (по объему). При использовании этих растворителей отмечается особая четкость и округлость пятен, которые приписываются действию муравьиной кислоты⁶².

3. Смесь *n*-бутилового спирта, *n*-пропилового спирта и воды в отношении 12 : 5 : 3 (по объему)⁶³. Рекомендуются для разделе-

ния сложной смеси аминокислот на одномерной хроматограмме при протекании растворителя в течение 48—72 ч.

4. *n*-Бутиловый или *n*-амиловый спирт, к которому прибавлено 10% пиридина, используется для разделения α -аминокислот⁶³.

5. Водонасыщенный раствор фенола. Смесь готовят растворением 100 мл дистиллированной воды в 400 мл фенола при легком нагревании. При охлаждении смесь расслаивается. Перед использованием раствор сильно встряхивают, берут необходимое для разделения количество растворителя и осторожно нагревают для превращения эмульсии в раствор. Для многих аминокислот R_f в феноле сильно изменяется в зависимости от pH среды⁶⁴. Для предотвращения этого явления используют фенол⁶⁵, растворенный в буферном растворе с соответствующим значением pH.

6. Водонасыщенный *m*-крезол готовят так же, как и водонасыщенный фенол^{6, 66}.

Помимо названных смесей, для разделения аминокислот рекомендуются: лутидин в смеси с различными спиртами^{67, 68}, водонасыщенный коллидин⁶⁹, 60%-ный водный раствор пиколина⁷⁰, смесь пиридина со спиртами⁷¹.

Различные авторы рекомендуют для специальных целей использовать в качестве растворителей метиловый, этиловый, изопропиловый, вторичный и третичный бутиловый, амиловый и другие спирты, смешанные с различными количествами воды, разбавленных кислот или аммиака^{48, 52, 72-79}.

Величина R_f аминокислот в значительной степени зависит от природы и числа полярных групп в их молекулах, вследствие чего, изменяя степень диссоциации этих групп и используя свойства аминокислот как амфолитов, можно значительно изменить величину R_f . Для этого пропитывают бумагу до нанесения исследуемых веществ буферным раствором, имеющим такое значение pH, которое обеспечит желаемую «перестройку» в молекулах аминокислот. При этом можно добиться значительных успехов в разделении исследуемой смеси. Насыщение подвижного растворителя буфером изменяет и его свойства, чаще всего в сторону увеличения его гидрофильности, что почти всегда приводит⁸⁰ к увеличению R_f .

Разделение углеводов. Для разделения углеводов используют в основном те же растворители, что и для разделения аминокислот. Среди этих растворителей следует отметить: смесь фенол—вода, коллидин, смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды в тех же соотношениях, что и для разделения аминокислот; этилацетат, пиридин, вода в соотношении 2 : 1 : 2 (по объему) и этилацетат, уксусная кислота, вода в соотношении 3 : 1 : 3 (по объему).

Разделение алифатических кислот. Для разделения алифатических кислот используют довольно большое число различных растворителей.

1. Водонасыщенный *n*-бутиловый спирт, к которому прибавляют уксусную кислоту до 1—2 М концентрации. Уксусную кислоту добавляют к растворителю для подавления ионизации кислот, которые иначе образуют «хвосты» и «тени». Этот растворитель применяют для разделения яблочной, винной, лимонной и янтарной кислот.

2. *n*-Бутиловый спирт, насыщенный равным объемом 1,5 н. водного раствора аммиака. Этот растворитель лучше разделяет жирные кислоты (C_2 — C_7), нежели их натриевые соли^{81, 82}.

3. Этиловый спирт, к которому добавлен 1% концентрированного раствора аммиака, разделяет первые восемь гомологов жирных кислот⁸³.

4. Четыреххлористый углерод, уксусная кислота, вода в соотношении 5 : 1 : 1 (по объему).

5. Различные органические растворители: фенол—1%-ный водный раствор муравьиной кислоты в соотношении 30 г фенола и 10 мл раствора кислоты⁸⁴;

изопропиловый спирт, *трет*-бутиловый спирт, вода в соотношении 1 : 1 : 1 (по объему) и другие растворители с добавлением органических спиртов для разделения органических кислот.

Для уменьшения потерь вследствие летучести жирные кислоты разделяют в виде их натриевых⁸¹ или аммонийных солей⁸².

Для разделения высших жирных кислот и липоидов в качестве подвижного растворителя используют гидрофильные вещества, такие, как уксусная и муравьиная кислоты, и другие, насыщенные соответствующим неподвижным растворителем⁸⁹.

Разделение анилиновых водорастворимых красителей. Для разделения этих красителей используют обычно 0,5—1 н. водные растворы кислот и щелочей. Для разделения кислотных анилиновых красителей применяют 1 н. раствор едкого натра, для разделения основных анилиновых красителей—1 н. раствор соляной кислоты.

Наряду с этим используют уже описанные системы растворителей, в частности смесь⁸² *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды в соотношении 4 : 1 : 5 (по объему).

Разделение неорганических веществ. Для разделения неорганических веществ используют следующие растворители:

1) *n*-Бутиловый спирт, насыщенный 1 н. раствором соляной кислоты^{18, 85, 86}.

2) *n*-Бутиловый спирт, насыщенный 3 н. раствором соляной кислоты⁸⁷.

Эти растворители хорошо разделяют смеси, содержащие ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

3) Ацетон, соляная кислота (пл. 1,19 г/см³), вода в соотношении 87 : 8 : 5 (по объему)⁸⁸.

Этот растворитель разделяет смеси, содержащие ионы Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

4) Метилэтилкетон, соляная кислота (концентрированная) в соотношении 92 : 8 (по объему). Смесь применяют⁸⁷ для разделения ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

5) Метилэтилкетон—30%-ный раствор соляной кислоты. Смесь готовят в соотношении 1 : 1 (по объему). Этот растворитель применяют для разделения платиновых металлов.

6) *n*-Бутиловый спирт—фенилуксусная кислота—азотная кислота. Растворяют 5 г фенилуксусной кислоты в 50 мл *n*-бутилового спирта и раствор встряхивают с 50 мл 0,1 н. раствора HNO_3 . Смесь расслаивается на два слоя. Верхний слой смеси применяют для разделения многих катионов⁸⁸;

7) Ацетилацетон—соляная кислота—ацетон. Смешивают концентрированную соляную кислоту, ацетон, ацетилацетон, насыщенный водой, в соотношении 1 : 50 : 50 (по объему). Этот растворитель разделяет ионы мышьяка, сурьмы и олова⁸⁷.

8) *n*-Бутиловый спирт—раствор аммиака. *n*-Бутиловый спирт насыщают 1,5 н. раствором аммиака. Используют верхний слой расслоившейся смеси⁸⁸.

9) Бутиловый спирт—пиридин—1,5 н. раствор аммиака смешивают в соотношении 2 : 1 : 2 (по объему). Используют для разделения анионов⁸⁹.

В настоящем руководстве приведены растворители только для тех классов веществ, методика разделения которых рассматривается в нем. Для разделения других классов веществ применяются соответствующие растворители^{10, 90, 91}.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Качественный анализ смеси веществ методом бумажной распределительной хроматографии может быть осуществлен различными методами.

Применение специфических цветных реакций

После просушивания первичную хроматограмму опрыскивают раствором реактива, образующего характерные цветные продукты реакции с компонентами анализируемой смеси при дневном свете или различную флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

Особенно часто такой метод качественного анализа используют для обнаружения ионов неорганических веществ, поскольку многие из них с одним и тем же реактивом дают различное окрашивание. Так, например, при разделении и анализе смеси, содержащей ионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , можно использовать реакцию с сульфидом аммония, образующим с Hg^{2+} -ионами черное, с Cu^{2+} -ионами коричневое, с Cd^{2+} -ионами желтое окрашивание⁹⁰.

При использовании в качестве проявителя $1 \cdot 10^{-3}$ %-ного раствора дитизона в хлороформе образуются следующие окрашенные зоны: в присутствии Hg^{2+} -ионов—розовая, Cd^{2+} -ионов—пурпурная, Cu^{2+} -ионов—пурпурно-коричневая, Pb^{2+} -ионов—слабокрасная, ионов мышьяка—желтая, ионов олова—пурпурная, ионов сурьмы—красная. Другими общими реактивами являются *o*-оксихинолин, ализарин, иодид калия⁸⁷.

Для открытия отдельных аминокислот на бумаге используют их специфические цветные реакции, позволяющие отличить одну аминокислоту от другой. Например, реакцией диазотирования можно открывать гистидин, тирозин, реакцией Сакагучи—аргинин, реакцией⁹² с *n*-диметиламинобензальдегидом—триптофан, с *o*-фталевым альдегидом⁹³—глицин, пролин с изатинном. Обработкой хроматограмм 0,1 %-ным раствором перманганата калия в 2 %-ном растворе карбоната натрия обнаруживают⁹² метионин, триптофан, тирозин и гистидин.

Органические кислоты, проявленные свежеприготовленной смесью 0,1 н. растворов нитрата серебра и аммиака в равных объемах, дают через 4 ч специфическую окраску при дневном свете или различную флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

Для открытия на хроматограммах веществ, поглощающих ультрафиолетовые лучи или флуоресцирующих в них, чрезвычайно удобен ультрахемископ Е. М. Брумберга⁹⁴, снабженный ртутной лампой и светофильтром, пропускающим ультрафиолетовые лучи с длинами волн от 410 до 240 мкм (рис. 30).

При использовании радиоактивных изотопов анализ бумажных распределительных хроматограмм проводят путем измерения радиоактивности по всей площади бумаги⁹⁵ с помощью счетчика Гейгера—Мюллера.

Метод качественного анализа с применением специфических реактивов очень прост по выполнению, но имеет ограниченную область применения из-за отсутствия соответствующих реактивов на многие органические и неорганические вещества.

Способ «свидетелей»

Применение способа «свидетелей» для качественного анализа смеси основано на том, что коэффициент R_f того или другого вещества практически не зависит от присутствия посторонних при-

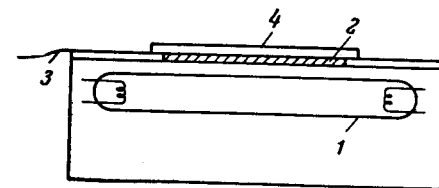


Рис. 30. Схема ультрахемископа Брумберга для анализа хроматограмм: 1—ртутная лампа низкого давления; 2—светофильтр; 3—исследуемая бумажная хроматограмма; 4—люминесцирующий экран

месей. Идентификацию веществ способом «свидетелей» проводят следующим образом. На одну и ту же полоску фильтровальной бумаги на определенном расстоянии друг от друга (не менее 2 см) наносят каплю анализируемого раствора и отдельно капли растворов веществ, присутствие которых в исследуемой смеси предполагают. Растворы наносят на бумагу в один ряд. После окончания хроматографирования, высушивания хроматограммы и проявления зон проводят визуальное сопоставление положения пятен известных веществ с положением пятен в анализируемой смеси, на основании чего делают заключение о присутствии или отсутствии того или иного вещества в исследуемом растворе. Недостаток метода состоит в том, что он громоздок из-за необходимости каждый раз наносить на фильтровальную бумагу растворы-свидетели и, кроме того, необходимо иметь набор всех химически чистых индивидуальных веществ, которые могут присутствовать в анализируемой смеси. Так, например, при проведении анализа гидролизата белка необходимо иметь набор всех тех аминокислот, которые могут входить в состав данного белка.

Способ измерения коэффициента R_f

Идентификация веществ этим способом состоит в том, что при определенных условиях измеряют значение R_f для веществ, наличие которых в исследуемой смеси возможно. Соблюдая те же условия, что и при определении R_f индивидуальных веществ (размер и форма камеры, сорт бумаги и ее предварительная обработка, состав растворителя, насыщенность атмосферы камеры, температура и продолжительность эксперимента), проводят хроматографирование смеси. После проявления хроматограммы определяют R_f веществ, имеющихся в смеси, и путем сопоставления с R_f индивидуальных соединений делают заключение о составе смеси.

Этот метод также имеет ряд недостатков.

Величина R_f зависит от ряда факторов: размера и формы камеры, способа получения хроматограммы, длины пути, пройденного растворителем, и т. д., вследствие чего отклонение одного из этих факторов может привести к значительному изменению R_f , что в свою очередь приведет к ошибкам анализа; кроме того, так же как и в методе «свидетелей», необходимы наборы индивидуальных веществ.

Преимуществом метода является возможность, при соблюдении всех необходимых условий, одновременно на одной полосе фильтровальной бумаги хроматографировать несколько различных смесей. Кроме этого, методика такого анализа хроматограмм значительно проще методики анализа способом «свидетелей»; так как нет необходимости каждый раз наносить на фильтровальную бумагу растворы «свидетелей».

Этот метод используют при проведении серийных анализов.

Число методов, позволяющих с различной степенью точности провести *количественный хроматографический анализ* смеси веществ на бумаге, довольно велико. Имеющиеся методы могут быть разделены на две большие группы:

1) методы, не требующие вымывания (элюации) веществ из бумаги для их количественного определения;

2) методы, требующие для проведения количественного анализа вымывания веществ из бумаги.

К первой группе относятся в основном полуколичественные методы. Методы второй группы значительно точнее, но более трудоемки.

Метод визуального сравнения

Тщательное исследование бумажных хроматограмм показывает, что как интенсивность окраски, так и размер пятна зависят от количества хроматографируемого вещества. Следовательно, определение количества вещества можно проводить сравнением нанесенных и проявленных на одной и той же хроматограмме растворов с неизвестными и известными концентрациями. Если пятно раствора с неизвестной концентрацией, размерами и интенсивностью окраски соответствует пятну раствора с известной концентрацией, то концентрации сравниваемых растворов должны быть близкими.

Дальнейшим видоизменением этого метода является метод предельного разбавления, сущность которого состоит в следующем.

Предварительно находят минимальную концентрацию вещества, ниже которой определяемое соединение не может быть обнаружено на проявленной хроматограмме (предельная концентрация— a). Далее раствор неизвестной концентрации разбавляют до тех пор, пока при следующем разбавлении определяемое вещество уже не обнаруживается на проявленной хроматограмме (предельное разбавление n —величина, показывающая, во сколько раз разбавлен исходный раствор). Зная предельную концентрацию определяемого вещества и предельное разбавление раствора, можно рассчитать концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$C = an$$

где C —концентрация вещества;

a —предельная концентрация определяемого вещества;

n —предельное разбавление раствора.

Последний метод уступает по точности описанному выше методу, поскольку определение окраски и размеров пятна при

минимальной концентрации вещества приводит к очень большой ошибке.

Во всех визуальных методах совершенно необходимым условием является равенство объемов стандартных и анализируемых растворов. На практике обычно применяют объемы от 0,001 до 0,010 мл.

Визуальные методы связаны со значительными субъективными ошибками, поэтому для получения удовлетворительных результатов необходимо многократно повторять анализы при различных разбавлениях.

Однако их часто используют на практике для проведения ориентировочных, полуколичественных анализов.

В зависимости от условий и чувствительности реакции точность метода колеблется⁹⁶⁻⁹⁸ в пределах от ± 15 до $\pm 50\%$.

Метод измерения площади пятна

Более точным является метод, основанный на измерении длины или, чаще, площади пятна.

Р. Фишер и др.^{99, 100} нашли, что если на бумагу наносить постоянные объемы растворов, то площади получающихся на хроматограмме пятен пропорциональны логарифму концентрации веществ в каждом пятне:

$$S = a \ln C + b$$

где C —концентрация;
 a и b —эмпирические константы.

Для анализа на бумагу наносят с интервалами более 2 см растворы, содержащие определенные концентрации веществ, которые легко разделяются на одномерной хроматограмме и легко обнаруживаются специфическими реакциями. После проявления хроматограммы контуры пятен осторожно очерчивают карандашом и определяют их площадь планиметром или пятна вырезают и взвешивают.

На основании полученных данных строят калибровочные кривые, где по оси абсцисс отложены натуральные логарифмы концентраций, а по оси ординат—площадь, длина или масса пятен. Для достижения достаточной точности необходимо провести 6—10 анализов как стандартных, так и анализируемых растворов.

Точность метода зависит от правильности найденных границ пятен и величин выбранных концентраций, при которых наблюдается линейная зависимость между площадью пятна и $\ln C$.

Если пятна резко очерчены, точность метода составляет ± 5 —10%. Если пятна перекрываются или по какой-либо причине границы их искажены, то данный метод не может быть использован для определения концентрации. Часто, в случае расплывчатого контура пятна, более четкий контур можно получить путем фотографирования хроматограммы.

К недостаткам метода следует отнести зависимость площади пятна не только от концентрации вещества, но и от размера капли, сорта бумаги, влажности растворителя, температуры опыта и т. д. Изменение этих условий может привести к значительным ошибкам в определении.

Метод измерения интенсивности окраски пятна

Метод измерения интенсивности окраски является значительно более точным, нежели все предыдущие способы. Сущность метода состоит в том, что между концентрацией вещества в растворе и интенсивностью окраски пятна в проявленной хроматограмме имеется пропорциональная зависимость, которая может быть использована в количественном анализе. Измерение интенсивности окраски проводят путем прямого фотометрирования интенсивности окраски всего пятна или только его максимально окрашенного участка с помощью специально приспособленного к измерению плотности окраски денситометра. Этот метод впервые был использован в работах Блока и Булла^{101, 102}.

Денситометры дают возможность проводить графическое построение кривой распределения вещества на хроматограмме в соответствии с интенсивностью окраски отдельных ее участков. Денситометр работает по принципу фотометрирования проходящего через хроматограмму светового потока. При передвижении проявленной и окрашенной хроматограммы перед узким пучком света, который, пройдя через хроматограмму, падает на фотоспротивление. В зависимости от плотности окрашенных участков хроматограммы на фотоспротивление попадает различное количество света, что вызывает нарушение равновесия в измерительной схеме. Преобразованный и усиленный фототок приводит в действие двигатель, связанный с пишущим устройством. Измерительная схема выполнена так, что движок реохорда перемещается пропорционально плотности окраски пятен на хроматограмме. Содержание вещества в расшифрованной хроматограмме пропорционально площади, ограниченной соответствующим пиком записанной кривой и перпендикулярами, опущенными из концов пика на нулевую линию. Площадь пиков измеряют планиметром.

Запись светопропускания хроматограммы, содержащей различное количество глютаминовой кислоты⁹⁹, показана на рис. 31. Калибровочная кривая, зависимости площади пиков, полученных на диаграммной ленте, от концентрации указанной кислоты, приведена на рис. 32. Для каждой аминокислоты строят отдельную калибровочную кривую в координатах площадь—концентрация.

Рокланд¹⁰³ для измерения интенсивности окраски применил фотоэлектрические колориметры. Однако этот метод можно

применять лишь тогда, когда пятна не перекрываются и имеют круглую или эллиптическую форму. Небольшое искривление формы пятна приводит к значительным ошибкам.

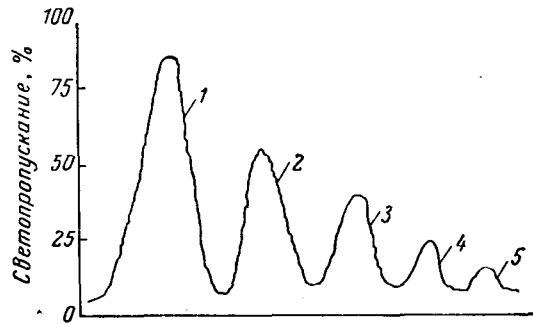


Рис. 31. Кривая светопропускания хроматограммы, содержащей различное количество глутаминовой кислоты (записанная на денситометре): 1—8 ммоль/л; 2—4 ммоль/л; 3—2 ммоль/л; 4—1 ммоль/л; 5—0,5 ммоль/л.

Исследование характера кривых, построенных в координатах плотность окраски—концентрация определяемого вещества в стандартных растворах, показало, что концентрацию определя-

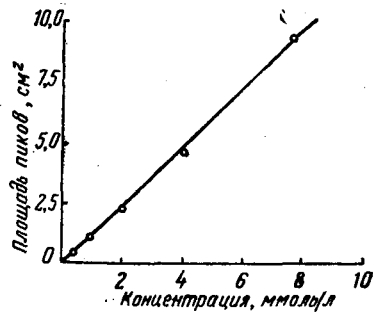


Рис. 32. Кривая зависимости площадей пиков от концентрации глутаминовой кислоты (по данным, полученным на денситометре).

мого вещества в пробе можно определить по заранее подготовленным калибровочным кривым (рис. 33). Этот количественный метод особенно часто применяют для расшифровки двумерных хроматограмм, для которых другие более удобные механические методы не разработаны¹⁰⁴.

Метод вымывания является наиболее широко применяемым и, по-видимому, наиболее точным количественным методом. Сущность метода состоит в том, что хроматограмму разрезают на части так, чтобы в каждой находился один из компонентов хроматографируемой смеси. Затем вещества экстрагируют из бумаги, элюаты собираются количественно и в них определяют компоненты смеси одним из подходящих методов: колориметрическим, полярографическим, радиометрическим¹⁰⁵.

Место положения различных компонентов смеси на хроматограмме определяют следующими способами.

Облучением хроматограмм ультрафиолетовыми лучами. При этом часто выявляются контуры пятен веществ, которые обводят карандашом; затем пятна вырезают, экстрагируют и вещество определяют количественно. Однако не все вещества флуоресцируют в ультрафиолетовом свете¹⁰⁶.

Нанесением на бумагу на определенном расстоянии от капли анализируемого раствора еще одной капли этого же раствора. После развития хроматограммы бумагу с одной каплей раствора отрезают и проявляют на ней хроматограмму. Путем сопоставления положения пятен, образовавшихся на проявленной хроматограмме, с непроявленной хроматограммой на последней намечают положение компонентов хроматографируемой смеси¹⁰⁷⁻¹⁰⁸.

Для количественной хроматографии методом элюации необходимо, во-первых, полное отделение одного вещества от всех других и, во-вторых, точный микрометод для определения элюированного вещества.

Недостатком метода является большая трудоемкость опытов и необходимость полного удаления примесей. Последнее обстоятельство представляет особые трудности в случае нингидринового метода определения аминокислот, когда в растворе имеются примеси аммиака. Однако этих трудностей значительно меньше при определении других органических и неорганических веществ.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Разделение жирных кислот (C₁—C₄)

Вкус и аромат многих пищевых продуктов в значительной степени определяются содержащимися в них летучими жирными кислотами. Разработка количественных методов определения летучих жирных кислот затруднена тем, что в ряде пищевых продуктов они содержатся в малых количествах. В связи с этим особое значение приобретает применение хроматографического метода разделения, отличающегося большой эффективностью.

Разделение летучих жирных кислот проводится на колонке из силикагеля методом распределительной хроматографии. неподвижным растворителем является вода, подвижным растворителем—смесь бутилового спирта с хлороформом. Силикагель должен соответствовать строго определенным требованиям, т. е. представлять собою порошок без примесей и посторонней окраски и обладать определенной сорбционной емкостью. При очень большой сорбционной емкости вымывание кислот подвижным растворителем не будет происходить; при слишком малой—передвижение кислот будет очень быстрым и разделения не произойдет. При удовлетворительном качестве силикагеля получение хроматограммы занимает в среднем 2,5—3 ч при скорости истечения растворителя из колонки 30 капель в 1 мин на 1 см² поверхности колонки. Начало и конец вымывания органической кислоты определяют по изменению цвета индикатора тимолового синего.

Приготовление силикагеля^{52, 109, 110}. Для приготовления силикагеля используют жидкое техническое стекло, очищенное от всякого рода механических примесей фильтрованием через двойной бумажный фильтр. Перед фильтрованием жидкое стекло растворяют в теплой дистиллированной воде (1 : 3). Полученный раствор жидкого стекла тщательно перемешивают стеклянной палочкой и подкисляют 10 н. раствором соляной кислоты до появления светло-розовой окраски в присутствии тимолового синего. Перемешивание необходимо для предотвращения образования комков. Подкисленный раствор оставляют на ночь. На следующий день осадок силикагеля отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отмывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и гель снова заливают 5 н. раствором соляной кислоты на 24 ч. Вновь отфильтровывают и промывают дистиллированной водой (до отсутствия кислой реакции на конго), а затем этанолом и сухим эфиром. Далее силикагель высушивают в токе теплого воздуха и оставляют на две недели. За это время гель созревает и стабилизируется. Затем его еще раз суспендируют в 10 н. растворе соляной кислоты, оставляют на ночь, отфильтровывают и отмывают так же, как перед сушкой. Жидкость сливают при помощи сифона, гель отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до полного исчезновения кислой реакции на конго. Промытый гель высушивают в сушильном шкафу при 110—115 °С, осторожно растирают в ступке и просеивают через сито (диаметр частиц 0,10—0,25 мм).

Приготовление раствора летучих жирных кислот. Смесь чистых летучих кислот—муравьиной, уксусной и масляной—по 2 мл 0,1 н. раствора каждой нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину и досуха упаривают на водяной бане. Остаток обрабатывают 1—2 каплями 50%-ного раствора серной кислоты для разрушения натриевых солей летучих кислот. Свободные органические кислоты после добавления к ним прокаленного

сульфата натрия (0,1—0,2 г) экстрагируют пять раз 1%-ным раствором бутилового спирта в хлороформе, так чтобы общее количество раствора составляло 6 мл. Бутанол-хлороформную вытяжку пипеткой переносят на колонку из силикагеля, приготовленную непосредственно перед проведением опыта.

Приготовление колонки из силикагеля. Растирают в ступке 2 г силикагеля с 0,5 мл водного раствора бромкрезолового зеленого (0,25 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды с добавлением 1,5 мл 0,1 н. раствора NaOH) до получения однородной слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1 каплю 20%-ного раствора аммиака, при этом окраска силикагеля меняется от желтой до темно-голубой. Если при добавлении индикатора силикагель сразу становится темно-голубым, то прибавлять раствор аммиака не следует. Далее к силикагелю добавляют 10—15 мл 1%-ного раствора бутанола в хлороформе (свежеперегнанные), при этом гель приобретает сине-голубую окраску. Полученную кашицу переносят в хроматографическую колонку. После удаления избытка растворителя из колонки последнюю осторожно вытирают от подтеков растворителя. Так как в заполненную колонку не должен попадать воздух, над поверхностью силикагеля оставляют слой жидкости (~0,5 см). На приготовленную колонку наносят вытяжку органических кислот.

Разделение органических кислот. После нанесения смеси органических кислот на колонку кран открывают так, чтобы скорость истечения фильтрата из колонки составляла 30 капель в 1 мин. При малой скорости фильтрования раствора рекомендуется увеличить давление при помощи резиновой груши. Затем колонку промывают 5%-ным раствором бутанола в хлороформе. Время проведения анализа 2—2,5 ч. Проявленная хроматограмма имеет следующие зоны: сверху белая с желтоватым оттенком—зона муравьиной кислоты, затем оранжевая—уксусной кислоты и, наконец, внизу желтая—зона масляной кислоты.

Определение свойств бумаги, применяемой для распределительной хроматографии

Для характеристики бумаги, используемой для хроматографического разделения, введены следующие величины: масса 1 м² в граммах, толщина в миллиметрах, скорость движения различных растворителей в единицу времени (см. стр. 125).

Определение массы бумаги. Из образцов бумаги, используемых для хроматографии, вырезают квадраты размером 10 × 10 см и взвешивают их на техно-химических весах. Рассчитывают массу 1 м² (в граммах) каждого образца бумаги.

Определение толщины бумаги. При помощи микрометра определяют толщину различных образцов бумаги, для чего измеряют

толщину вырезанных ранее квадратов в нескольких местах. Определяют среднюю толщину каждого образца в миллиметрах. Изменение следует проводить осторожно, не сдавливая бумагу.

Определение скорости движения растворителей. Вырезают по две полоски каждого образца бумаги шириной 2,5—3 см, длиной 25—30 см (длина соответствует направлению бумажных волокон) и подвешивают к пробке цилиндра емкостью 250—300 мл (см. рис. 14), на дно которого наливают воду и смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5). Нижние концы полос бумаги должны касаться растворителя. Через 1,5—2 ч вынимают полосы из камеры и измеряют путь, пройденный растворителем. Определяют скорость подъема растворителя (см/ч).

Аналогично определяют скорость движения растворителей в направлении, поперечном расположению волокон бумаги. Эти измерения можно сделать и для нисходящего потока. Рассчитывают, на сколько процентов скорость движения растворителей вдоль волокон бумаги больше, чем в поперечном направлении.

Определение разделительной способности бумаги. Для определения разделительной способности различных сортов бумаги готовят раствор смеси стандартного набора аминокислот (см. стр. 146), в состав которого входят лизин, глютамин, аланин, пролин, тирозин, валин, фенилаланин, лейцин.

Вырезают бумажные полосы шириной 2,5—3 см и длиной 20 см от точки А (см. рис. 15, стр. 113). На узкую часть вырезанных образцов бумаги наносят каплю приготовленного раствора аминокислот и полосы бумаги для получения восходящей хроматограммы помещают в камеру (см. рис. 14, стр. 113), на дно которой предварительно наливают смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5). Дают растворителю подняться до верхних концов бумажных полос. По окончании развития хроматограммы бумажные полосы вынимают из камеры, сушат и проявляют, погружая в 0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Для развития окраски хроматограммы помещают в сушильный шкаф при 60 °С на 15—20 мин. Путем сравнения хроматограмм, полученных на различных образцах бумаги, и определения R_f для каждой аминокислоты решают вопрос о разделительной способности изученных образцов бумаги.

Определение коэффициента распределения некоторых аминокислот на различных образцах хроматографической бумаги

Для косвенного определения коэффициента распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями можно воспользоваться уравнением 19 (см. стр. 111)

$$K_p = \frac{A_n}{A_n} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \quad (19)$$

Отношение $\frac{A_n}{A_n}$ можно заменить отношением массы подвижной фазы Q_n к массе неподвижной фазы Q_n в данной полоске бумаги. Тогда

$$K = \frac{Q_n}{Q_n} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \quad (20)$$

Величину Q_n можно определить, зная массу бумажной полосы до хроматографирования P и процентное содержание в ней влаги a :

$$Q_n = \frac{Pa}{100} \quad (21)$$

Величину Q_n можно определить, зная массу бумажной полосы после прохождения подвижного растворителя (P_n):

$$Q_n = P_n - P \quad (22)$$

Величину R_f определяют графически (см. рис. 13, стр. 111).

Для определения коэффициента распределения можно использовать 0,01 эквимольный раствор смеси трех аминокислот: гистидина, валина, лейцина. Неподвижный растворитель—вода; подвижный растворитель—смесь *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5).

Образцы бумажных полос шириной 2,5—3 см и длиной 20 см (см. рис. 15, стр. 113) взвешивают с точностью до 0,001 г и наносят каплю раствора смеси аминокислот. После подсушивания капли бумажную полосу помещают в камеру для получения восходящей хроматограммы (см. рис. 14, стр. 113). Параллельно с развитием хроматограммы определяют влажность (в %) используемой в работе бумаги. После прохождения растворителя до конца бумажной полоски последнюю вынимают из камеры и быстро взвешивают в закрытом бюксе (с точностью до 0,001 г). Затем бумажную полосу сушат, проявляют раствором нингидрина (см. стр. 146) и определяют R_f каждой аминокислоты (порядок расположения аминокислот от точки нанесения: гистидин, валин, лейцин).

По полученным данным, используя приведенные выше уравнения, рассчитывают коэффициент распределения компонентов исследуемой смеси K_p .

Определение катионов неорганических веществ

Распределительная хроматография может быть широко использована в качественном анализе катионов.

Особенно перспективно применение хроматографических методов при быстрых ориентировочных определениях катионов в малых количествах исследуемых образцов и для разделения химически близких элементов¹⁸.

Бумага. Для качественного анализа неорганических веществ может быть использована бумага для хроматографии № 1, 2, 3 и различные сорта фильтровальной бумаги (№ 4, 5 и «синяя лента», см. стр. 124).

Перед хроматографированием любую бумагу обрабатывают следующим образом: погружают на 30 мин в 0,1 н. спиртовой раствор едкого натра. Затем бумагу отмывают от щелочи дистиллированной водой и помещают на 3—4 ч в 2%-ный раствор соляной кислоты, после чего полосы бумаги вынимают, промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Для извлечения оставшихся нежелательных примесей бумагу помещают в камеру для хроматографирования и однократно пропускают растворитель. Затем бумагу высушивают, после чего она годна к применению.

Растворители. Для хроматографирования неорганических веществ могут быть использованы растворители:

1. Ацетон, содержащий 5% воды и 8% соляной кислоты (пл. 1,19 г/мл) по объему.
2. *n*-Бутанол, насыщенный 1 н. раствором соляной кислоты.
3. *n*-Бутанол, содержащий 20% концентрированной соляной кислоты.

Проявители. Для идентификации неорганических веществ редко используют метод «свидетелей». Чаще применяют реактивы, дающие различное окрашивание с хроматографируемыми ионами. Кроме того, при анализе хроматограмм неорганических веществ предварительно рассчитывают R_f определяемых ионов и, сопоставляя их с R_f пятен на хроматограмме, делают заключение о присутствии тех или иных ионов в растворе (см. стр. 132).

В данной работе в качестве проявителей использованы растворы сульфида аммония, феррицианида калия, насыщенный спиртовой раствор рубановодородной кислоты, спиртовой раствор диметилглиоксима, насыщенный спиртовой раствор *o*-оксихинолина.

Получение¹⁸ восходящей и нисходящей хроматограмм Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} -ионов и вычисление их R_f . В середину полосы фильтровальной бумаги, на расстоянии 4—5 см от края, микропипеткой наносят каплю раствора хлоридов катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} (концентрация каждого катиона 10—50 мг/мл), этот край бумаги погружают в растворитель на глубину 2—2,5 см (см. стр. 113, рис. 14). Хроматограмму получают нисходящим и восходящим способом. Растворитель—*n*-бутанол, насыщенный 1 н. раствором соляной кислоты. Когда растворитель пройдет 20—25 см, бумагу вынимают, подсушивают при комнатной температуре и проявляют 10%-ным раствором сульфида аммония. В порядке возрастания R_f катионы располагаются в ряд: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

По данным нисходящей и восходящей хроматограмм рассчитывают R_f катионов и решают, какой из способов получения хроматограммы наилучший.

Разделение¹⁸ Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} -ионов. На полосу фильтровальной бумаги наносят каплю солянокислого раствора (0,005—0,01 мл), содержащего в 1 мл по 25—50 мг каждого катиона. Анализируемую смесь хроматографируют восходящим способом (см. стр. 112). Растворителем служит *n*-бутанол, содержащий 20% концентрированной соляной кислоты. Зоны катионов на хроматограмме обнаруживают после опрыскивания насыщенным спиртовым раствором *o*-оксихинолина и последующей экспозиции в парах аммиака. Хроматограмму (рис. 34) лучше наблюдать в ультрафиолетовом свете.

Разделение Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} -ионов методом круговой хроматографии. Для разделения берут раствор смеси хлоридов катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (20—30 мг/мл каждого катиона). Растворитель—ацетон, содержащий 20% соляной кислоты (пл. 1,19 г/см³). Форма применяемой бумаги для получения хроматограмм приведена на рис. 23 (см. стр. 116).

На хроматографическую бумагу на расстоянии 0,5 см от центра наносят по окружности 4—5 капель анализируемой смеси. К центру листа подводят растворитель. Развитие хроматограммы осуществляется до тех пор, пока растворитель не пройдет почти все расстояние, не доходя до края камеры на 0,5—0,7 см. Затем лист вынимают из камеры, высушивают и хроматограмму проявляют, погружая в раствор рубановодородной кислоты и выдерживая в парах аммиака. Проявление можно осуществить и другим способом: хроматограмму делят на ряд секторов и каждый сектор проявляют реактивом, характерным для того или иного катиона: сульфидом аммония, ферроцианидом калия, диметилглиоксимом с аммиаком, рубановодородной кислотой с аммиаком. Затем находят R_f для определяемых ионов.

Разделение Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} -ионов методом двумерной распределительной хроматографии. Для разделения берут раствор смеси хлоридов определяемых катионов (10—50 мг/мл каждого катиона).

На квадратный лист предварительно обработанной фильтровальной бумаги (см. стр. 124) размером 25×25 см в левый нижний угол на расстоянии 5 см от нижнего края бумаги наносят каплю анализируемого раствора. Образовавшееся пятно подсушивают, бумагу сшивают в виде цилиндра и помещают в камеру, на дно которой наливают ацетон, содержащий 5% воды и 8% соляной кислоты (пл. 1,19 г/мл). Можно поместить бумагу в камеру,

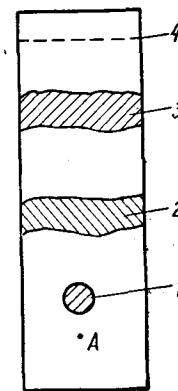


Рис. 34. Хроматограмма в ультрафиолетовом свете: 1—зона, содержащая Al^{3+} -ионы; 2—зона, содержащая Be^{2+} -ионы; 3—зона, содержащая Zn^{2+} -ионы; 4—фронт подвижного растворителя.

закрепив ее предварительно в спиральном держателе (см. рис. 17, стр. 113). Если есть камера (рис. 24, 25, стр. 117 и 118) для двумерной бумажной хроматографии, то хроматограмму помещают в эту камеру. Рекомендуется одновременно изготовить 2—3 хроматограммы.

После прохождения растворителя через весь лист (3—4 ч в зависимости от сорта бумаги) хроматограмму вынимают из камеры, высушивают и помещают в другую камеру, на дно которой налит бутанол, насыщенный 0,1 н. раствором соляной кислоты.

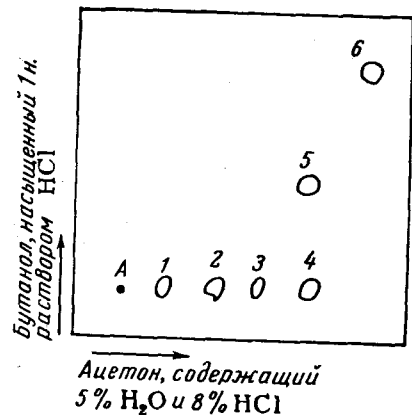


Рис. 35. Двумерная хроматограмма: 1—зона, содержащая Ni^{2+} -ионы; 2—зона, содержащая Co^{2+} -ионы; 3—зона, содержащая Cu^{2+} -ионы; 4—зона, содержащая Fe^{3+} -ионы; 5—зона, содержащая Cd^{2+} -ионы; 6—зона, содержащая Hg^{2+} -ионы.

цвета пятен хроматограммы с пятнами отдельных катионов при проявлении их *o*-оксихинолином и путем измерения R_f каждого компонента отдельно и в смеси.

РАЗДЕЛЕНИЕ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ

Применение распределительной хроматографии для изучения химии и обмена аминокислот и белков имеет наибольшее значение, так как с ее помощью удастся разрешить труднейшие задачи разделения, идентификации и выделения индивидуальных аминокислот и пептидов из их смесей. В литературе описано много работ по хроматографическому разделению и определению аминокислот.

Бумага и подготовка ее¹⁰⁵. Для разделения аминокислот используют хроматографическую бумагу марки «быстрая». Предварительно хроматографическую бумагу обрабатывают раствором

o-оксихинолина или раствором трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) для удаления следов катионов металлов.

Для этого листы бумаги, соответствующие по размеру хроматографической камере, на 1—2 мин опускают в 0,1%-ный раствор *o*-оксихинолина. Этот раствор готовят растворением 0,1% (по массе) *o*-оксихинолина в смеси, состоящей из 4 частей *n*-бутилового спирта, 1 части ледяной уксусной кислоты, 1 части воды (по объему), затем бумагу подсушивают, помещают в хроматографическую камеру, один конец закрепляют в кювете, где содержится (без *o*-оксихинолина) смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5), и растворитель пропускают по бумаге сверху вниз до полного удаления темноокрашенных соединений *o*-оксихинолина с катионами металлов, на что требуется 36—48 ч. Промытую бумагу сушат на воздухе в вытяжном шкафу.

Бумагу можно также промыть 1%-ным раствором трилона Б. Для этого бумагу смачивают раствором трилона Б, переносят в хроматографическую камеру или кювету с двойным дном (верхнее—перфорированное, на которое кладут бумагу) и отводной трубкой для отсасывания воды и воздуха водоструйным насосом и промывают в течение нескольких часов дистиллированной водой. Отмытую бумагу высушивают на воздухе в течение нескольких часов. Следы трилона Б и *o*-оксихинолина могут помешать количественному определению аминокислот, поэтому отмывание следует проводить особенно тщательно.

Перед анализом аминокислот, аминов и белков бумагу подвергают также следующей обработке: тщательно отмывают 0,3 н. раствором соляной кислоты, затем нейтрализуют кислоту 0,5 н. раствором NaOH, избыток щелочи отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции с фенолфталеином и в заключение обрабатывают 0,1%-ным фосфатным буферным раствором с рН 7,7—7,5 и высушивают.

Растворители и проявители. 1. Водонасыщенный 80%-ный раствор фенола готовят смешиванием 80 мл разогретого на водяной бане перегнанного фенола с 20 мл дистиллированной воды. Чтобы перегнанный фенол не окислялся при хранении и не темнел, перегонку ведут следующим образом. К 88 г расплавленного фенола добавляют 12 мл воды, 100 мг алюминиевых стружек и 50 мг $NaHCO_3$. Смесь помещают в колбу Вюрца и фенол перегоняют при атмосферном давлении. Собирают фракцию, кипящую при 185 °С.

2. Смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды в соотношении 4 : 1 : 5 встряхивают в течение 1—2 мин. После расщепления верхний слой используют как подвижный растворитель, нижний слой—для насыщения атмосферы камеры.

3. Смесь *n*-бутилового спирта, муравьиной кислоты и воды в соотношении 75 : 15 : 10 (по объему).

При хранении последних двух растворителей возможно образование соответственно бутилацетата и формилацетата, поэтому их не следует хранить более одной недели.

В качестве проявителя аминокислот применяют 0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне (200 мг перекристаллизованного нингидрина растворяют в 100 мл чистого ацетона). Хранят проявитель в темной склянке.

Чувствительность нингидриновой реакции для разных аминокислот различна и колеблется в пределах 0,1—25 мкг.

Для открытия аминокислот при их содержании ниже 1 мкг используют 0,4%-ный раствор нингидрина в смеси *n*-бутилового спирта и фенола 19 : 1 (по объему). Идентификацию аминокислот проводят путем подбора «свидетелей».

Приготовление раствора-свидетеля аминокислот. В качестве «свидетелей» применяют 0,01 М растворы различных чистых аминокислот. Количество аминокислот, необходимое для приготовления 10 мл 0,01 М раствора каждой из них, приведено в табл. 6.

Для разделения при помощи смеси *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды можно брать любые смеси аминокислот, приведенных в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Навеска аминокислот для приготовления 10 мл 0,01 М растворов

Аминокислоты	Навеска мг	Аминокислоты	Навеска мг
Аланин	8,9	Метионин	14,9
Аспарагиновая кислота	13,3	Пролин	19,0
Аргинин солянокислый	21,0	Серин	10,5
Валин	11,7	Тирозин (навеска для 0,005 М раствора)	9,0
Гистидин солянокислый	22,7	Триптофан	20,4
Глицин	7,5	Треонин	11,9
Глютамин	14,4	Фенилаланин	15,11
Глютаминовая кислота	14,7	Цистин	23,8
Изолейцин (или лейцин)	13,1		
Лизин солянокислый	18,1		

Применяя водонасыщенный 80%-ный раствор фенола, можно разделять следующие смеси аминокислот:

- 1) аспарагиновая кислота, серин, аланин, изолейцин;
- 2) глютаминовая кислота, глицин, треонин, валин.

Техника эксперимента. Методика нанесения растворов аминокислот на бумагу, аппаратура и техника эксперимента описаны на стр. 112, 115.

При разделении аминокислот смесью *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5) в кювету наливают верхний слой (см. стр. 127) растворителя, который пропускают через бумагу три раза подряд (каждый раз до конца бумаги). После каждого пропускания бумагу высушивают и вновь помещают в камеру. Затем образовавшуюся хроматограмму высушивают на воздухе и проявляют нингидрином.

Для развития окраски хроматограмму следует нагреть в течение 15 мин при 60 °С в термостате.

Водонасыщенный фенол используют в качестве подвижного растворителя для разделения и качественного определения некоторых свободных аминокислот: аспарагиновой и глютаминовой, серина, глицина, треонина и аланина.

При использовании в качестве растворителя водонасыщенного раствора фенола расположение аминокислот в порядке возрастания R_f следующее: цистин, лизин, аргинин, гистидин, аспарагиновая кислота, серин (три последние аминокислоты располагаются в виде тесно сближенных пятен), глютаминовая кислота, треонин, аланин, пролин, тирозин, валин, метионин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин (последние три аминокислоты также часто располагаются в виде тесно сближенных пятен).

При разделении аминокислот водонасыщенным 80%-ным раствором фенола последний пропускают через бумагу однократно в течение 18—19 ч. Хроматограмму подсушивают 30—40 мин на воздухе в вытяжном шкафу, затем фенол удаляют экстракцией его эфиром. С этой целью хроматограмму промывают тремя порциями диэтилового эфира и высушивают на воздухе в течение 2—3 мин.

Для получения двумерной хроматограммы аминокислот вначале через бумагу пропускают смесь *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды; когда фронт растворителя дойдет до нижнего конца листа, хроматограмму вынимают из камеры, высушивают на воздухе в течение 1,5—2 ч или в сушильном шкафу в течение 10—15 мин при температуре 60 °С (см. стр. 117). Затем хроматограмму переносят в другую камеру и через нее пропускают второй растворитель—водонасыщенный 80%-ный раствор фенола, в направлении, перпендикулярном движению первого растворителя. Второй растворитель пропускают до тех пор, пока он не дойдет до конца бумаги. После удаления фенола из бумаги описанным выше способом хроматограмму проявляют 0,2%-ным раствором нингидрина в ацетоне.

Для того чтобы пятна на одномерных и двумерных хроматограммах сохранились продолжительное время, их фиксируют 1%-ным раствором нитрата меди в ацетоне, погружая хроматограммы в этот раствор или опрыскивая их из пульверизатора этим же раствором. После фиксации все пятна окрашиваются в красно-оранжевый цвет.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Количественный анализ веществ методом распределительной хроматографии первоначально был разработан для анализа аминокислот и впоследствии перенесен на другие классы органических веществ.

Калибрование пипеток

Прежде чем проводить количественный анализ любым из описанных ниже методов, необходимо провести калибрование пипетки. Для этого пипетку (см. рис. 16, стр. 113) заполняют дистиллированной водой. На маленький кружок взвешенной в бюксе фильтровальной бумаги выливают содержимое пипетки, бюкс закрывают и взвешивают на аналитических весах. Определение повторяют 5—6 раз. Результаты определений заносят в таблицу, форма которой приведена ниже.

№ определения	Масса, г			Объем пипетки мкл	Плотность воды в условиях опыта г/см ³
	бюкса с бумагой	бюкса с бумагой и водой	воды в объеме пипетки		

За истинный объем пипетки принимают среднее арифметическое всех определений. Объем пипетки должен быть не больше 2—5 мкл.

Разделение и количественный анализ аминокислот

Построение калибровочного графика и количественный анализ. Для построения калибровочных графиков готовят 0,01 М растворы аминокислот. Навески аминокислот, указанные выше (см. табл. 6, стр. 146), берут на аналитических весах и растворяют в воде или 10%-ном изопропиловом спирте. Раствор тирозина подкисляют 0,1 н. раствором соляной кислоты до полного растворения аминокислоты. С помощью откалиброванной автоматической микропипетки наносят на бумагу 5, 10, 15 и 20 мкл стандартного раствора порциями по 5 мкл с таким расчетом, чтобы каждая точка будущего калибровочного графика соответствовала 0,05, 0,10, 0,15 и 0,20 мкг аминокислоты.

Перед приготовлением стандартного раствора аминокислоты высушивают в течение 48 ч в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Для приближения условий построения калибровочных графиков к условиям анализа исследуемой пробы в 10 мл воды или 10%-ного водного раствора изопропилового спирта помимо определяемой аминокислоты вводят еще несколько аминокислот. Аминокислоты выбирают с таким расчетом, чтобы их пятна на хроматограмме не перекрывались при однократном пропускании растворителя.

При использовании смеси *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5) можно анализировать следующие смеси аминокислот:

- 1) гистидин солянокислый, глицин, валин, изолейцин (или лейцин);
- 2) аргинин солянокислый, глютаминовая кислота, аланин, метионин;
- 3) лизин, серин, тирозин, фенилаланин;
- 4) цистин, аспарагиновая кислота, треонин, триптофан;
- 5) аспарагиновая кислота, серин, аланин;
- 6) глютаминовая кислота, глицин, треонин.

При использовании в качестве растворителя водонасыщенного 80%-ного раствора фенола могут быть анализированы только две смеси аминокислот, поскольку остальные аминокислоты полностью не разделяются (а следовательно, и не определяются количественно):

- 1) растворы аспарагиновой кислоты, серина и аланина;
- 2) растворы глютаминовой кислоты, глицина и треонина.

При построении калибровочного графика растворитель пропускают через бумагу столько раз, сколько это необходимо для четкого разделения аминокислот исследуемой пробы. После пропускания растворителя хроматограмму высушивают и проявляют, погружая на несколько секунд в 0,5%-ный раствор нингидрина (готовится смешиванием 95 частей 0,5%-ного раствора нингидрина в ацетоне, 1 части ледяной уксусной кислоты и 4 частей воды непосредственно перед определением), подсушивают в течение нескольких минут на воздухе и прогревают для развития окраски в затемненном сушильном шкафу в течение 15 мин при 60 °С. Концентрацию соответствующей аминокислоты определяют описанными ниже методами.

Метод визуального сравнения. На полученных хроматограммах проводят визуальное сравнение пятен анализируемого и стандартных растворов по размеру и интенсивности окраски, на основании чего делают вывод о концентрации определенной аминокислоты. При наличии планиметра определяют концентрацию аминокислоты в анализируемом растворе, измеряя площади пятен. Для этого строят калибровочную кривую зависимости на-

турального логарифма площади пятна от концентрации аминокислот, затем определяют площадь пятна данной аминокислоты в анализируемом растворе и по графику находят концентрацию аминокислоты (рис. 36). Кроме площади можно определять радиус или массу пятна и брать эти величины за критерии количества вещества в растворе.



Рис. 36. Кривая зависимости $\ln S$ от концентрации глутаминовой кислоты.

Определение аминокислот путем измерения интенсивности окраски пятен на хроматограмме. После определения концентрации выбранной кислоты визуальным методом проводят ее определение на денситометре путем измерения интенсивности окраски пятен, полученных при хроматографировании растворов известных концентраций и растворов, концентрации которых неизвестны. Для этого из хроматограммы вырезают полоску с пятнами определяемой аминокислоты и проводят измерение интенсивности ее окрасок по всей длине хроматограммы (см. стр. 134, 135). С помощью планиметра определяют площадь пиков для известных и неизвестных концентраций выбранной аминокислоты и строят калибровочный график (см. рис. 32, стр. 136), по которому определяют неизвестную концентрацию этой аминокислоты.

Определение аминокислот методом элюации с последующим фотоколориметрированием^{105, 106}

С помощью данного метода можно определять в растворе или гидролизате белка 0,05—0,15 мкг каждой аминокислоты. Метод основан на реакции аминокислот с нингидрином в слабокислой среде с последующим превращением полученного в результате реакции синего производного дикетогидринделидендикетогидриндиамина (ДИДА) в стабильное производное меди оранжево-красного цвета, имеющее максимум поглощения при 530 мкм.

Определение аминокислот методом элюации с последующим фотоколориметрированием^{105, 106}

Количественное определение аминокислот основано на измерении оптической плотности производного меди ДИДА после вымывания его из бумаги.

Линейная зависимость между содержанием аминокислоты в пятне и оптической плотностью сохраняется в пределах 0,025—0,2 мкг аминокислоты; оптимальные концентрации в зоне 0,05—0,15 мкг аминокислоты, точность метода $\pm 5\%$.

Оптимальной средой для работы является слабокислая среда в пределах pH 5—6.

Хроматографическое разделение аминокислот проводят по методике, указанной на стр. 146, 147. После развития окраски на хроматограмме в течение 15 мин при 60 °С или в течение суток при комнатной температуре вырезают участки хроматограммы, занимаемые пятнами аминокислот; сбоку хроматограммы вырезают контрольные участки, равные по площади опытным. Вырезанные участки бумаги измельчают ножницами и помещают в пробирки. В каждую пробирку добавляют по 10 мл 0,005%-ного раствора сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 75%-ном этиловом спирте; объем доводят до 100 мл 96%-ным этиловым спиртом. Лиловая окраска аминокислот переходит в оранжево-красную при образовании производного меди ДИДА, которое растворимо в 75%-ном этиловом спирте, вследствие чего при данной операции совмещается образование комплексного соединения с медью и его экстракция из бумаги.

Пробирки покрывают черной тканью и оставляют на 1 ч, время от времени перемешивая их содержимое. Опытные пробы фотометрируют, сравнивая со стандартом в фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым фильтром (530 мкм). На основании найденной величины оптической плотности и взятых концентраций аминокислот строят калибровочный график, где на оси абсцисс откладывают концентрацию аминокислоты в ммоль, а на оси ординат—их оптические плотности (рис. 37). На основании калибровочного графика определяют концентрацию заданной кислоты, проводя определения в тех же условиях, что и при построении калибровочного графика.

Следует иметь в виду, что абсолютная величина молярной оптической плотности данной аминокислоты зависит от качества бумаги, числа пропусканий растворителя и чувствительности фотометра, поэтому нельзя пользоваться для расчета содержания той или иной аминокислоты в пробе калибровочными графиками, построенными в других условиях.

По данным Ф. Бодей¹⁰⁷, все аминокислоты за исключением фенилаланина и тирозина имеют близкие величины молярной оптической плотности, поэтому можно построить лишь два графика: для кислот, разделяемых в спиртовом растворителе, и для кислот, разделяемых раствором фенола. В действительности наблюдаются аномалии, в связи с чем для точного анализа необходимо для каждой кислоты строить калибровочный график.

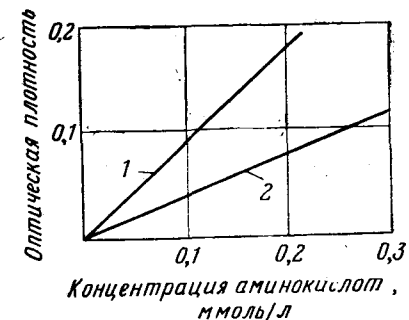


Рис. 37. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации аминокислот:

1—глутаминовой кислоты и аланина; 2—аспарагиновой кислоты.

Пример построения калибровочной кривой¹⁰⁶. Готовят раствор, содержащий по 0,01 моль аспарагиновой кислоты, глютаминовой кислоты и аланина. На бумагу наносят автоматической микропипеткой 3,75; 7,5 (3,75 × 2) и 11,25 мкл (3,75 × 3) приготовленного раствора, что соответствует содержанию 0,0375; 0,075 и 0,1125 ммоль/л каждой аминокислоты. Одновременно делают параллельное определение. В качестве подвижного растворителя используют водонасыщенный 80%-ный раствор фенола. Хроматограмму обрабатывают, как указано выше (см. стр. 147).

В табл. 7 приведены величины оптических плотностей, соответствующие взятым концентрациям аминокислот; на основании этих величин строят калибровочный график (см. рис. 37).

ТАБЛИЦА 7

Оптическая плотность аминокислот

Аминокислоты	Концентрация ммоль/л	Найденная оптическая плотность E		
		1	2	E _{ср.}
Глютаминовая кислота .	0,0375	0,040	0,040	0,040
	0,0750	0,080	0,078	0,080
	0,1125	0,125	0,013	0,127
Аланин	0,0375	0,040	0,040	0,040
	0,0750	0,090	0,080	0,085
	0,1125	0,120	0,125	0,123
Аспарагиновая кислота .	0,0375	0,013	0,012	0,0125
	0,0750	0,025	0,027	0,026
	0,1125	0,042	0,040	0,041

РАЗДЕЛЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

В литературе описано много работ по разделению и количественному определению органических кислот на бумаге методом распределительной хроматографии; основным из них является метод Лугга и Овертолла¹¹¹ и его модификации^{112, 113}.

В данном руководстве приводятся методики разделения и количественного определения органических кислот на бумаге, предложенные А. Е. Петровым-Спиридоновым, Р. Я. Школьником и Н. П. Зуевой^{110, 112, 113}.

Разделение водорастворимых органических кислот

Органические кислоты, проявленные свежеприготовленной смесью 0,1 н. растворов AgNO₃ и NH₄OH в равных объемах, образуют через 4 ч специфическую окраску при дневном свете или различную флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

Бумага. Для разделения органических кислот методом бумажной хроматографии в качестве носителя используют различные сорта хроматографической бумаги № 2, 3, 4. Предварительно бумагу отмывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, а затем промывают водой и высушивают. Такая обработка бумаги исключает появление «теней» при хроматографировании кислот. Удовлетворительные результаты получают при разделении не менее 50—100 мкг каждой кислоты.

Растворители. В качестве подвижных растворителей могут быть использованы следующие смеси:

1) *n*-бутиловый спирт, насыщенный муравьиной кислотой и водой в соотношении¹¹⁴ 9 : 1 : 4 (по объему);

2) *n*-бутиловый спирт, уксусная кислота и вода в соотношении 3 : 1 : 2 (по объему).

Проявители. В качестве проявителей органических кислот могут быть применены следующие растворы:

1) 0,04%-ный спиртовой раствор бромфенолового синего. После опрыскивания хроматограмм на синем фоне появляются желтые пятна органических кислот;

2) 0,04%-ный спиртовой раствор бромкрезолового зеленого, доведенного до pH 5,5 лимонной кислотой.

Идентификацию органических кислот можно проводить двумя способами:

1) путем подбора «свидетелей»;

2) с помощью специфических реакций по методу Буше¹¹⁵.

Приготовление растворов-«свидетелей» органических кислот. В качестве «свидетелей» используют водные растворы щавелевой, винной, яблочной, гликолевой и янтарной кислот. Фумаровую кислоту, которая очень плохо растворима в воде, растворяют в спирте. При приготовлении смеси кислот раствор надо составить с таким расчетом, чтобы количество каждой кислоты, входящей в смесь, составляло 0,1 моль.

Навески кислот, необходимые для приготовления 1 мл 0,1 М раствора каждой кислоты (берут на торсионных весах), приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Навески кислот, необходимые для приготовления 1 мл 0,1 М растворов

Органические кислоты	Навеска мг	Органические кислоты	Навеска мг
Щавелевая . . .	9,0	Гликолевая . . .	7,6
Винная	15,0	Янтарная	11,8
Лимонная . . .	19,2	Фумаровая . . .	11,6
Яблочная	13,4	Малеиновая . . .	11,6

Методика получения хроматограммы. На хроматографическую бумагу наносят 4—6 капель раствора кислоты на расстоянии 2 см друг от друга. Хроматографируют «нисходящим методом» (см. стр. 114) в смеси *n*-бутанола, муравьиной кислоты и воды в соотношении 9 : 1 : 4 (по объему).

После прохождения растворителя до конца бумажной полоски последнюю высушивают и проявляют раствором бромфенолового синего. На синем фоне появляются желтые пятна органических кислот. Порядок расположения кислот следующий (сверху вниз): щавелевая, винная, лимонная, яблочная, гликолевая, янтарная, фумаровая. В заключение рассчитывают R_f органических кислот.

Идентификация органических кислот может быть проведена по методу Буше. В этом случае ширина хроматографической бумаги может быть 6—8 см. На нее наносят анализируемую смесь и на расстоянии 2—3 см от нее растворы «свидетелей».

В остальном методика такая же, как и описанная ранее. По окончании хроматографирования бумагу высушивают и проявляют свежеприготовленной смесью 0,1 н. растворов нитрата серебра и аммиака в равных объемах. Через 4 ч каждая кислота образует пятна специфической окраски, которые дают различную флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

Определение лимонной и яблочной кислот в смеси органических кислот^{114, 115}

Получение хроматограммы. На предварительно подготовленную фильтровальную бумагу (см. стр. 153) наносят три капли раствора кислот на расстоянии 2 см одна от другой и четвертую каплю на расстоянии 4 см от предыдущей. Кроме того, на расстоянии 3 см от четвертого пятна наносят капли «свидетелей». Развитие хроматограммы проводят так же, как и при качественном определении. Полоску бумаги, на которой находятся четвертое пятно и «свидетели», отрезают, опрыскивают 0,04%-ным раствором бромфенолового синего и высушивают при комнатной температуре. Затем проявленную часть прикладывают к непроявленной и из последней вырезают полосы бумаги, где находятся пятна лимонной и яблочной кислот, положения которых определяют по пятнам «свидетелей».

Перевод органических кислот из бумаги в раствор. Вырезанные полосы бумаги с пятнами лимонной и яблочной кислот разрезают на мелкие части и три раза экстрагируют порциями горячей воды по 10—15 мл. Экстракт лимонной кислоты собирают в одну выпарительную чашку, а экстракт яблочной кислоты в другую и упаривают эти растворы на водяной бане до объема около 1 мл.

При извлечении органических кислот из бумаги необходимо каждый раз проводить следующее контрольное определение:

из непроявленной части хроматографической бумаги, где не должно быть кислот, вырезают полосу бумаги, равную по площади полосам, где обнаружена лимонная и яблочная кислоты, и из нее проводят извлечение кислотных продуктов горячей водой, как было указано выше.

Определение органических кислот. Полученные вытяжки объемом около 1 мл, так же как и вытяжки, полученные при холостом определении, оттитровывают из микробюретки 0,001 н. раствором фенолфталеината натрия и по результатам титрования рассчитывают содержание лимонной и яблочной кислот (мг/мл). При определении лимонной и яблочной кислот необходимо из объема фенолфталеината натрия, израсходованного на титрование, вычесть объем рабочего раствора, израсходованного на контрольное определение.

Приготовление фенолфталеината натрия¹¹⁶. Растворяют при кипячении 5 г чистого фенолфталеина в 100 мл 20%-ного раствора карбоната натрия. Полученный темно-красный раствор упаривают досуха на водяной бане и сухой остаток растворяют небольшими порциями 96%-ного этилового спирта при нагревании. Извлечение повторяют до тех пор, пока прибавленный спирт не будет больше окрашиваться в красный или розовый цвет. Красный остаток растирают в порошок и хранят в склянке с притертой пробкой. Для приготовления 0,001 н. раствора фенолфталеината натрия берут 0,35 г вещества на 1 л воды. Титр фенолфталеината натрия устанавливают по серной кислоте.

При применении фенолфталеината натрия избыток его служит индикатором; при этом индикаторная ошибка сведена к минимуму.

Примечание. Описанным методом можно определять до 100 мгк кислоты. В 1 мл исследуемого образца должно содержаться не более 2—6 мг кислоты. Объем нанесенной капли должен быть 0,003—0,005 мл. В этом случае точность определения ± 5 —10%.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ САХАРОВ

Использование метода распределительной хроматографии на бумаге для разделения углеводов имеет ряд преимуществ перед другими способами, так как дает возможность в небольшой пробе провести анализ сложной смеси сахаров.

Для получения хорошо воспроизводимых результатов при анализе смеси сахаров большое значение имеет сорт бумаги и подбор растворителя, при помощи которого проводят хроматографирование^{117, 118}.

Бумага. Наилучшие результаты при хроматографическом разделении углеводов получают на плотных сортах фильтровальной бумаги («медленная» № 4). При элюации сахаров следует по

возможности устранить попадание в растворы бумажных волокон, так как они мешают количественному определению.

В процессе разделения сахаров водонасыщенным раствором фенола из бумаги вымываются окрашенные в желтый цвет продукты, которые образуют затеки и могут помешать идентификации сахаров этим методом. Поэтому бумагу предварительно обрабатывают путем двух-трехкратного пропускания водонасыщенного раствора фенола через бумагу. После этого бумагу высушивают, и она пригодна к употреблению. Для улучшения разделения сахаров применяют бумажные полосы специальной формы (рис. 19, стр. 114).

Растворители. При анализе сахаров используют следующие растворители:

- 1) водонасыщенный раствор фенола;
- 2) смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды в соотношении 4 : 1 : 5 (по объему);
- 3) смесь бензола, *n*-бутанола, пиридина и воды в соотношении 1 : 5 : 3 : 3 (по объему)¹¹⁹.

Проявители. В качестве проявителей применяют следующие растворы:

1. Аммиачный раствор нитрата серебра. Перед употреблением смешивают 0,1 н. раствор нитрата серебра и 5 н. раствор аммиака в соотношении 1 : 1. Этот проявитель служит для проявления редуцирующих сахаров. После опрыскивания этим проявителем хроматограмму переносят в сушильный шкаф с температурой 105 °С. Через 5 мин бумага приобретает светло-коричневый цвет, на фоне которого в местах расположения редуцирующих сахаров проявляются темно-коричневые пятна.

Чувствительность реакции 20 мкг в пробе.

2. Резорциновый проявитель. Перед употреблением смешивают 1%-ный спиртовой раствор резорцина с 0,2 н. соляной кислотой в соотношении 1 : 1. После опрыскивания этим проявителем хроматограмму переносят в сушильный шкаф с температурой 80—90 °С. Через 5 мин на бледно-розовом фоне в местах расположения зон сахаров проявляются цветные пятна. Цвет пятен и чувствительность реакции зависят от природы сахара. Для большинства сахаров чувствительность реакции около 100 мкг в пробе.

3. Бензидин. Смешивают 500 мг бензидина, 200 мл ледяной уксусной кислоты и 80 мл абсолютного этилового спирта. Хроматограмму опрыскивают реактивом и нагревают в течение 15 мин при 100—105 °С. Этот реактив специфичен для редуцирующих сахаров; на светлом фоне образуются желтые пятна.

Идентификация сахаров проводится способом «свидетелей», в качестве которых применяют водные 5—10%-ные растворы сахаров.

Методика получения хроматограммы. На хроматографическую бумагу размером, соответствующим величине камеры, по одной

линии наносят растворы «свидетелей» и исследуемой смеси на расстоянии друг от друга и от края 2—2,5 см. Объем капли 5 мкл. Как правило, сахара имеют небольшую скорость передвижения и часто очень близкие значения величин R_f , поэтому разделение проводят методом нисходящего движения растворителя (см. стр. 114). Растворитель пропускают через бумагу трижды, каждый раз в течение 24 ч, причем после каждого пропускания растворителя бумагу высушивают. Хроматограмму проявляют одним из указанных выше способов (см. стр. 156).

При помощи метода бумажной хроматографии можно не только определить качественный состав раствора сахаров, но и дать приближенную их количественную оценку. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят, в порядке уменьшения концентрации, ряд растворов отдельных сахаров от 20 до 10% (20; 17,5; 15; 12,5; 10%) и затем хроматографируют.

Площадь пятна и интенсивность его окраски зависят от концентрации сахара в растворе. Путем визуального сопоставления окраски и величины пятен хроматографической шкалы с анализируемой хроматограммой приблизительно определяют количественное содержание сахаров в исследуемом растворе.

АНАЛИЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Распределительная хроматография на бумаге может быть использована для анализа составных компонентов анилиновых красителей, необходимого для контроля качества продуктов и готового красителя и хода технологических процессов¹²⁰.

Объектом для определения составных компонентов могут служить красители: кислотный черный и кислотный черный БК.

Кислотный черный состоит из:

- 1) кислотного сине-черного;
- 2) кислотного оранжевого светопрочного;
- 3) кислотного бордо.

Кислотный черный БК состоит из:

- 1) кислотного сине-черного;
- 2) кислотного оранжевого светопрочного;
- 3) кислотного алого.

Состав смесового красителя можно определять на круговой или одномерной нисходящей хроматограмме.

Для анализа красителей в качестве носителя применяют беззольную фильтровальную или хроматографическую бумагу; 1 н. раствор едкого натра используют как растворитель. Из смесового красителя и веществ, применяемых в качестве «свидетелей», готовят 20%-ные водные растворы.

При работе с круговой хроматограммой на бумагу по кругу на расстоянии 1 см друг от друга наносят раствор исследуемого

красителя и растворы «свидетелей»—кислотный сине-черный, кислотный оранжевый светопрочный, кислотный бордо и кислотный алый.

Растворитель подается на хроматограмму с помощью бумажного фитилька (см. стр. 116).

Хроматограмма развивается в течение 2—2,5 ч. По распределению и цвету пятен «свидетелей» и распределению компонентов можно определить состав красителя.

Определение состава сложного красителя

В практике производства анилиновых красителей большое значение имеет моноазосоединение, получаемое диазотированием анилин-2,5-дисульфокислоты с последующим сочетанием с 2-нафтиламин-7-сульфокислотой.

Анилин-2,5-дисульфокислота всегда содержит примеси метаниловой кислоты (анилин-1,3-дисульфокислота). Поэтому моноазосоединение содержит примесь побочного продукта—метаниловую кислоту.

При подкислении раствора анализируемого красителя происходит гидролиз аминогруппы с образованием продукта гидролиза.

Все соединения, присутствующие в анализируемом растворе, делятся на круговой хроматограмме, т. е. по хроматограмме можно обнаружить побочный продукт, основной продукт и продукт гидролиза.

Хроматографический анализ проводят следующим образом. Готовят 20%-ный раствор моноазосоединения (растворитель 5%-ный раствор аммиака). Для того чтобы получить продукт гидролиза, часть раствора подкисляют 0,1 н. раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго.

Продукт гидролиза обнаруживают на следующие сутки. Растворитель для развития хроматограммы—5%-ный водный раствор аммиака. После развития хроматограммы последнюю можно проявить 1 н. раствором едкого натра, при этом основной и побочный продукты образуют фиолетовые пятна, а продукт гидролиза—желтое пятно.

Определение примеси в R-соли

Техническая R-соль (2-нафтол-3,6-дисульфокислота), являющаяся исходным продуктом при производстве различных красителей, обычно содержит до 6% примеси соли Шеффера (2-нафтол-6-сульфокислоты).

Методом круговой распределительной хроматографии можно полуколичественно определить содержание соли Шеффера. Ошибка определения 0,3—0,5 абс. %.

Для анализа готовят 2%-ные растворы технической R-соли и 2%-ные растворы чистой R-соли с добавкой 1; 2; 3; 4; 5 и 6% соли Шеффера (эталонные растворы).

Носитель. В качестве носителя применяется беззольный фильтр или бумага для хроматографии.

Растворитель. В качестве растворителей применяют:

- 1) смесь *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5);
- 2) смесь *n*-пропанола с 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия 2 : 1.

Проявитель. 0,005 н. раствор солянокислого *n*-нитрофенилдиазония который может быть приготовлен в 0,2 н. водном растворе *n*-нитроанилина при действии нитрита натрия соляной кислоты.

К 10 мл 0,2 н. раствора *n*-нитроанилина при 0 °С добавляют 2,5 мл 1 н. раствора нитрита натрия. При пробе на иодкрахмальную бумагу должен быть избыток нитрита (синее пятно) и сильнокислая реакция (на конго—синее пятно). Через 10—15 мин диазосоединение готово, и его нейтрализуют раствором ацетата натрия по конго и разбавляют ледяной водой до 0,005 н. раствора. Проявитель готовят непосредственно перед употреблением или хранят на льду.

Методика работы. На бумагу для хроматографии наносят количественно 0,01 мл раствора технической R-соли и эталонные растворы (по кругу на расстоянии от центра 1—1,5 см) и хроматографируют одним из указанных выше растворителей (фронт растворителя не должен доходить до края бумаги на 1 см).

После развития хроматограммы бумагу сушат на воздухе и хроматограмму проявляют 0,005 н. раствором солянокислого *n*-нитрофенилдиазония, опрыскивая бумагу из пульверизатора.

Сравнивая визуально интенсивность пятна соли Шеффера в техническом продукте с пятнами эталонных растворов, можно приблизительно определить количество примеси соли Шеффера и R-соли.

Определение примесей в 2-нафтиламин-7-сульфокислоте

Технический продукт содержит примесь 2-нафтиламин-8-сульфокислоты до 6%.

Количество примесей можно определить полуколичественно по описанному выше методу.

Для анализа готовят 2%-ный водный раствор технической и 2%-ные растворы чистой 2-нафтиламин-7-сульфокислоты с примесями 1; 2; 3; 4; 5; 6% 2-нафтиламин-8-сульфокислоты.

Растворитель. Смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5).

Проявитель. 0,005 н. раствор солянокислого *n*-нитрофенилдиазония.

Методика работы аналогична описанной выше.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для разделения катионов методом электрофореза на бумаге необходимо, чтобы анализируемые ионы имели различную подвижность в электрическом поле.

В центре полоски бумаги, предварительно пропитанной электролитом, помещают каплю анализируемого раствора. Полоску бумаги помещают между стеклянными пластинками, а концы ее опускают в раствор электролита, в который опущены электроды, подключенные к источнику постоянного электрического тока (см. рис. 29, стр. 120).

Электроды могут быть платиновыми, угольными или медными. Платиновые электроды должны обладать достаточной площадью, чтобы не создавалось чрезмерной поляризации. Угольные электроды, погруженные в сосуды, лучше всего соединять с источником постоянного тока посредством платиновой проволоки, чтобы предотвратить попадание в раствор загрязнений с корродируемых подводных проводов.

Источник постоянного тока. Обычным источником постоянного тока служит выпрямитель с выходным напряжением 100—300 в. Для большинства опытов с таким же успехом можно использовать последовательно соединенные сухие батареи (45 в), которые обеспечивают постоянный потенциал напряжения в течение нескольких месяцев. В схему обычно включают миллиамперметр, показывающий наличие тока и исправность всех контактов.

Для измерения падения напряжения непосредственно на бумажной ленте можно пользоваться вольтметром с платиновыми контактами, которыми касаются бумажной ленты.

Бумага. Для электрофоретического разделения неорганических катионов используют хроматографическую бумагу № 2, предварительно отмывая ее от следов неорганических ионов трилоном Б или о-оксихинолином.

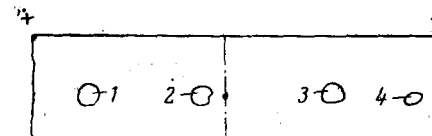
Электролит. Для пропитывания бумаги и для наполнения электродных пространств используют 0,5 н. раствор соляной кислоты.

Разделяемые ионы. Для разделения используют смесь 0,1 н. раствора хлоридов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} -катионов.

Бумажную полосу длиной, соответствующей электродному полю, и шириной 5—7 см пропитывают 0,5 н. раствором соляной кислоты. Избыток кислоты отжимают на стекле фотографическим роликом. В центр бумажной полосы наносят каплю анализируемого раствора и помещают ее в прибор для электрофореза. Подключают постоянный ток с выходным напряжением 135 в. Градиент потенциала должен быть 3—4 в/см. Разделение проводят в течение 50 мин. Затем отключают источник постоянного тока, бумажную полосу высушивают и проявляют, погружая в 0,5 н.

раствор сульфида аммония. Проявление можно проводить с другими реактивами (например, 1·10⁻³%-ным раствором дитизона в хлороформе).

Электрофореграмма показана на рис. 38. При проявлении сульфидом аммония пятна, содержащие отдельные катионы, окрашиваются в следующие цвета: катион меди—в коричневый, катион кадмия—в желтый, катион Hg^{2+} —в черный, катион висмута—от коричневого до черного.



При проявлении дитизоном ионы ртути дают розовое окрашивание, ионы кадмия—пурпурное, ионы меди—пурпурно-коричневое.

При увеличении напряжения до 270 в разделение происходит за 15 мин.

Можно рассчитать расстояние, пройденное каждым ионом, и сделать вывод о его подвижности в электрическом поле.

Рис. 38. Смещение зон ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} при электрофорезе (электролит 0,5 н. раствор HCl): 1—зона Cu^{2+} -ионов; 2—зона Cd^{2+} -ионов; 3—зона Bi^{3+} -ионов; 4—зона Hg^{2+} -ионов.

РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА И ХРОМАТОГРАФИИ¹²²

Сочетание электрофореза и хроматографии является весьма эффективным для разделения сложных смесей веществ.

В настоящей работе используют последовательное проведение электрофореза и хроматографии для разделения аминокислот.

В растворах частицы аминокислоты несут неодинаковые по величине (а иногда и по знаку) заряды, поэтому в электрическом поле они имеют различную направленность и скорость перемещения на бумаге, что обеспечивает их разделение на основные, кислотные и нейтральные. При последующем использовании хроматографии в нисходящем потоке подвижного растворителя осуществляется их дополнительное разделение вследствие различия в коэффициентах распределения между двумя несмешивающимися жидкостями.

Этот метод можно использовать для разделения смесей аминокислот: лизина, аспарагиновой кислоты, аргинина, аланина, глицина, глютаминовой кислоты. Концентрация аминокислоты в смеси 0,1 моль/л.

Электрофоретическое разделение проводят в специальном приборе для электрофореза аминокислот и гидролизатов белка (ЭФА-1, ЭФА-2).

Бумага. Используют хроматографическую бумагу № 2 («быстрая»), предварительно обработанную трилоном Б или о-оксихинолином для удаления следов неорганических примесей (см.

стр. 145). Непосредственно перед опытом бумагу смачивают фосфатным буферным раствором (M/15).

Подвижный растворитель. Водонасыщенный раствор фенола.

Проявитель—0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне (см. стр. 146).

Техника эксперимента. Вырезают бумажную полосу (рис. 39), размеры которой соответствуют габаритам прибора для электрофореза и хроматографической камеры. Бумагу пропитывают фосфатным буферным раствором (рН 6,2), избыток жидкости удаляют под прессом фотографического роллика на стекле и затем высушивают. В точку А (см. рис. 39) наносят микропипеткой смесь рас-

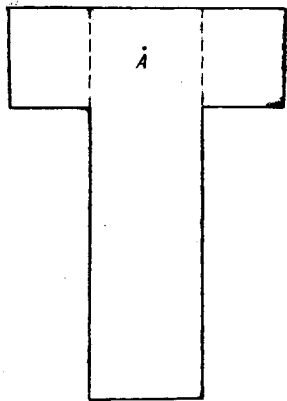


Рис. 39. Форма бумаги при последовательном осуществлении электрофореза и хроматографии:

А—место нанесения раствора.

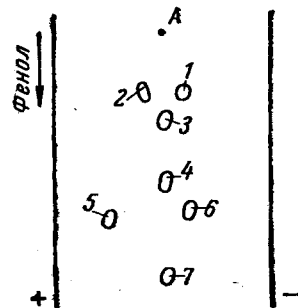


Рис. 40. Расположение аминокислот при последовательном проведении электрофореза, а затем хроматографии:

1—лизин; 2—аспарагиновая кислота; 3—серин; 4—глицин; 5—глутаминовая кислота; 6—аргинин; 7—аланин.

творов аминокислот. Каплю подсушивают и бумагу закрепляют в прибор для электрофореза. После того как бумага пропитается растворителем, подключают источник тока. Напряжение 100—105 в, время анализа 12 ч.

Затем электрофореграмму высушивают, выступающие боковые части отрезают и бумагу помещают в камеру с раствором водонасыщенного фенола для получения нисходящей хроматограммы. Хроматографирование продолжают 15—16 ч. Хроматограмму высушивают 30—40 мин в вытяжном шкафу, фенол удаляют экстракцией эфиром (см. стр. 147).

Хроматограмму проявляют 0,2%-ным раствором нингидрина в ацетоне (см. стр. 147).

Электрофоретическая хроматограмма должна иметь вид, представленный на рис. 40.

1. A. Martin, R. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
2. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, *Хроматография в биологии*, Изд. АН СССР, 1953.
3. Г. В. Самсонов, *Хроматография, Применение в биохимии*, Медгиз, 1955.
4. J. Hais, K. Masek, *Papírová chromatografie Nakh. Českoslov. akad. věd., Praha*, 1959.
5. И. М. Хайс, К. Мазек, *Хроматография на бумаге*, Издательство, 1962.
6. H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik*, Berlin, 1955.
7. L. Reed, *J. Biol. Chem.*, **183**, 451 (1950).
8. В. Штейн, Сб. «Аминокислоты и белки», Издательство, 1952, стр. 49.
9. R. Conden, A. H. Gordon, A. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 224 (1944).
10. Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг, *Хроматография на бумаге*, Издательство, 1954.
11. Ф. М. Шемякин, Н. В. Егоров, *Материалы семинара «Применение хроматографического метода при контроле качества материалов»*, изд. Дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, стр. 109.
12. Т. С. Пасхина, *Труды Комиссии по аналитической химии*, т. VI (IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 389.
13. Н. А. Фукс, *Успехи химии*, **17**, 45 (1948).
14. В. В. Рачинский, *Введение в общую теорию динамики и сорбции хроматографии*, Изд. «Наука», 1964.
15. Н. П. Егорова, *Материалы семинара «Применение хроматографического метода при контроле качества материалов»*, изд. Дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, стр. 65.
16. S. Datta, C. Dent, H. Harris, *Science*, **112**, 621 (1950).
17. L. Butter, *Analyst*, **75**, 37 (1950).
18. Г. Д. Елисеева, *Изв. высш. уч. зав., Хим. и хим. технол.*, № 5, 35 (1958).
19. E. Durrum, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2943 (1950).
20. A. Gordon, J. Gross, D. O'Connor, R. Pitt-Rivers, *Nature*, **169**, 19 (1952).
21. H. Strain, *Anal. Chem.*, **23**, 25 (1951).
22. М. Ледерер, *Введение в электрофорез*, Издательство, 1955.
23. G. Haugard, J. Kroper, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2135 (1948).
24. L. Williams, H. Kirby, *Science*, **107**, 481 (1948).
25. P. S. Rao, R. M. Beri, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **33**, 368 (1951).
26. P. Zelimir, M. Cestmir, *Chem. listy*, **55**, 53 (1961).
27. Е. К. Сурыкина, *Труды Комиссии по аналитической химии*, т. VI (IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 478.
28. D. Burma, *Anal. Chim. Acta*, **9**, 518 (1953).
29. M. Lederer, G. Marrini-Bittolo, M. Jorio, H. Pimenta, *Gas. Chim.*, **84**, 1155 (1954).
30. L. Ramsay, W. Patterson, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **31**, 139 (1948).
31. J. Spiteri, *Bull. Soc. chim. biol.*, **36**, 1355 (1954).
32. J. Horacek, V. Koble, *Chem. listy*, **48**, 1189 (1954).
33. T. Kritchvesky, A. Tiselius, *Science*, **114**, 299 (1951).
34. J. Gellerman, H. Schlenk, *Experientia*, **12**, 342 (1956).
35. P. Savary, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **36**, 1355 (1954).
36. В. Л. Пустовалов, *Биохимия*, **20**, 730 (1955).
37. J. Tries, A. Holasck, H. Lieb, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1722.

38. P. Ceccald, R. Wegmann, J. Biez-Charreton, Bull. Soc. Chim. biol., **36**, 415 (1954).
39. А. Г. Верещагин, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 346.
40. F. Micheel, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., **12**, 531 (1957).
41. J. W. Zijp, Rec. trav. chim., **4**, 313 (1957).
42. L. Carlson, Clin. Chem. Acta, **5**, 528 (1960).
43. G. Gardon, Biochim. Biophys. Acta, **23**, № 1, 192 (1957).
44. E. Demole, J. Chromatogr., **6**, 312 (1961).
45. E. A. Mistryukov, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 2071 (1961).
46. H. Seiler, T. Kaffenberger, Helv. chim. acta, **44**, 1282 (1961).
47. М. С. Цвет, Хлорофиллы в растительном и животном мире, Варшава, 1910.
48. Н. А. Фукс, Исследования в области хроматографии, АН СССР, 1952, стр. 56.
49. М. Н. Запрометов, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI(IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 418.
50. F. J. Sherwood, Biochem. J., **40**, 688 (1946).
51. W. Buijen, J. Varhera, R. Burell, Anal. Chem., **24**, 187 (1952).
52. В. Л. Кретович, Т. В. Дроздова, И. С. Петрова, ДАН СССР, **80**, 409 (1951).
53. И. Р. Роминский, А. С. Сушкова, А. В. Ильин, Укр. хим. ж., **24**, № 2, 236 (1958).
54. R. Ruveux, J. Blatt, M. Dunn, Soc. chim. France, **3**, 369 (1957).
55. Англ. пат. 735517, 24/VIII 1955 г.
56. R. Dawson, Biochim. Biophys. Acta, **14**, 374 (1954).
57. O. Niss, U. Gloor, Z. physiol. Chem., **310**, 260 (1958).
58. W. Kemula, Roczn. Chem., **26**, 694 (1952).
59. G. Kowkobany, H. Cassidy, Anal. Chem., **22**, 817 (1950).
60. L. Rockland, J. Blatt, M. Dunn, Anal. Chem., **23**, 1142 (1951).
61. K. Slotta, Nature, **168**, 696 (1951).
62. R. Acher, M. Jutisz, C. Fromageot, Biochim. Biophys. Acta, **8**, 442 (1952).
63. R. Redfield, E. Barron, Arch. Biochem. Biophys., **35**, 443 (1952).
64. R. Block, Anal. Chem., **22**, 1327 (1950).
65. E. Farren, Anal. Chem., **23**, 168 (1951).
66. A. Polson, Biochim. Biophys. Acta, **2**, 575 (1948).
67. A. Agren, T. Nilsson, Acta Chem. Scand., **3**, 525 (1949).
68. M. Drake, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3803 (1950).
69. A. Taurog, I. Chaikoff, M. Tong, J. Biol. Chem., **184**, 83 (1950).
70. P. Decker, W. Riffart, Chem. Ztg., **74**, 261 (1950).
71. N. Nielsan, L. Ljungbahl, E. Sandengren, Nature, **164**, 1055 (1949).
72. H. Bentley, J. Whitehead, Biochem. J., **46**, 341 (1950).
73. R. Block, Arch. Biochem. Biophys., **31**, 266 (1951).
74. R. Block, J. Dairy Sci., **34**, 1 (1951).
75. R. Boissonnas, Helv. chim. acta, **33**, 1966, 1972, 1975 (1950).
76. R. Decker, W. Riffart, Chem. Ztg., **74**, 261 (1950).
77. K. Fink, R. Henderson, R. Fink, Proc. Soc. Exptl. Biol. a. Med., **78**, 135 (1950).
78. R. Hannan, C. Lea, Nature, **168**, 744 (1951).
79. J. Miettinen, A. Virtanen, Acta Chem. Scand., **3**, 459 (1949).
80. M. Lederer, Australian J. Sci., **12**, 178 (1949).
81. F. Brown, Biochem. J., **47**, 598 (1950).
82. R. Reid, M. Lederer, Biochem. J., **50**, 60 (1951).
83. E. Kennedy, H. Barker, Anal. Chem., **23**, 1033 (1951).
84. J. Stark, A. Goodban, H. Owens, Anal. Chem., **23**, 413 (1951).
85. M. Lederer, Nature, **162**, 776 (1948).
86. M. Lederer, Australian J. Sci., **11**, 174 (1949).
87. F. Burstall, G. Davies, R. Linstead, R. Wells, J. Chem. Soc., **1950**, 516.
88. F. Pollard, J. Me Omie, J. Elbein, J. Chem. Soc., **1951**, 466.
89. F. Pollard, J. Me Omie, Endeavour, **10**, 213 (1951).
90. F. Cramer, Paper chromatography, London, 1954.
91. M. Jutisz, Bull. Soc. chim. France, **19**, 152 (1952).
92. A. Patton, E. Foreman, Science, **109**, 339 (1949).
93. H. Grumpler, C. Dent, Nature, **16**, 4441 (1949).
94. Е. М. Брумберг, ДАН СССР, **72**, 885 (1950).
95. А. М. Кузин, Г. Н. Саенко, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI(IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 461.
96. H. Berry, L. Cain, Arch. Biochem., **24**, 179 (1949).
97. S. Hajo, Med. a. Biol., **17**, 85 (1950).
98. A. Polson, Biochim. Biophys. Acta, **2**, 575 (1948).
99. R. Fischer, D. Parsons, R. Holmes, Nature, **164**, 183 (1949).
100. R. Fischer, D. Parsons, G. Morrison, Nature, **161**, 764 (1948).
101. R. Block, Science, **108**, 608 (1948).
102. H. Bull, J. Hahn, V. Baptist, J. Am. Chem. Soc., **71**, 550 (1948).
103. L. Rockland, J. Blatt, M. Dunn, Anal. Chem., **23**, 1142 (1951).
104. R. Block, Anal. Chem., **22**, 1327 (1950).
105. Т. С. Пасхина, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI(IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 389.
106. A. Woiwod, Biochem. J., **326**, 433 (1955).
107. F. Vode, Biochem. Zeitschr., **45**, 412 (1949).
108. L. Fowden, Biochem. J., **48**, 327 (1951).
109. L. Ramsay, A. Patterson, Ass. Offic. Agric. Chem., **28**, 644 (1945).
110. А. Е. Петров-Спиридонов, Изв. ТСХА, **2**(15), 230 (1957).
111. J. Lugg, V. Overell, Nature, **160**, 87 (1947).
112. Р. Я. Школьник, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI(IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 502.
113. Н. П. Зуева, Физиология растений, **1**, 1 (1954).
114. А. К. Родопуло, Виноделие и виноградарство в СССР, **8**, 27 (1952).
115. J. Bush, J. Biochem., **50**, 370 (1951).
116. И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.
117. В. В. Рачинский, Успехи химии, **19**, 455 (1950).
118. В. В. Рачинский, ДАН СССР, **88**, 701 (1953).
119. Г. Н. Зайцева, Т. М. Афанасьева, Биохимия, **22**, 1035 (1957).
120. Г. И. Константинова, Тезисы научно-технического совещания по современным методам контроля в промышленности продуктов и органических красителей, ВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, стр. 8.
121. M. Lederer, F. Word, Anal. Chem. Acta, **6**, 355 (1952); Nature, **167**, 864 (1951).
122. E. Duggitt, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2943 (1950); **73**, 4875 (1951).
123. G. Maugaard, F. Kroger, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2135 (1948).

ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В осадочной хроматографии основным фактором, определяющим формирование хроматограмм, является процесс образования малорастворимых осадков, различие в растворимости которых обуславливает их разделение¹⁻⁵.

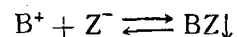
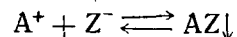
Осадочные хроматограммы могут быть получены как в колонке, так и на бумаге.

В отличие от дробного осаждения, в осадочной хроматограмме во время ее формирования происходит многократное повторение элементарного акта—процесса образования и растворения осадков. Многократность элементарного акта определяется различием в растворимости образующихся в хроматограмме осадков, а также возможностью их закрепления в месте образования. Отсюда следует, что основными факторами осадочно-хроматографического разделения служат процессы образования осадков и закрепление (фиксация) их в месте выпадения.

Процесс образования осадков является причиной формирования осадочных хроматограмм и обуславливает разделение веществ в порядке увеличения растворимости выделяющихся осадков. Отсюда растворимость осадков выступает как основной закон осадочной хроматографии.

Процесс закрепления осадков в месте их образования обеспечивает возможность протекания и многократного повторения первого процесса. При отсутствии закрепления осадков формирования хроматограммы не произойдет.

Расположение осадков сверху вниз по колонке или на бумаге от центра хроматограммы к периферии определяется отношением произведений растворимости осадков (или произведений активностей ионов). Так, в простейшем случае, когда хроматографируют раствор, содержащий одновалентные катионы A^+ и B^+ , образование осадков в колонке с осаждающим анионом Z^- выражается следующими уравнениями:



Для указанных осадков:

$$ПР_{AZ} = [A^+][Z^-]$$

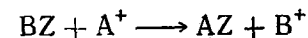
$$ПР_{BZ} = [B^+][Z^-]$$

откуда

$$\frac{[A^+]}{[B^+]} = \frac{ПР_{AZ}}{ПР_{BZ}} \quad (1)$$

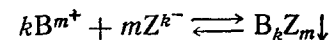
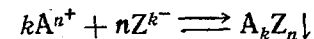
Предположим, что осадок AZ является менее растворимым, чем осадок BZ , а осадочно-хроматографическая колонка состоит из n элементарных слоев (Δx_1). В этом случае механизм образования осадочной хроматограммы в колонке в первом приближении можно представить следующим образом.

При соприкосновении порции раствора ΔV_1 с элементарным слоем колонки Δx_1 образуется осадок AZ , который остается в месте выпадения. При этом в данной порции раствора (ΔV_1) содержание катиона A^+ уменьшается до тех пор, пока его концентрация $[A^+]$ не достигнет величины, определяемой уравнением (1), после чего уже на следующем элементарном слое колонки Δx_2 начнет образовываться осадок BZ . Очередная свежая порция раствора ΔV_2 , пройдя зону осадка AZ и не вызывая при этом никаких качественных изменений, поступает в зону осадка BZ (элементарный слой колонки Δx_2). На границе раздела двух зон (зоны осадка AZ и зоны осадка BZ) в момент соприкосновения порции раствора ΔV_2 с осадком BZ происходит растворение последнего и образование на его месте осадка AZ :



При этом длина верхней зоны возрастает. Порция раствора ΔV_2 с уменьшенным содержанием катиона A^+ и несколько повышенным содержанием катиона B^+ , пройдя зону осадка AZ , поступает в следующий элементарный слой колонки Δx_3 , где и образуется осадок BZ ,—длина нижней зоны таким образом также все время возрастает. Очередная свежая порция раствора ΔV_3 вызывает в колонке аналогичные процессы, в результате которых увеличивается высота зон хроматограммы и происходит разделение веществ на зоны отдельно расположенных осадков.

Для многовалентных ионов образование осадков выражается уравнениями:



Порядок расположения зон этих катионов в колонке определяется отношением произведений активностей образующихся осадков

$A_k Z_n$ и $B_k Z_m$. Математически это условие может быть выражено следующим образом:

$$\frac{a_{A^{n+}}^k \cdot a_{Z^{k-}}^n}{a_{B^{m+}}^k \cdot a_{Z^{k-}}^m} = \frac{\text{ПР}_{A_k Z_n}}{\text{ПР}_{B_k Z_m}} \quad (2)$$

или

$$\frac{a_{A^{n+}}^{k-n}}{a_{B^{m+}}^{kn}} = \frac{(\text{ПР}_{A_k Z_n})^m}{(\text{ПР}_{B_k Z_m})^n} \quad (3)$$

Если не учитывать коэффициенты активности, то это уравнение принимает вид:

$$\frac{[A^{n+}]^{km}}{[B^{m+}]^{kn}} = \frac{(\text{ПР}_{A_k Z_n})^m}{(\text{ПР}_{B_k Z_m})^n} \quad (4)$$

где $[A^{n+}]$ и $[B^{m+}]$ — соответственно молярные концентрации катионов A^{n+} и B^{m+} ;

Z^{k-} — анион осадителя;

n — заряд иона, образующего менее растворимый осадок;

m — заряд иона, образующего более растворимый осадок;

k — заряд аниона осадителя.

Верхняя зона хроматограммы образуется менее растворимым осадком ($A_k Z_n$), концентрация же в этой зоне более растворимого осадка остается постоянной и определяется уравнением (4). Нижняя зона будет состоять только из осадка более растворимой соли.

Выпадение более растворимого осадка происходит при условии, если концентрация иона, образующего менее растворимый осадок, удовлетворяет уравнению:

$$[A^{n+}] = \sqrt[km]{\frac{(\text{ПР}_{A_k Z_n})^m [B^{m+}]^{nk}}{(\text{ПР}_{B_k Z_m})^n}} \quad (5)$$

Расчет значительно упрощается при хроматографировании эквивалентных ионов. Так, если $n=m$, то уравнение (5) примет вид:

$$[A^{n+}] = \sqrt[k]{\frac{\text{ПР}_{A_k Z_n} [B^{n+}]^k}{\text{ПР}_{B_k Z_n}}} \quad (6)$$

При $k=1$ и $m=n$ уравнение (5) еще более упростится:

$$[A^{n+}] = \frac{\text{ПР}_{A_k Z_n} [B^{n+}]}{\text{ПР}_{B_k Z_n}} \quad (7)$$

Разделение осадков в хроматограмме происходит тем лучше, чем сильнее различаются осадки по своей растворимости. Для того чтобы разделение веществ в осадочной хроматограмме происходило с наибольшей эффективностью, каждый элементарный акт должен сопровождаться значительным изменением концентрации одного вещества по отношению к концентрации другого. Из аналитической практики известно, что разделение двух осадков считается полным в том случае, если выпадение более растворимого осадка начинает происходить в тот момент, когда концентрация иона, образующего менее растворимый осадок, составляет величину, не превышающую 0,1% его первоначальной концентрации.

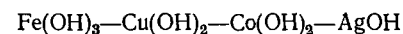
Если найденное значение концентрации катиона A^{n+} будет меньше или равно 0,1% его первоначальной концентрации, то теоретически разделение зон должно быть полное.

Концентрация осадителя, как следует из полученных уравнений, на полноту разделения ионов влияния не оказывает. В качестве примера рассмотрим следующий случай.

Будет ли происходить полное разделение катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ в виде гидроокисей из раствора, концентрация каждого вида ионов в котором равна 0,1 моль/л? Произведения растворимости гидроокисей этих ионов соответствуют следующим значениям:

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{Fe(OH)_3} &= 3,2 \cdot 10^{-38} & \text{ПР}_{Co(OH)_2} &= 2,0 \cdot 10^{-16} \\ \text{ПР}_{Cu(OH)_2} &= 5,6 \cdot 10^{-20} & \text{ПР}_{AgOH} &= 2,0 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Порядок распределения осадков в хроматограмме (см. стр. 168) будет следующий (сверху вниз):



Расчет возможности разделения зон проведем по парам:

а) Произойдет ли полное разделение $Fe(OH)_3$ и $Cu(OH)_2$? Значения показателей в этом случае: $k=1$; $n=3$; $m=2$. Концентрацию ионов Fe^{3+} в момент начала выпадения осадка $Cu(OH)_2$ определяем по уравнению (5):

$$[Fe^{3+}] = \sqrt{\frac{(\text{ПР}_{Fe(OH)_3})^2 [Cu^{2+}]^3}{(\text{ПР}_{Cu(OH)_2})^3}}$$

$$[Fe^{3+}] = \sqrt{\frac{(3,2 \cdot 10^{-38})^2 \cdot (0,1)^3}{(5,6 \cdot 10^{-20})^3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

что соответствует 10⁻⁸% его первоначальной концентрации.

Следовательно, в рассмотренном примере теоретически должно произойти полное разделение зон.

б) Произойдет ли полное разделение осадков $Cu(OH)_2$ и $Co(OH)_2$? В этом случае $k=1$; $n=2$; $m=2$, и расчет можно вести

по уравнению (7). Концентрация иона Cu^{2+} в растворе в момент начала выпадения осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$ будет соответствовать:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} [\text{Co}^{2+}]}{\text{ПР}_{\text{Co}(\text{OH})_2}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{5,6 \cdot 10^{-20} \cdot 0,1}{2 \cdot 10^{-16}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

что составляет 0,028% его первоначальной концентрации. Теоретически разделение этих зон также произойдет.

в) Произойдет ли полное разделение осадков $\text{Co}(\text{OH})_2$ и AgOH ? Значение показателей в этом случае: $k=1$; $n=2$; $m=1$. Концентрация ионов Co^{2+} в растворе к началу выпадения осадка AgOH будет соответствовать:

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Co}(\text{OH})_2} [\text{Ag}^+]^2}{(\text{ПР}_{\text{AgOH}})^2}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-16} (0,1)^2}{(2,0 \cdot 10^{-8})^2} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

что составляет 5% его первоначальной концентрации. В этом случае разделение зон будет неполное.

Приведенные расчеты дают основание полагать, что должна образоваться хроматограмма, состоящая из зон (сверху—вниз): $\text{Fe}(\text{OH})_3$, затем $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и, наконец, зоны, содержащей два осадка— $\text{Co}(\text{OH})_2$ и AgOH , с преимущественной концентрацией в верхней части ее осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$, в нижней—осадка AgOH . Полученные экспериментальные результаты полностью подтверждают данные теоретического расчета³.

Говоря об условиях теоретически полного разделения зон, следует исходить из предположения, что выпадающий осадок имеет точно стехиометрический состав, отвечающий его формуле, и что он не содержит других ионов, присутствующих в растворе. Практически выпадение абсолютно чистого осадка редкое явление. Известно, что образующийся осадок может содержать другие ионы вследствие различного рода соосаждения. Процесс соосаждения может идти в результате сорбции посторонних, находящихся в растворе ионов на поверхности частиц выпадающего осадка, окклюзии, т. е. сорбции посторонних ионов из раствора во время роста кристаллов осадка, образования химических соединений присутствующих ионов раствора с основным веществом осадка, изоморфное соосаждение и т. д.

Улучшение разделения зон в хроматограмме может быть достигнуто промыванием их водой. В этом случае происходит вымывание из зоны основного осадка большинства механически задержанных или соосажденных ионов. Вследствие этого улучшается

зональное размещение осадков без нарушения последовательности в расположении ранее полученных осадков.

Поэтому полученные первичные осадочные хроматограммы рекомендуется во всех случаях промывать с целью улучшения разделения и визуального наблюдения окрашенных соединений.

Осадочные хроматограммы с течением времени часто изменяются. Изменение хроматограмм во времени носит название «вторичных явлений». Последние выражаются сравнительным увеличением размеров зон хроматограмм, образованием в нижней части хроматограммы зоны, более интенсивно окрашенной по сравнению с основной зоной, образованием различно окрашенных колец в хроматограмме; в отдельных случаях имеет место исчезновение зоны и т. д. Вторичные явления вызываются старением осадков, сползанием их под действием силы тяжести, образованием комплексных соединений и другими причинами^{3, 4}.

Поэтому изучение осадочных хроматограмм рекомендуется проводить через 3—5 мин после их образования.

Осадочную хроматографию применяют для решения различных вопросов, одним из которых является качественный анализ ионов⁶⁻¹³.

Интересной особенностью осадочных хроматограмм является равномерное распределение осадка по высоте зоны в хроматограмме, наличие ровных, резких границ зоны. Эта особенность дает возможность использовать осадочно-хроматографический метод для количественного определения веществ в растворах, используя в качестве критерия величину зон в осадочных хроматограммах^{3, 14-19}.

Осадочная хроматография является высокочувствительным методом^{3, 5, 7}, вследствие чего ее можно применять для определения микропримесей веществ в различных объектах^{3-5, 20-24}.

В последнее время осадочную хроматографию применяют не только для качественного и количественного определения веществ, но и для решения других задач, к числу которых относятся разделение и выделение веществ, концентрирование растворов^{23, 25-31} и т. д.

Широкому использованию осадочной хроматографии способствует доступность и простота эксперимента без применения дорогостоящей сложной аппаратуры, незначительный расход реактивов при достаточной точности определений.

ВИДЫ ОСАДОЧНЫХ ХРОМАТОГРАММ

При образовании осадков в колонке возможны два случая¹:

- 1) образование осадков в жидкой фазе;
- 2) образование осадков в результате взаимодействия жидкой фазы (раствора) и твердой (колонки).

Исходя из возможных случаев образования осадков, можно указать два вида осадочных хроматограмм. К первому виду относятся те хроматограммы, которые формируются на колонках, содержащих только одно вещество, служащее носителем, и образование осадков происходит в жидкой фазе. В качестве такого вещества может быть использовано высокодисперсное нерастворимое в применяемом растворителе соединение, обладающее высокоразвитой поверхностью и не вступающее в химическое взаимодействие с хроматографируемым раствором.

Образование осадков на таких колонках происходит вследствие различных причин: малой растворимости отдельных компонентов смеси, изменения величины рН среды и других. Примером таких осадочных хроматограмм является образование зон на колонках окиси алюминия.

К этому виду хроматограмм относятся также хроматограммы, образующиеся на колонках, содержащих вещества, малорастворимые в применяемом растворителе и образующие с ионами хроматографируемого раствора малорастворимые осадки. К числу таких хроматограмм относятся хроматограммы, полученные на *о*-оксихинолине, диметилглиоксими и т. д.

При формировании хроматограмм на таких веществах часть этого реагента переходит в жидкую фазу и вступает в реакцию с хроматографируемым раствором. Остальная часть колонки остается в твердом состоянии и играет роль носителя.

К этому же виду в основном относятся осадочные хроматограммы, которые формируются на колонках, содержащих ионообменные смолы, обменный ион которых способен образовывать малорастворимые осадки с компонентами хроматографируемого раствора.

Образование осадков в этом случае может быть представлено следующим образом. В первый момент при соприкосновении раствора с ионообменником происходит обменная реакция между ионами раствора и одноименно заряженными ионами ионообменника, и уже затем перешедшие в раствор из ионообменной смолы ионы реагируют с противоположно заряженными ионами раствора, образуя осадки.

Ко второму виду осадочных хроматограмм относятся те хроматограммы, которые формируются в колонках, содержащих два вещества, одно из которых является практически нерастворимым в применяемом растворителе и называется носителем, другое, достаточно растворимое и химически взаимодействующее с компонентами хроматографируемого раствора, называется осадителем. Образование осадков в таких колонках происходит в результате взаимодействия хроматографируемых ионов с осадителем. К этому виду осадочных хроматограмм относятся хроматограммы, образующиеся на колонках, состоящих из механической смеси носителя и осадителя.

Все указанные виды осадочных хроматограмм могут быть получены в колоночном варианте, на бумаге могут быть получены только некоторые виды таких хроматограмм.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ХРОМАТОГРАММ

Осадочная хроматография в колонках^{2, 3}

Получение первичной хроматограммы. Первичной хроматограммой принято называть хроматограмму, полученную непосредственно после пропускания хроматографируемого раствора через колонку. Для этого в колонку, содержащую смесь носителя и осадителя, вносят определенный объем исследуемого раствора. Изучение осадочной хроматограммы рекомендуется проводить через 3—5 мин после ее образования.

Получение промытой хроматограммы. Для наилучшего разделения осадков в колонке первичную хроматограмму рекомендуется промыть чистым растворителем, пропуская его через колонку. Промывание хроматограммы растворителем дает возможность получить зоны, содержащие практически осадок только одного компонента при условии, если растворимости полученных осадков значительно различаются. Операция промывания первичной осадочной хроматограммы сопровождается обычно расширением зон; особенно сильно увеличиваются в размерах нижние зоны. Процесс расширения зон происходит до определенного предела, после чего дальнейшее промывание, как правило, не приводит к изменению положения зон в колонке. При промывании растворителем относительное расположение осадков не изменяется.

Другая картина наблюдается при промывании первичной осадочной хроматограммы растворителями, селективно растворяющими некоторые осадки в хроматограмме. При этом растворимый в данном растворителе осадок полностью вымывается из колонки, чем достигается его количественное отделение. Если хроматограмму промывать растворителем, неодинаково растворяющим различные осадки, то происходит последовательное вымывание зон в порядке, соответствующем уменьшению растворимости осадков в применяемом растворителе. Зоны, состоящие из осадков, нерастворимых в данном растворителе, остаются на месте. Все это делает возможным полное разделение веществ.

Получение проявленной хроматограммы. В случае бесцветной осадочной хроматограммы или содержащей осадки, имеющие нехарактерные окраски, обнаружение ионов в хроматограмме достигается ее проявлением.

Хроматограммы можно проявлять тремя способами:

1) пропусканием раствора проявителя через колонку с первичной промытой осадочной хроматограммой;

2) внесением проявителя (чаще всего индикатора) в хроматографируемый раствор перед его исследованием;

3) введением проявителя в состав смеси колонки.

Получение вытеснительной хроматограммы. Вытеснение зон в осадочных хроматограммах можно проводить путем пропуска через колонку с первичной хроматограммой раствора вещества-вытеснителя, образующего с осадителем малорастворимое соединение. Если вытеснитель дает с осадителем осадок, растворимость которого меньше растворимости всех других осадков, то наблюдается перемещение вниз всей хроматограммы в порядке, соответствующем расположению зон в первичной хроматограмме. При этом наблюдается частичное расширение зон, а в ряде случаев и смещение их относительно друг друга.

Иногда по условиям опыта необходимо вытеснить из колонки лишь некоторые осадки. В таком случае в колонку после получения первичной хроматограммы вводят раствор вытеснителя, образующего малорастворимое соединение, занимающее по своей растворимости промежуточное положение по отношению к другим осадкам. При промывании таким вытеснителем осадочной хроматограммы обычно происходит вытеснение лишь той части ее, которая лежит ниже зоны, образуемой вытеснителем с осадителем. Верхняя часть хроматограммы остается без изменения.

Осадочная хроматография на бумаге⁵

Получение первичной хроматограммы. Роль носителя в этом случае играет фильтровальная бумага. Первичная осадочная хроматограмма получается путем нанесения нескольких капель исследуемого раствора на бумагу, предварительно пропитанную осадителем и высушенную на воздухе. По мере впитывания раствора образуется хроматограмма, осадки в которой представлены в виде колец, располагающихся от центра к периферии, в порядке увеличения их растворимости.

Получение промытой хроматограммы. В бумажной осадочной хроматографии промывание хроматограммы преследует те же цели, что и в колоночной.

Промытая хроматограмма получается путем нанесения нескольких капель растворителя в центр осадочной хроматограммы, причем каждую каплю растворителя наносят после полного впитывания предыдущей. При этом чередование зон отдельных малорастворимых соединений не нарушается, но наблюдается увеличение зон. Как правило, эта тенденция к расширению возрастает для зон, располагающихся по радиусу от центра к периферии.

Получение проявленной хроматограммы. При недостаточном выявлении зон в первичной хроматограмме последнюю проявляют

реагентом-проявителем, для чего первичную промытую хроматограмму предварительно высушивают. Раствор проявителя можно наносить на бумагу: а) пульверизатором, б) мягкой кисточкой, в) капилляром. При первом варианте проявления осадочную хроматограмму опрыскивают проявителем по всей поверхности бумаги. Во втором случае кисточкой с раствором проявителя проводят полосы от центра хроматограммы к периферии. Таких полосок можно провести несколько и различными реагентами. При последнем варианте проявления хроматограммы реагент-проявитель вносится в центр или в места расположения зон хроматограммы при помощи капилляра.

НОСИТЕЛИ, ОСАДИТЕЛИ И ПРОЯВИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Носители. Носителем в осадочной хроматографии может являться малорастворимое вещество с высокоразвитой поверхностью, обладающее определенным сродством к применяемому осадителю или осадку, и химически индифферентное к компонентам хроматографируемого раствора, за исключением случая, когда носитель одновременно выполняет и роль осадителя, например диметилглиоксим и др. (см. стр. 186).

Для визуального наблюдения осадочных хроматограмм желательно, чтобы носитель имел светлую окраску.

В литературе описано применение в качестве носителей: силикагеля, крахмала, окиси алюминия, гидроокиси алюминия, сульфата бария, кварца, асбеста, анионитов, катионитов, окиси цинка, окиси кальция, стеклянного порошка, отбеливающей глины, сульфогля и др.¹⁻⁶

Наилучшее осадочно-хроматографическое разделение и определение веществ в большинстве случаев получается при использовании окиси алюминия, обладающей светлой окраской, высокоразвитой поверхностью и обеспечивающей быстрое фильтрование. Окись алюминия применяют как безводную, т. е. практически не обладающую способностью к ионному обмену, так и в анионной форме.

Целесообразность применения того или иного вещества в качестве носителя в каждом отдельном случае определяется природой осадителя, природой хроматографируемых веществ и устанавливается экспериментально.

На образование осадочных хроматограмм оказывает влияние дисперсность носителя. Чем мельче носитель, тем полнее происходит взаимодействие хроматографируемого раствора с осадителем, тем компактнее зона и легче ее визуального наблюдение. Величина зерна носителя в осадочно-хроматографическом определении веществ должна находиться в пределах 0,02—0,1 мм.

Осадители. В качестве осадителей могут быть использованы как неорганические^{2, 3, 5}, так и органические соединения³, способные образовывать малорастворимые осадки с хроматографируемыми соединениями. Необходимым условием, предъявляемым к осадителям, является их сорбируемость на носителе. Сорбция осадителей может быть либо молекулярная, либо ионообменная, что определяется природой как осадителей, так и носителей. Мало-диссоциирующие вещества сорбируются молекулярно; вещества, способные к диссоциации, на ионите сорбируются в виде ионов.

В случае если сорбируемость осадителя на носителе неизвестна, ее определяют экспериментально. Для этого через колонку с носителем пропускают 0,2—0,5 мл раствора осадителя определенной концентрации. Если раствор осадителя окрашен, на колонке образуется окрашенная зона, ниже которой располагается бесцветная зона, образовавшаяся вследствие смачивания растворителем носителя³.

В тех случаях, когда осадитель образует в колонке неокрашенную зону, ее проявляют веществом, взаимодействующим с осадителем с образованием малорастворимого окрашенного соединения. Образование ниже окрашенной осадка бесцветной зоны указывает на сорбируемость осадителя на данном носителе.

Концентрация осадителя в смеси должна быть оптимальной, обеспечивающей полное осаждение хроматографируемого вещества. По данным ряда исследователей, для неорганических веществ концентрация ионов осадителя не должна быть менее 0,5 мг-экв на 1 г носителя, для органических веществ концентрация осадителей должна находиться в пределах³ 1—4%.

Проявители. В качестве проявителей в осадочной хроматографии применяют как неорганические соединения, так и органические реагенты—комплексобразующие и внутрикомплексобразующие вещества, а также вещества-индикаторы.

В зависимости от природы проявителя при проявлении осадочных хроматограмм могут происходить следующие случаи образования окрашенных соединений, позволяющих по специфичности их окраски предполагать наличие тех или иных ионов в хроматограмме.

1. Образование малорастворимого соединения, растворимость которого меньше растворимости осадка в первичной хроматограмме.

2. Образование комплексных или внутрикомплексных растворимых соединений с очень малой константой нестойкости, вследствие чего малорастворимые соединения переходят в растворимые.

3. Образование окрашенных адсорбционных соединений в результате взаимодействия осадка и индикатора.

В первом и последнем случаях при проявлении хроматограмм относительное размещение осадков в колонке при проявлении не

нарушается. Во втором случае осадочная хроматограмма разрушается вследствие образования растворимых соединений, перемещающихся вниз по колонке.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осадочные хроматограммы в колонках. Наиболее распространенным является случай, когда в осадочной хроматографии «колонка» представляет собой смесь, состоящую из двух веществ, одно из которых—осадитель—вступает в реакцию с хроматографируемым ионом с образованием характерно окрашенного малорастворимого соединения; второе—носитель, на котором закрепляется образующийся осадок.

В зависимости от способа внесения осадителя в колонку различают два варианта приготовления колонок: «сухой» и «мокрый».

В первом случае носитель и осадитель смешивают в сухом виде в определенных весовых соотношениях. Вещества тщательно перемешивают и полученную смесь помещают в колонку. Содержимое колонки уплотняют постукиванием колонки о твердую поверхность и дополнительно стеклянным пестиком до прекращения усадки, после чего в колонку вводят определенный объем хроматографируемого раствора.

Осадитель можно вводить в носитель в виде раствора, растворив его предварительно в воде. В этом случае полученную смесь высушивают при тщательном перемешивании. Этот способ обеспечивает более мелкодисперсное и равномерное распределение осадителя в смеси.

При «мокром» способе носитель пропитывают раствором осадителя непосредственно перед хроматографированием исследуемого раствора, который вносят в колонку после полного насыщения ее осадителем.

В колонку, наполненную определенной смесью на $\frac{2}{3}$ ее высоты, вводят 2—3 капли исследуемого раствора (при качественных определениях веществ) или при количественных определениях) 3—5 капель воды для промывания хроматограммы и затем несколько капель (3—5) раствора проявителя.

Осадочные хроматограммы на бумаге. Полосу фильтровальной бумаги пропитывают осадителем, погружая ее в 4—5%-ный раствор соответствующего вещества. Пропитанную бумагу через 3—5 мин вынимают из раствора и высушивают на воздухе.

В некоторых случаях, из-за неустойчивости осадителя, последний наносят на бумагу непосредственно перед хроматографиро-

ванием исследуемой смеси. Определенный объем исследуемого раствора наносят на бумагу после полного впитывания осадителя, но без предварительного ее высушивания. Затем на бумагу наносят одну-две капли воды и, если необходимо, после полного впитывания воды две-три капли раствора проявителя.

АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ В ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Описание хроматографической колонки дано на стр. 47. Смесь помещают в колонку при помощи воронки с оттянутым концом. Раствор в колонку вносят мерной пипеткой, на бумагу — микропипеткой. При количественном определении веществ в растворах следует использовать колонки одинакового внутреннего диаметра. Однако получение хроматограмм возможно также на колонках любого диаметра, но при этом диаметр одной из них, используемый при построении калибровочных кривых, принят за стандартный³.

Для приведения высоты зоны (в мм), полученной на колонке произвольного диаметра, к величине, соответствующей высоте зоны на колонке, диаметр которой принят за стандартный, исходят из равенства объемов образующихся осадков одного и того же иона на колонках различных диаметров при одинаковых условиях:

$$V_{\text{рабоч.}} = V_{\text{станд.}}$$

Отсюда

$$\frac{\pi D_{\text{рабоч.}}^2 h_{\text{рабоч.}}}{4} = \frac{\pi D_{\text{станд.}}^2 h_{\text{станд.}}}{4}$$

Следовательно

$$h_{\text{станд.}} = \frac{D_{\text{рабоч.}}^2 h_{\text{рабоч.}}}{D_{\text{станд.}}^2}$$

где $D_{\text{рабоч.}}$ — диаметр колонки, в которой получают хроматограмму, мм;

$h_{\text{рабоч.}}$ — высота зоны на рабочей колонке, мм;

$D_{\text{станд.}}$ — диаметр колонки, принятый за стандартный, мм;

$h_{\text{станд.}}$ — высота зоны на стандартной колонке, мм.

Однако высота зоны, рассчитанная по формуле, несколько отличается от эмпирической, вследствие чего в формулу вводится коэффициент, и она принимает вид:

$$h_{\text{станд.}} = \frac{D_{\text{рабоч.}}^2 h_{\text{рабоч.}}}{D_{\text{станд.}}^2} K$$

Величину K определяют в каждом отдельном случае экспериментально.

Для исключения влияния диаметра колонок на высоту зоны хроматограммы, а следовательно, и на точность количественного определения рекомендуется применять калиброванные колонки. В этом случае измеряют не высоту зоны (мм), а ее объем (см³).

Качественный анализ смеси веществ может быть осуществлен с помощью ряда приемов, из большого числа которых мы остановимся на наиболее доступных.

Определение при помощи цветных реакций с осадителем. В основе качественного определения веществ лежит способность их взаимодействовать с осадителем с образованием малорастворимых, характерно окрашенных соединений. По специфической окраске, свойственной каждому соединению, можно судить о наличии в хроматографируемом растворе тех или иных веществ.

Определение при помощи проявителей. В основе этого метода лежит способность ряда веществ взаимодействовать с малорастворимыми осадками с переводением последних либо в новые, менее растворимые, либо в растворимые, характерно окрашенные соединения. В результате проявления на неокрашенной первичной хроматограмме образуется ряд окрашенных зон, позволяющих по специфической окраске соединения предполагать наличие в хроматографируемом растворе тех или иных веществ.

Анализ хроматограмм в ультрафиолетовом свете. Анализ бесцветных осадочных хроматограмм может быть проведен в ультрафиолетовом свете, если образующиеся в хроматограмме осадки флуоресцируют. Для обнаружения зон в хроматограмме к носителю добавляют также люминофоры в количестве 2—3% от массы смеси в колонке.

Радиохроматографический метод. Метод основан на использовании радиоактивных индикаторов³². Определение веществ заключается в том, что трубку из стекла или другого инертного водонепроницаемого материала высотой 100—120 мм и диаметром 4—5 мм заполняют смесью носителя и осадителя. В колонку вводят определенный объем хроматографируемого раствора, содержащего радиоактивный индикатор. После формирования первичной промытой или проявленной хроматограммы исследуют распределение радиоактивного вещества вдоль зоны. Технику определения веществ см. на стр. 187.

ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Осадочная хроматография на колонке

Хроматограммы гидроокисей железа (III), никеля, меди, кобальта, марганца (II)

Готовят смесь анионной окиси алюминия и едкого натра. Содержание OH^- ионов в смеси должно составлять 0,5 мг-экв на 1 г носителя. Осадитель предварительно растворяют в воде и раствор смешивают с носителем. Смесь сушат в термостате при температуре не выше +50 °C до воздушно-сухого состояния.

Заполняют этой смесью серию колонок, смесь уплотняют постукиванием колонки о твердую поверхность. Затем получают осадочные хроматограммы отдельных ионов. Для этого в колонки вносят по две-три капли растворов солей исследуемых катионов. По мере фильтрования растворов на колонках образуются окрашенные зоны. При хроматографировании неокрашенных ионов или при низкой концентрации исследуемых веществ в растворе, когда появление окрашенных зон на колонке не наблюдается, хроматограммы рекомендуются проявить веществами-проявителями. Проявители в объеме 5—6 капель вносят в колонку только после полного формирования осадочной хроматограммы.

Для исследуемых ионов рекомендуется применять проявители, указанные в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Проявители осадочных хроматограмм		
Определяемый ион	Проявитель	Окраска зоны
Fe ³⁺	Ферроцианид калия, 2 н. уксусная кислота	Синяя
Ni ²⁺	Диметилглиоксим	Красно-розовая
Ni ²⁺	Рубеановодородная кислота	Фиолетовая
Co ³⁺	Рубеановодородная кислота	Коричневая
Co ²⁺	Нитрозо-R-соль	Красная
Mn ²⁺	Аммиачный раствор нитрата серебра	Черная
Cu ²⁺	Рубеановодородная кислота	Черная
Cu ²⁺	Ферроцианид калия	Пурпурно-красная

После изучения осадочных хроматограмм отдельных ионов следует приготовить осадочные хроматограммы тех же ионов при различных парных сочетаниях их в растворе, а также хроматограмму смеси всех ионов при одновременном их присутствии в растворе.

Раствор смеси катионов получают путем смешивания 1 н. растворов солей соответствующих катионов в равных объемах.

Расположение осадков на первичных хроматограммах соответствует увеличению растворимости образующихся гидроокисей (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Порядок расположения гидроокисей на первичной хроматограмме			
Осадок	ПР	Осадок	ПР
Fe(OH) ₃	3,8 · 10 ⁻³⁸	Fe(OH) ₂	4,8 · 10 ⁻¹⁶
Cu(OH) ₂	5,6 · 10 ⁻²⁰	Mn(OH) ₂	4,0 · 10 ⁻¹⁴
		Ni(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁴
		Co(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻⁸

Полученные хроматограммы промывают двумя-тремя каплями воды и проявляют соответствующими проявителями путем последовательного пропуска их через промытые хроматограммы.

В случае хроматографирования сложной смеси различные ионы обнаруживают путем проявления их на различных колонках с первичными промытыми хроматограммами. Предварительно рекомендуется сделать для каждой пары расчет теоретической возможности разделения данных ионов; полученные результаты сравнивают с экспериментальными данными.

Хроматограммы гидроокисей ртути (I и II), висмута, меди (II), кадмия, серебра

Готовят серию колонок, аналогичную описанной выше. Получают осадочные хроматограммы гидроокисей указанных катионов в отдельности. Хроматограммы промывают двумя-тремя каплями воды и проявляют реагентами-проявителями, приведенными в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

Проявители осадочных хроматограмм		
Определяемый ион	Проявитель	Окраска зоны
[Hg ₂] ²⁺	Тиомочевина	Черная
Hg ²⁺	Иодид калия	Оранжево-красная
Bi ³⁺	Тиомочевина	Желтая
Cu ²⁺	Рубеановодородная кислота	Черная
Cd ²⁺	Сероводородная вода	Желтая

Ионы серебра проявляются на колонке без применения проявителя по истечении некоторого времени после формирования хроматограммы, при этом в нижней части хроматограммы под зоной, содержащей ионы меди, образуется узкое коричневое кольцо окиси серебра.

Хроматографируя растворы смеси солей тех же катионов в различных сочетаниях, а также смесь всех катионов при одновременном их присутствии в растворе, получают первичные, промытые и проявленные хроматограммы.

На первичных хроматограммах расположение осадков, так же как и в предыдущем случае, определяется их растворимостью (табл. 10). Рекомендуется провести расчет теоретической возможности разделения ионов; полученные результаты сравнивают с экспериментальными данными.

Хроматограммы катионов четвертой аналитической группы на ионите в J⁻форме⁶

Аниониты марок ТН, Н, ДН, ММГ измельчают в ступке, просеивают и для работы применяют фракцию с размером зерна 0,05—0,1 мм. Анионит заливают водой и оставляют для набухания на 24 ч, после чего сорбент помещают в колонку и промывают 5%-ным раствором соляной кислоты, а затем горячей водой до тех пор, пока рН элюата не будет 2,5.

Далее сорбент обрабатывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия до полного удаления Cl⁻-ионов. Избыток бикарбоната натрия отмывают водой (до рН 7,4—8). Ионообменник переводят из HCO₃⁻ формы в J⁻ форму обработкой его 0,2 н. раствором иодистоводородной кислоты до полного насыщения. Сорбент еще раз отмывают водой (рН промывной воды 2,5—3), отжимают между двумя листами фильтровальной бумаги и используют в работе.

Для получения хроматограмм в колонку помещают ионообменник в J-форме. Высота слоя его составляет 20—30 мм. Вводят в колонку 0,03—0,2 мл исследуемого раствора с концентрацией исследуемых катионов 0,25—4,0 мг-экв/мл. Расположение и окраска зон полученных хроматограмм указаны в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Хроматограммы катионов четвертой аналитической группы на анионитах в J⁻форме

Катионы	Последовательность расположения зон в колонке (сверху вниз)
Серебра Ртут (II) Висмута	Светло-желтая зона (Ag ⁺ -ионы) Коричнево-красная зона (Hg ²⁺ - и Bi ³⁺ -ионы) Черная зона висмута, ниже—желтая зона, содержащая [BiJ ₄] ⁻ -ионы
Серебра Меди (II)	Серая зона (Ag ⁺ -ионы; светло-желтая зона AgJ окрашена примесями) Бурая зона свободного иода, образовавшегося в зоне, содержащей Cu ²⁺ -ионы, вследствие окисления иодида ионами Cu ²⁺
Висмута	Черная зона (Bi ³⁺ -ионы) С течением времени хроматограмма изменяется
Серебра Ртут (II) Свинца	Светло-желтая зона (Ag ⁺ -ионы) Красная зона (Hg ²⁺ -ионы) Узкая желтая зона (Pb ²⁺ -ионы)
Ртут (II) Висмута Меди (II)	Красная зона (Hg ²⁺ -ионы) Черная зона (Bi ³⁺ -ионы) Бурая зона от выделившегося свободного иода свидетельствует о присутствии Cu ²⁺ -ионов в хроматограмме

Хроматограммы хлорид-, иодид-, бромид-ионов с осадителем—нитратом серебра³³

Смесь, состоящую из безводной окиси алюминия и нитрата серебра, смешанных в соотношении соответственно 180 : 1, помещают в хроматографическую колонку и после ее уплотнения вводят три-четыре капли исследуемого раствора. Концентрация галогенидов не должна быть ниже 0,0001 г-экв/л. После фильтрации образуется хроматограмма со следующим расположением осадков: AgJ, AgBr, AgCl, что соответствует растворимости указанных соединений.

На солнечном свете происходит проявление хроматограммы и последняя приобретает следующий вид: вверху—желтая зона иодида серебра, ниже—серо-голубая зона бромида серебра и затем фиолетово-серая зона хлорида серебра.

Осадочная хроматография на бумаге

Хроматограммы⁵ иодидов серебра, висмута, меди, свинца и ртути (I и II)

Фильтровальную бумагу марки «синяя лента» пропитывают 5%-ным раствором иодида калия и высушивают на воздухе.

На пропитанную осадителем бумагу наносят капилляром по две капли 0,25 н. растворов солей указанных катионов. По мере впитывания растворов бумагой образуются окрашенные хроматограммы.

В присутствии ионов [Hg₂]²⁺, Pb²⁺, Ag⁺ окраска зон хроматограммы соответствует окраске их иодистых соединений:

Зона, содержащая ионы ртути (I)	черно-зеленая
» » » свинца	ярко-желтая
» » » серебра	светло-желтая

При получении хроматограмм ионов Bi³⁺ и Hg²⁺ в первый момент наблюдаются окраски зон, характерные для иодистых соединений: черная—соответствующая образованию BiJ₃, и оранжево-красная—HgJ₂. По мере дальнейшего впитывания раствора наблюдаются изменения хроматограмм вследствие вторичных явлений. Наличие таковых обуславливается избытком иодида калия по отношению к концентрации исследуемых ионов, в результате чего образуются растворимые комплексы: [BiJ₄]⁻—желтого цвета и [HgJ₄]⁻—бесцветное соединение.

Вследствие вторичных процессов и образования растворимых соединений расположение зон в хроматограммах не соответствует растворимости осадков.

При получении хроматограммы ионов меди образуется бурая зона, свойственная выделившемуся свободному иоду (см. стр. 182).

Индивидуальные осадочные хроматограммы иодидов достаточно наглядны и в большинстве своем не требуют проявления. Однако одинаковая желтая окраска иодидов серебра и свинца, а также комплексного соединения висмута затрудняет определение этих ионов при совместном их присутствии в растворе. Поэтому рекомендуется либо дополнительно проявлять подобные хроматограммы, либо обнаруживать эти ионы на другом осадителе.

Как и ранее, сначала получают осадочные хроматограммы смеси двух ионов, а также хроматограмму смеси всех ионов при одновременном присутствии их в растворе. Хроматограммы промывают двумя-тремя каплями воды, внося ее капилляром в центр пятна.

Ионы $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Bi^{3+} обнаруживают на первичной хроматограмме по окраске их иодистых соединений, ионы меди—по бурой окраске свободного иода, ионы серебра—на бумаге с осадителем едким натром по образованию черной зоны, ионы свинца—проявлением родизоната натрия по образованию розово-фиолетовой зоны.

Для получения проявленной хроматограммы ионов свинца рекомендуется применять следующий прием. Осадочную хроматограмму подсушивают на воздухе, а затем, поддерживая хроматограмму в вертикальном положении, наносят две-три капли родизоната натрия на верхний край бумаги над хроматограммой. Капли проявителя перемещаются сверху к центру хроматограммы по радиусу. На пути следования капли в месте расположения ионов свинца образуется характерно окрашенное пятно. Определив таким образом место расположения зоны, содержащей ионы свинца, можно проявить и всю зону.

Хроматограммы силикатов меди, кобальта, и никеля^б

Фильтровальную бумагу пропитывают осадителем (5%-ным раствором силиката натрия) и высушивают на воздухе. Микропипеткой наносят на бумагу отдельно одну-две капли растворов солей каждого из указанных катионов. Хроматограммы промывают водой, а затем двумя-тремя каплями 10%-ного раствора аммиака, после чего высушивают и проявляют рубановодородной кислотой. Хроматограмма, содержащая ионы меди, приобретает черно-зеленую окраску, ионы никеля—фиолетовую, ионы кобальта—коричневую.

Можно получить первичную, промытую и проявленную хроматограмму указанных ионов при одновременном их присутствии в растворе. На проявленной хроматограмме в этом случае зоны располагаются от центра к периферии в следующем порядке: медь—кобальт—никель.

На бумагу, пропитанную 5%-ным водным раствором тиомочевины и высушенную на воздухе, наносят отдельно одну-две капли 0,25 н. растворов, содержащих указанные ионы. Хроматограммы промывают водой и проявляют 0,05%-ным раствором дитизона в бензоле.

После этого получают осадочную хроматограмму смеси всех ионов при одновременном их присутствии в растворе. Хроматограмму промывают двумя-тремя каплями воды и проявляют указанным проявителем. Наблюдают образование окрашенных зон от центра к периферии: черная зона содержит ионы ртути (I, II); серая—ионы меди; желтая—ионы кадмия; розовая—ионы цинка; темно-серая—ионы никеля и кобальта.

ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Количественное определение при помощи осадочно-хроматографического метода можно проводить двумя способами: определение макроколичеств веществ в растворе по величине зоны хроматограммы и определение микроколичеств с использованием принципа предельного разбавления.

Величина зоны как критерий количественного определения веществ

В основу макроколичественного определения веществ положена главная особенность осадочных хроматограмм, связанная с равномерным распределением веществ в зоне, следствием чего является наличие прямой зависимости между величиной зон осадочных хроматограмм и концентрацией исследуемого раствора (рис. 41).

Сущность указанного метода состоит в том, что для каждого конкретного случая предварительно строят калибровочную кривую (рис. 42) зависимости величины зоны хроматограммы от концентрации растворов (анализируемый объем 0,2 мл), а затем при тех же условиях получают осадочную хроматограмму того же вещества, но неизвестной концентрации, после чего по калибровочной кривой определяют его концентрацию.

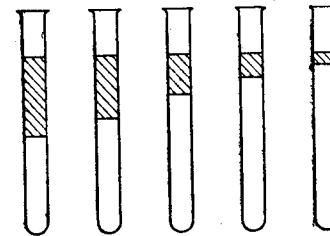


Рис. 41. Зависимость высоты зоны хроматограммы от концентрации соответствующих ионов.

Калибровочную кривую строят следующим образом. В колонки с одинаковыми, предварительно измеренными внутренними диаметрами (или калиброванные), вносят соответствующую смесь, которую тщательно уплотняют постукиванием колонки о твердую поверхность с дополнительным уплотнением стеклянным пестиком до получения плотного, однородного слоя.

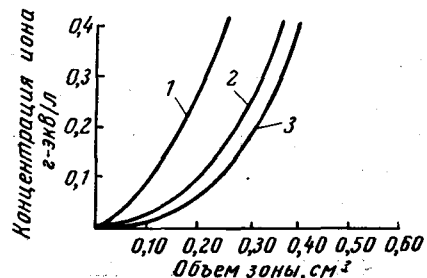


Рис. 42. Кривые зависимости объемов зон хроматограмм различных ионов от концентрации их в растворах: 1—осадитель купферрон, хроматографируемый ион Fe^{3+} ; 2—осадитель α -нитрозо- β -нафтол, хроматографируемый ион Co^{2+} ; 3—осадитель ксантогенат калия, хроматографируемый ион Sn^{IV} .

Для определения концентрации ионов необходимо приготовить 3—4 колонки с определенной смесью, которую тщательно уплотняют указанным способом (см. стр. 177).

Вносят в колонки по 0,2 мл исследуемого раствора. По истечении 3—5 мин проводят определение величин зон хроматограммы. На основании средней величины зоны по предварительно построенному графику определяют концентрацию исследуемого вещества.

Указанным способом можно определять содержание различных веществ в растворе.

Условия определения некоторых неорганических ионов приведены в табл. 13.

Определение никеля³

Готовят серию от 0,01 н. до 0,5 н. растворов нитрата никеля путем последовательного разбавления 1 н. раствора дистиллированной водой.

Серию колонок наполняют смесью безводной окиси алюминия с диметилглиоксимом и тщательно уплотняют. Вносят в колонки по 0,2 мл приготовленных растворов и через 3—5 мин после полного впитывания последних измеряют величину зон хроматограмм.

Для каждой концентрации следует получить 3—4 параллельные хроматограммы.

Строят калибровочную кривую в соответствующих координатах. Затем получают осадочную хроматограмму ионов никеля из раствора неизвестной концентрации, установив такое же значение pH, которое было в стандартных растворах (параллельно проводят 3—4 определения). На основании среднего объема зоны хроматограммы по калибровочной кривой определяют концентрацию никеля в растворе.

Многосвязные ионы в растворе должны отсутствовать.

Распределение осадка фосфата кобальта по длине зоны

Равномерное распределение осадка по длине зоны может быть доказано как обычными аналитическими методами, так и с применением меченых атомов. Последний метод наиболее быстр по выполнению.

В стеклянную трубку диаметром 4—5 мм и длиной 120—130 мм вносят предварительно приготовленную смесь носителя и осадителя. В качестве первого используют безводную окись алюминия, предварительно переведенную в анионную форму³. Осадитель—гидрофосфат натрия—берут в соотношении 0,5 мг-экв осадителя на 1 г носителя. Тщательно смешивают 5 мл 1 н. раствора гидрофосфата натрия с 10 г безводной окиси алюминия и высушивают при 45—50 °С до воздушно-сухого состояния. Снова перемешав, смесь вносят в стеклянную трубку (на $\frac{3}{4}$ длины трубки) и уплотняют обычным образом.

В приготовленную колонку вносят 2 капли дистиллированной воды (для удаления из верхней части колонки возможного избытка осадителя), после чего пипеткой вводят 0,5 мл 0,25 н. раствора нитрата кобальта, меченого изотопом ^{65}Co , концентрация которого не превышает 0,01 г-экв/л. Через 10 мин после окончания фильтрации раствора осадочно-хроматографическую колонку разрезают и ее содержимое выталкивают стеклянным пестиком на тщательно вымытую и высушенную стеклянную пластинку. Столбик сорбента разрезают по возможности на равные части шириной 2 мм. Каждую часть сорбента помещают на алюминиевую пластинку, высушивают и взвешивают на торсионных весах, затем распределяют ровным слоем на поверхности в 1,5 см² и измеряют активность препарата с помощью счетчика Гейгера—Мюллера.

Таким образом, измеряют активность в каждом слое колонки в отдельности.

В заключение по результатам измерения активности различных слоев зон хроматограммы строят кривую распределения осадка $Co_3(PO_4)_2$ по длине зоны (рис. 43) в координатах—содержани

Осадочные хроматограммы неко-

Определяемые ионы	Состав колонки		
	носитель	осадитель	содержание осадителя
Меди (II)	Безводная окись алюминия	Рубеановодородная кислота	1%
»	Окись алюминия в анионной форме	Ферроцианид калия	0,1 мг-экв на 1 г носителя
Железа (III)	То же	То же	То же
»	Безводная окись алюминия	Купферрон	Насыщенный спиртовой раствор
Никеля	То же	Диметилглиоксим	1%
Кальция	Окись алюминия в анионной форме	Двузамещенный гидрофосфат натрия	10% в расчете на безводную соль
Ртут (I)	То же	Хлорид натрия	0,5 мг-экв на 1 г носителя
»	»	Хромат калия	То же
Свинца	»	То же	»
Серебра	»	»	»
Хлорид-ионы	»	Нитрат закиси ртути	0,2 мг-экв осадителя на 1 г носителя
Кобальта (II)	Безводная окись алюминия	α -Нитрозо- β -нафтол	1%

торых неорганических ионов

Приготовление колонки	Окраска зоны	Примечание
Безводную окись алюминия смешать с осадителем в сухом виде	Черная	
Осадитель внести в носитель в виде раствора, после чего смесь подсушить на воздухе	Пурпурно-красная	
То же	Синяя	
Осадитель внести в колонку с окисью алюминия перед хроматографированием	Коричневая	
Носитель смешивают с осадителем в сухом виде	Красно-розовая	
Осадитель и носитель смешивают в сухом виде. Можно осадитель предварительно растворить в воде и раствор целиком всей порцией внести в носитель. Смесь подсушивать при перемешивании	Розовая в присутствии индикатора	Индикатор мурексид, 0,001 г вносят в исследуемый раствор перед хроматографированием
То же	Фиолетовая в присутствии индикатора	Раствор индикатора дифенилкарбазона, 3—4 капли вводят в исследуемый раствор перед хроматографированием
»	Красная	
»	Желтая	
»	Красно-бурая	
Осадитель внести в носитель в виде раствора	Сине-фиолетовая в присутствии индикатора	Раствор индикатора дифенилкарбазона, 3—4 капли вносят в исследуемый раствор перед хроматографированием
Осадитель внести в носитель в виде насыщенного раствора перед хроматографированием	Пурпурно-красная	

Co^{2+} -ионов (мг-экв) на 100 мг носителя—масса (длина) зоны (в мг или мм).

На основании проведенной работы можно сделать вывод о равномерности распределения осадка $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ по длине зоны.

Определение микроколичеств веществ в растворе^{8, 34}

Микроколичественное определение веществ в растворах проводят на основе качественной реакции с применением предельного разбавления. Сущность метода состоит в том, что для каждого конкретного случая предварительно определяют тот предел концентрации, при котором хроматографируемое вещество практически уже не может быть обнаружено осадочно-хроматографическим методом; таким образом, половина опытов дает положительные, половина—отрицательные результаты. Затем при тех же условиях исследуют раствор того же вещества, но неизвестной концентрации и определяют, при каком разбавлении раствора

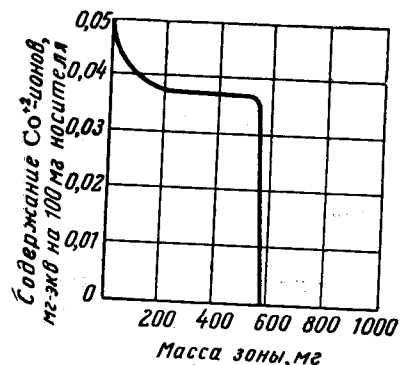


Рис. 43. Радиохроматограмма распределения фосфата кобальта на окиси алюминия.

вещество нельзя обнаружить осадочно-хроматографическим методом. Зная предельно-обнаруживаемую концентрацию (B) и разбавление раствора неизвестной концентрации (n), определяют концентрацию вещества (Q) в этом растворе по формуле:

$$Q = Bn$$

Исследуемые ионы открывают либо на колонке, либо на бумаге.

Определение на колонке. Готовят серию колонок с определенной смесью (см. табл. 13), заполняя колонку на половину ее высоты; смесь уплотняют указанным ранее способом.

В колонки с помощью градуированной пипетки вносят по 0,2 мл исследуемого раствора. Параллельно проводят не менее 3—4 определений. В случае положительного результата исследуемый раствор разбавляют и вновь хроматографируют. Для этого в новые колонки, содержащие ту же смесь носителя и осадителя, вносят по 0,2 мл разбавленного раствора. Разбавление и исследование растворов проводят до получения отрицательной реакции.

Определение на бумаге. На фильтровальную бумагу наносят три-четыре капли раствора-осадителя и после полного его впитывания—0,04 мл исследуемого раствора, затем еще одну-две капли раствора-осадителя. Можно использовать бумагу, пропитанную 5%-ным раствором осадителя. При положительной реакции раствор разбавляют и снова хроматографируют.

Техника разбавления раствора. Предельно разбавленный раствор получают путем последовательного разбавления исследуемого раствора чистым растворителем. Так, например, хроматографируемый раствор, назовем его А, содержит исследуемый ион. Раствор исследуют на присутствие этого иона способом, указанным выше. В случае положительного эффекта этот раствор в объеме 1 мл разбавляют равным объемом воды. Полученный раствор A_1 , разбавленный по отношению к раствору А в два раза, вновь исследуют. В случае положительной реакции раствор A_1 разбавляют в определенном объеме равным объемом воды. Раствор A_2 , полученный в результате разбавления раствора A_1 , является разбавленным по отношению к исходному раствору уже в 4 раза и т. д.

Такое последовательное разбавление растворов и их исследование проводят до тех пор, пока исследуемый раствор не перестанет давать положительную реакцию с осадителем.

Величины, равные 2, 4, 8, 16 и т. д., называются «разбавлением» раствора и обозначаются буквой « n ». Зная, во сколько раз разбавлен раствор, определяют предельную концентрацию (B) вещества, которая может быть обнаружена осадочно-хроматографическим методом, т. е.

$$B = \frac{C}{n}$$

где C —исходная известная концентрация исследуемого раствора.

После этого определяют содержание открываемого иона в растворе неизвестной концентрации, для чего этот раствор подвергают разбавлению и исследованию.

Однако величина n может быть увеличена или уменьшена при таком разбавлении. Рекомендуется для получения более точных результатов проверить промежуточные разбавления.

Так, например, пусть при n , равном 8, получена отрицательная, при n , равном 4,—положительная реакция на хроматографируемый ион. Принимать предельное разбавление равным 8 нельзя, следует проверить эффект реакции при $n=5, 6, 7$, для чего к 1 мл исходного раствора (А) добавляют в одном случае 4 мл воды ($n=5$), а в другом 5 мл воды ($n=6$) и в последнем 6 мл воды ($n=7$). Эти растворы подвергают исследованию и определяют истинный предел разбавления, после чего по формуле $Q=Bn$ определяют концентрацию иона в исследуемом растворе.

Минимально обнаруживаемые количества ионов неорганических веществ³

Исследуемый ион	Реактив	Открываемый минимум мкг	Минимальная концентрация г/мл
Меди (Cu ²⁺)	Рубеановодородная кислота . . .	0,32	1 : 67 · 10 ⁴
»	То же	2,50	1 : 10 ⁴
Никеля (Ni ²⁺)	»	0,22	1 : 58 · 10 ⁴
»	»	3,00	1 : 835
»	Тиомочевина	60	1 : 420
»	Диметилглиоксим	0,069	1 : 3 · 10 ⁶
»	»	0,075	—
Железа (Fe ³⁺)	Ферроцианид калия	0,19	1 : 10 ⁶
»	То же	0,10	1 : 25000
»	Купферон	0,10	1 : 10 ⁷
Цинка (Zn ²⁺)	Тетрароданомеркуроат аммония в присутствии ионов кобальта . .	1,6	1 : 12 · 10 ⁴
»	Литизон	0,03	1 : 67 · 10 ⁵
Олова (Sn ^{IV})	Ксантогенат калия	2,8	1 : 7 · 10 ⁴
Свинца (Pb ²⁺)	Родизонат натрия	0,01	1 : 4 · 10 ⁶
»	То же	14	1 : 1800
Кальция (Ca ²⁺)	Гидрофосфат натрия, мурексид . .	0,6	1 : 3 · 10 ⁶
Иодида (I ⁻)	Крахмал	1,016	1 : 2 · 10 ⁵
»	Нитрат серебра	8	1 : 7000
Фосфата (PO ₄ ³⁻)	Молибденовая жидкость, хлорид олова	0,12	1 : 3 · 10 ⁵
Кобальта (Co ²⁺)	α-Нитрозо-β-нафтол	0,028	1 : 7 · 10 ⁷
»	Нитрозо R-соль в присутствии щелочи	0,028	1 : 7 · 10 ⁷
»	Роданид калия и ацетон	0,14	1 : 3,5 · 10 ⁶
»	Рубеановодородная кислота	0,75	1 : 33 · 10 ³
»	Тиомочевина	36	1 : 1,7 · 10 ³
Магния (Mg ²⁺)	Магнезон ИРЕА в присутствии щелочи	30	1 : 835
Бромиды (Br ⁻)	Нитрат серебра	15	1 : 4000
Ртуты (Hg ²⁺)	Хромат калия	17	1 : 1,3 · 10 ⁴
Ртуты [Hg ₂] ²⁺	Тиомочевина	20	1 : 1,25 · 10 ⁴
»	Иодид калия	12,5	1 : 2 · 10 ³
Серебра (Ag ⁺)	Хромат калия	1,07	1 : 2 · 10 ⁵
Свинца (Pb ²⁺)	То же	20,6	1 : 10 ⁴
Арсенита (AsO ₃ ³⁻)	Нитрат серебра	0,062	1 : 8 · 10 ⁸
Висмута (Bi ³⁺)	Тиомочевина	4,5	1 : 5,56 · 10 ³
»	Иодид калия	12,5	1 : 2 · 10 ³
Бария (Ba ²⁺)	Родизонат натрия	5	1 : 5 · 10 ³

При использовании осадочной хроматографии чувствительность реакции может быть значительно увеличена по сравнению с классическими методами. Это объясняется возможностью концентрирования веществ в малом объеме, что позволяет увеличить чувствительность определения.

Чувствительность реакции выражают двумя величинами: открываемым минимумом и минимальной концентрацией. Открываемый минимум—это наименьшее количество вещества, содержащееся в исследуемом растворе, которое еще может быть обнаружено данным реактивом при определенных условиях выполнения реакции. Открываемый минимум вычисляют по формуле:

$$m = C_{\text{мин.}} \cdot V \cdot 10^6$$

Минимальная концентрация $C_{\text{мин.}}$ показывает, при каком предельном разбавлении реакция еще дает положительный результат.

Минимальную концентрацию вычисляют по формуле:

$$C_{\text{мин.}} = 1 : \frac{V \cdot 10^6}{m}$$

где $C_{\text{мин.}}$ —минимальная предельная концентрация, г/мл;

V —объем предельно разбавленного раствора, взятый для выполнения реакции, мл;

m —открываемый минимум, мкг.

Результаты исследований минимально обнаруживаемых количеств ионов неорганических веществ приведены в табл. 14.

Примеры определения микроколичеств меди, свинца и олова

Определение ионов меди в растворе³. Готовят серию колонок со смесью безводной окиси алюминия и рубеановодородной кислоты. Смесью в колонках тщательно уплотняют постукиванием колонки о твердую поверхность, а затем стеклянным пестиком до прекращения усадки. Готовят серию растворов нитрата меди путем последовательного разбавления 0,005 н. раствора водой, как указано выше. (Концентрацию меди в растворе определяют предварительно иодометрическим методом.)

В колонки вводят градуированной пипеткой последовательно, по мере разбавления, по 0,2 мл исследуемых растворов. Проводят не менее 3—4 параллельных опытов. Зная исходную концентрацию раствора C и разбавление n , определяют предельную концентрацию ионов меди B , которая может быть обнаружена осадочно-хроматографическим методом:

$$B = \frac{C}{n}$$

После этого определяют содержание ионов меди в растворе неизвестной концентрации, для чего исследуемый раствор последовательно разбавляют и анализируют осадочно-хроматографическим методом до получения отрицательного результата. Затем определяют содержание меди в исследуемом растворе по формуле:

$$Q = Bn_1$$

где n_1 —разбавление раствора соли меди неизвестной концентрации.

Концентрацию меди выражают в тех же единицах, в которых была определена предельная концентрация B . Присутствие других ионов, за исключением ионов серебра и ртути $[Hg_2]^{2+}$, обнаружению ионов меди не мешает.

Определение ионов свинца в растворе³. Определение ионов свинца проводят методом бумажной хроматографии. Готовят серию растворов нитрата свинца путем последовательного разбавления 0,005 н. раствора водой, слегка подкисленной 2 н. раствором уксусной кислоты. Концентрацию свинца определяют предельно классическим методом.

На фильтровальную бумагу марки «синяя лента» наносят пипеткой три-четыре капли осадителя—насыщенного водного раствора родизоната натрия, после его впитывания наносят в центр хроматограммы микропипеткой 0,04 мл исследуемого раствора, а затем еще одну-две капли раствора родизоната натрия. Появляется фиолетово-розовая зона, свойственная ионам свинца. Растворы исследуют последовательно по мере их разбавления. При низкой концентрации свинца в растворе на бумаге образуется розовая зона в виде кольца, быстро перемещающаяся к периферии. Раствор разбавляют до того момента, пока ионы свинца практически обнаруживаться в растворе не будут, т. е. половина опытов дает положительный, половина—отрицательный эффект.

Предельную концентрацию обнаружения свинца рассчитывают по формуле:

$$B = \frac{C}{n}$$

где C —исходная концентрация раствора соли свинца.

После этого определяют содержание ионов свинца в растворе неизвестной концентрации:

$$Q = Bn_1$$

где n_1 —разбавление раствора соли свинца неизвестной концентрации.

Присутствие других ионов, за исключением большого количества ионов бария, не мешает реакции обнаружения ионов свинца.

Определение ионов олова (IV) в растворе³. Ионы олова в растворе определяют аналогично определению ионов свинца. Гото-

вят серию растворов хлорида олова (Sn^{IV}) путем последовательного разбавления 0,005 н. раствора водой, подкисленной соляной кислотой. Определяют точную концентрацию (C) исходного раствора хлорида олова объемным методом. Далее определяют предельно обнаруживаемую концентрацию ионов олова (B) осадочно-хроматографическим методом. На фильтровальную бумагу марки «синяя лента» наносят три-четыре капли 5%-ного водного раствора осадителя—ксантогената калия и после его впитывания вводят в центр пятна микропипеткой 0,04 мл исследуемого раствора. Образуется ярко-желтая зона. При уменьшении концентрации ионов олова в растворе соответственно уменьшается яркость окраски зоны.

При низкой концентрации ионов олова вместо пятна образуется зона в виде кольца той же окраски. Растворы исследуют последовательно по мере их разбавления.

Предельную концентрацию обнаружения B и концентрацию ионов олова (Q) в неизвестном растворе определяют так же, как в предыдущем случае.

Сравнительная характеристика методов определения ионов серебра в растворе

В работе проводят сравнительное изучение методов определения серебра в растворе:

- методом, принятым в качественном анализе;
- с помощью ионообменной хроматографии;
- осадочно-хроматографическим методом.

Готовят серию растворов соли нитрата серебра путем последовательного разбавления 0,01 н. раствора.

Определение ионов серебра классическим методом. На два часовых стекла наносят точно отмеренное количество раствора нитрата серебра, а затем столько же капель 2 н. растворов: в одном случае соляной кислоты, в другом—хромата калия. Наблюдают образование соответственно белого и красно-бурого осадков.

Определение ионов серебра с помощью ионообменной хроматографии. В колонку помещают окись алюминия, затем вносят в колонку четыре капли 2 н. раствора едкого натра, после чего вводят точно такой же объем, как в первом случае, исследуемого раствора нитрата серебра. Наблюдают образование черной зоны.

Определение ионов серебра осадочно-хроматографическим методом. В две колонки помещают смесь, состоящую из окиси алюминия в анионной форме и хлорида натрия. Смесь уплотняют и вносят точно такой же, как в первом и во втором случаях, объем раствора нитрата серебра. После впитывания раствора первичные хроматограммы проявляют в одном случае станнитом натрия, во втором—диметиламинобензиденроданином (0,03%-ный

раствор в ацетоне). Наблюдают образование соответственно черной (или серой в зависимости от концентрации ионов серебра) и красно-оранжевой зон.

На основании полученных результатов дают сравнительную характеристику методов.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разделение ионов ниобия и тантала²⁷. В качестве носителя применяют уголь марки ДАУХ, в качестве осадителя—фениларсоновую кислоту. Уголь отсеивают от пыли и промывают 3 н. раствором соляной кислоты до отсутствия в фильтрате ионов Fe^{3+} , затем насыщают осадителем и высушивают.

Общее содержание ниобия и тантала в исследуемом растворе не должно превышать количества осаждающего реактива на угле и их концентрация не должна быть выше 0,25 мг/мл. Навески пятиокисей указанных элементов сплавляют с пятикратным количеством пиросульфата калия в платиновом тигле, и охлажденный сплав растворяют в 50 мл 4%-ного раствора оксалата аммония при нагревании на водяной бане. Прозрачный раствор доводят до объема 100 мл 4%-ным раствором оксалата аммония и 4%-ным раствором соляной кислоты. Кислотность раствора по НСl не должна превышать 1 г-экв/л. Уголь предварительно заливают 50 мл смеси 4%-ных растворов оксалата аммония и НСl и вносят в колонку длиной 250 мм и диаметром 12 мм вместе с осадителем в виде суспензии. Через колонку пропускают 100 мл исследуемого раствора смеси указанных ионов. Скорость фильтрации 40 мл/ч. Ниобий практически не задерживается и переходит в фильтрат.

Вымывание «хвостов» ниобия проводят 100—150 мл смеси равных объемов 4%-ных растворов оксалата аммония и соляной кислоты. Вымывание тантала проводят 7%-ным раствором щавелевой кислоты, нагретой до температуры 95 °С.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Концентрирование раствора соли меди. При пропускании раствора через осадочно-хроматографическую колонку на последней происходит удержание ионов, образующих с осадителем осадок. Это явление можно использовать для концентрирования растворов.

При последующем промывании колонки растворителем задержанные ионы вымываются и раствор по отношению к данной группе ионов концентрируется.

Колонку длиной 150—180 мм диаметром 10—15 мм наполняют смесью носителя и осадителя. Для концентрирования раствора соли меди в качестве осадителя можно использовать едкий натр, в качестве носителя—окись алюминия (безводную).

Осадитель в растворенном состоянии вносят в носитель в соотношении 2 мг-экв осадителя на 1 г окиси алюминия, т. е. 1 мл 2 н. раствора едкого натра на 1 г окиси алюминия. Смесь тщательно перемешивают, сушат в сушильном шкафу до воздушно-сухого состояния, после чего наполняют колонки (на каждую колонку 10 г смеси).

Через приготовленную колонку пропускают 1 л 0,001 н. раствора соли меди. Катионы меди с осадителем дают осадок и образуют четкую ровную зону голубого цвета. Ионы меди из колонки извлекают путем промывания последней 0,2 н. раствором соляной кислоты. Общее количество меди в концентрированном фильтрате определяют иодометрическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ДАН СССР, 60, 401 (1948).
2. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Коллоид. ж., 14, 323 (1952).
3. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Осадочная хроматография, Изд. АН СССР, 1963.
4. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, Изв. высш. уч. зав., Хим. и химич. технол., № 3, 46 (1958).
5. Д. А. Вяхирев, Ф. Н. Кулаев, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VI(IX), Изд. АН СССР, 1955, стр. 527.
6. В. Б. Алесковский и др., Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 27, Госхимиздат, 1953, стр. 51; вып. 35, Госхимиздат, 1956, стр. 108.
7. В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Изв. высш. уч. заведений, Хим. и химич. технол., 5, 22 (1962).
8. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, В. Д. Копылова, Зав. лаб., 29, 24 (1963).
9. А. Г. Книга, В. И. Устинская, Труды Ленинградского технологического института пищевой промышленности, 12, 179 (1955).
10. К. М. Ольшанова, З. А. Колоскова, Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VIII, Пищепромиздат, 1958, стр. 109.
11. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Изв. высш. уч. зав., Хим. и химич. технол., 11, 498 (1959).
12. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов, Хроматографический анализ, Госхимиздат, 1955.
13. В. Л. Золотавин, А. М. Зудихин, Л. А. Коган, Зав. лаб., 17, 1327 (1951).
14. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, К. В. Чмутов, ЖАХ, 11, 167 (1956).
15. К. М. Ольшанова, М. А. Петрова, Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. VI, Пищепромиздат, 1956, стр. 184.
16. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, А. Бат-Очир, Мясная индустрия, 5, 51 (1958).

17. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 125.
18. Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Труды Московского технологического института мясной и молочной промышленности, вып. V, Пищепромиздат, 1955, стр. 54.
19. И. Н. Григоренко, Н. Л. Оленович, А. А. Морозов, ЖАХ, 15, 115 (1960).
20. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Зав. лаб., 23, 1037 (1957).
21. М. С. Иванова, Труды Комиссии по аналитической химии, т. VIII(X), Изд. АН СССР, 1956, стр. 215.
22. В. В. Ощеповский, ЖАХ, 11, 2 (1956).
23. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авторское свид. 99924 от 28 июня 1954 г., Хим. пром., № 1, 31 (1956); Материалы V совещания по люминесценции, Тарту, 1957, стр. 363.
24. Д. В. Безуглый, И. А. Петрусевич, Н. К. Сенюта, Труды Харьковского политехнического института, 4, вып. 2 (1954).
25. Ф. М. Шемякин, Е. И. Никитина, ДАН СССР, Сер. физ., 4, 1132 (1950).
26. А. М. Гурвич, ЖОХ, 27, 40, 316, 578 (1957); Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 357.
27. К. В. Чмутов, Л. С. Александрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 5, 801 (1960).
28. А. М. Гурвич, ЖАХ, 11, 437 (1956); 27, 1127 (1957).
29. F. Burgel-Murti, F. P. Perez, Anal. real. Soc. espñ. fis. y quim., 4513 (1949).
30. Ф. М. Шемякин, Труды комиссии по аналитической химии, т. VI (IX), АН СССР, 1955, стр. 266.
31. Ф. М. Шемякин, Д. Л. Туманов, В. С. Андреев, В. И. Мокрова, Аптечное дело, 5, 34 (1953).
32. Г. Хевеши, Радиоактивные индикаторы, Издательство, 1950.
33. А. И. Комлев, Л. И. Цимбалиста, ЖАХ, 8, 217 (1953).
34. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Хроматографический метод анализа пищевых продуктов, ЦБТИ, Мосгосвнархоз, 1960.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ЗЕЛЕННЫХ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ

М. С. Цвет с помощью разработанного им хроматографического метода впервые в науке показал, что зеленый пигмент растения—хлорофилл не является индивидуальным веществом, а состоит из смеси нескольких пигментов.

Разработанная М. С. Цветом методика количественного хроматографического разделения пигментов до настоящего времени осталась в основных чертах без изменения и широко применяется в физиологических и биохимических исследованиях. Поэтому авторы руководства считают целесообразным привести описание классического анализа методом сорбционной молекулярной хроматографии на примере разделения пигментов зеленых листьев растений, предложенном основоположником хроматографии М. С. Цветом.

Для проведения хроматографического анализа пигментов зеленых листьев растений М. С. Цвет применил ряд сорбентов и почти во всех случаях получил хроматограммы, свидетельствующие о сложности состава растительных пигментов.

Более детальное исследование хроматограмм, полученных на различных сорбентах, показало, что при движении пигментов через сорбционную колонку в некоторых случаях (например, на CaCO_3) происходит изменение состава пигментов вследствие их химического взаимодействия с сорбентами. Однако М. С. Цветом были найдены и такие сорбенты (сахар, тальк и др.), которые совершенно не изменяют состав пигментов и поэтому пригодны для препаративного выделения отдельных пигментов в чистом виде.

Анализ пигментов зеленых листьев растений состоит из следующих этапов:

- 1) экстрагирование пигментов из растительного материала;
- 2) получение хроматограмм;
- 3) получение растворов хлорофилла- α и хлорофилла- β .

Для проведения такого хроматографического анализа следует иметь:

- фарфоровую ступку с пестиком;
- делительную воронку;
- стеклянный фильтр № 2;
- пипетку емкостью 10 мл;
- стеклянную трубку длиной 20 см, диаметром 1 см;
- приемники фильтратов;
- мерный цилиндр емкостью 25 мл;
- колбы емкостью 50 мл;
- бензин (температура кипения 70 °C);
- бензол;
- ацетон;
- сахарный порошок;
- прокаленный сульфат натрия;
- кварцевый песок (или истертое стекло);
- зеленый растительный материал (свежий или высушенный).

Методика проведения хроматографического анализа пигментов листьев зеленых растений. Для получения экстракта пигментов из растительного материала навеску растительного материала из зеленых листьев (5 г из свежих и 1 г из сухих) помещают в фарфоровую ступку и тщательно растирают. Для лучшего растирания прибавляют истертое стекло или кварцевый песок. В полученную растертую зеленую массу добавляют 15 мл смеси бензина и бензола (9 : 1) и 10 мл ацетона, снова растирают и перемешивают содержимое в ступке. Смесь переносят на стеклянный фильтр № 2 и экстракт пигментов отфильтровывают. Для более полного удаления пигментов оставшийся на фильтре растительный материал промывают ацетоном (порциями по 5 мл) до момента, пока вытекающий фильтрат не будет содержать пигментов.

Если для опыта был взят сухой материал, то его измельчают, помещают в колбу и заливают 5 мл смеси бензина и бензола (9 : 1) и 10 мл ацетона. Содержимое колбы тщательно взбалтывают, после чего переносят на стеклянный фильтр № 2 и экстракт пигментов отфильтровывают.

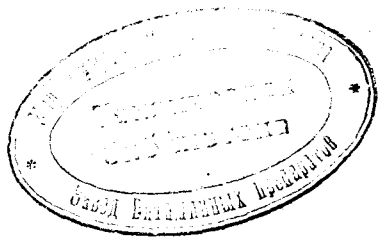
Полученный после фильтрования экстракт пигментов переносят из приемника в делительную воронку и удаляют ацетон. Для этого в воронку вводят цилиндром (осторожно) 50 мл дистиллированной воды. Жидкость в делительной воронке слегка взбалтывают. Следует избегать сильного взбалтывания, так как при этом может образоваться стойкая эмульсия.

После того как произойдет полное расслаивание двух несмешивающихся жидких фаз, нижнюю фазу (водный ацетон) сливают и в делительную воронку осторожно вводят 50 мл воды. После расслаивания жидкостей водную фазу сливают. Операцию отмывания ацетона повторяют еще 10 раз.

После удаления всех водорастворимых веществ бензино-бензольный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия. Для этого экстракт переносят в колбу, в которую затем добавляют 2—3 г прокаленного сульфата натрия. Через 5—10 мин экстракт отфильтровывают через стеклянный или бумажный фильтр. Очищенный экстракт хроматографируют.

Для получения хроматограммы в стеклянную трубку помещают ватный тампон, а затем вносят небольшими порциями сорбент—сахарный порошок. Уплотнение сорбента проводят постукиванием трубки о твердую поверхность. Вводят в хроматографическую колонку 5 мл экстракта. По мере фильтрования последнего получается первичная хроматограмма. Колонку промывают смесью, содержащей бензин и бензол (10 : 1). При промывании происходит разделение зон: вверху колонки образуется зеленая зона чистого хлорофилла-β, затем синезеленая зона чистого хлорофилла-α, несколько ниже располагается зона желтого цвета (каротиноиды).

Получение растворов хлорофилла-α и хлорофилла-β проводят промыванием колонки смесью бензина и бензола (10 : 1). При этом в фильтрат переводятся сначала желтые пигменты (каротиноиды), затем хлорофилл-α и хлорофилл-β. Все три фракции получают отдельно.



ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
168	5 сверху	α^{k-l} Al ⁺	α^{kl} Al ⁺

Зак. 102