

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург
2019

УДК 543.544(076.5)

ББК 24.4я7

С 16

Рецензент – доцент, кандидат технических наук, Т.Ф. Тарасова

Сальникова, Е. В.

С 16

Хроматографические методы анализа: методические указания /
Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург:
ОГУ, 2019.

В методических указаниях представлено краткое теоретическое изложение материала, описаны методики проведения лабораторных работ, а также вопросы и задачи для самоподготовки.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия (профиль Нефтехимия) и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия (направленность Аналитическая химия).

УДК 543.544(076.5)

ББК 24.4я7

© Сальникова Е. В.,
Осипова Е. А., 2019
© ОГУ, 2019

Содержание

Введение	4
1 Лабораторная работа. Разделение ионов Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+}	5
2 Лабораторная работа. Осадочная бумажная хроматография	8
3 Лабораторная работа. Получение практических навыков определения индексов удерживания (R_f) органических красителей методом тонкослойной хроматографии	11
4 Лабораторная работа. Определение моно- и дисахаридов методом тонкослойной хроматографии.....	18
5 Лабораторная работа. Идентификация витаминов препаратов «Ревит», «Компливит» методом тонкослойной хроматографии	20
6 Лабораторная работа. Определение неорганических анионов (хлорида, сульфата, нитрита, нитрата, фторида, фосфата) методом капиллярного электрофореза	23
7 Лабораторная работа. Определение неорганических катионов (аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция) методом капиллярного электрофореза	28
8 Лабораторная работа. Качественный анализ по параметрам удерживания.....	33
9 Вопросы для устного опроса.....	35
10 Вопросы для коллоквиума.....	39
10.1 Коллоквиум 1	39
10.2 Коллоквиум 2	41
11 Задачи для контрольной проверки	45

Введение

Хроматография - физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную. Хроматографический метод анализа был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году.

Хроматография широко применяется в лабораториях и в промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного (в том числе промышленного) выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

В настоящее время хроматография является одним из наиболее перспективных методов анализа. Она широко применяются в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ.

В нефтехимической и газовой промышленности на долю хроматографии приходится 90 % всех выполняемых анализов. Газовая хроматография используется в биологии и медицине, технологии переработки древесины, лесохимии и пищевой промышленности и других областях. Около 30 % анализов по контролю состояния окружающей среды (загазованность воздуха, анализ сточных вод и другие) выполняется газохроматографическими методами.

Целью освоения дисциплины является формирование представлений об основах хроматографических методов анализа, развитие практических навыков анализа и обработки результатов измерения, приобретение представлений о возможностях и областях применения.

1 Лабораторная работа. Разделение ионов Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

Суть работы. Если на бумагу нанести каплю смеси ионов, то разделение будет осуществляется в порядке их различной адсорбируемости. В центре фильтра образуется окрашенное пятно наиболее хорошо адсорбирующегося осадка, к периферии фильтра – осадки, адсорбирующиеся хуже. Такая бумажная хроматограмма носит название осадочной.

Цель работы: ознакомиться с общими принципами метода бумажной хроматографии.

Оборудование и реактивы: чашки Петри, микрошприц вместимостью 10 мкл, пульверизатор, хроматографическая бумага (11×11 см) марки «С», пинцет, ножницы, стакан вместимостью 50 мл, мерные колбы вместимостью 50 мл, хлороводородная кислота, 2 М раствор, роданид аммония, 4 М раствор.

Анализируемый раствор: смесь солей железа (III), кобальта (II), никеля (II) содержащий 9,5 мг/мл каждого иона.

Подвижный растворитель: бутанол, ацетон, концентрированная хлороводородная кислота и вода (4 : 3 : 2 : 1).

Проявители:

- 1) насыщенный ацетоновый раствор роданида аммония;
- 2) диметилглиоксим в 10 % водном растворе аммиака, 1 % раствор.

Все реактивы должны иметь квалификацию не менее чем «ч.д.а.» Разделение ионов железа (III), кобальта (II) и никеля (II) основано на их способности образовывать разные по устойчивости комплексные ионы с хлорид-ионами и на разной подвижности этих ионов в системе подвижный – неподвижный растворитель. Комплексные ионы железа $[\text{FeCl}_4]$ – продвигаются практически вместе с фронтом растворителя. За ними располагаются ионы кобальта и затем ионы никеля. Зону железа на хроматограмме вырезают и после экстракции определяют его содержание фотометрически в виде роданида железа.

Ход работы

Внимание! Хроматографическую бумагу следует брать руками только за уголки квадрата.

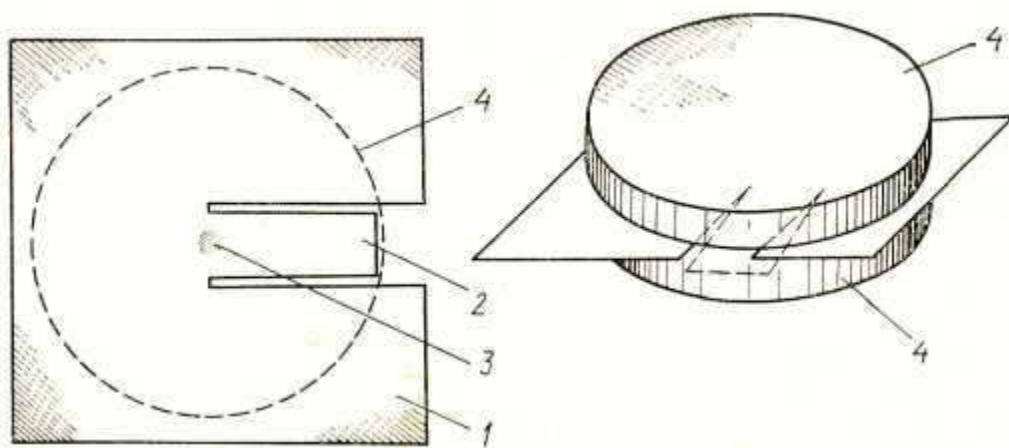
На стандартном листе хроматографической бумаги вырезают полосу шириной не более 1 см («хвостик») и укорачивают его на 1,5 см (рисунок 1). Пробу исследуемого раствора 10 мкл в 3 приема наносят в центр листа у основания «хвостика», пользуясь микрошприцом. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна на листе не должен превышать 3 мм. На дно чашки Петри наливают от 10 до 15 мл подвижного растворителя. Квадратный лист хроматографической бумаги с нанесенной пробой кладут на чашку Петри, опустив «хвостик» (не перегибая его основания) в растворитель и накрывают такой же чашкой Петри.

Растворитель по «хвостик» поднимается на лист и передвигается по бумаге радиально. Движение зон разделяемых веществ также происходит радиально. Зоны приобретают форму расширенных дуг. Когда растворитель по бумаге пройдет 2/3 пути до стенок чашки Петри, развитие хроматограммы останавливают, хроматограмму вынимают и высушивают в боксе под тягой.

Для проявления хроматограммы ее опрыскивают из пульверизатора насыщенным уксусным раствором роданида аммония. Зона железа (III) окрашивается в красно-бурый, а кобальта (II) – в голубой цвет. После подсушивания хроматограммы измеряют R_f для Fe^{3+} и Co^{2+} и с помощью кисточки смачивают аммиачным раствором диметилглиоксима участок бумаги между зоной кобальта (II) и стартовой линией (ближе к зоне кобальта, стараясь не задеть его синюю зону). Появляется зона никеля (II), окрашенная в малиновый цвет. После подсушивания хроматограммы определяют R_f для Ni^{2+} по формуле:

$$R_f = L / L_o \quad (1)$$

где R_f – отношение пути, пройденного центром хроматографической зоны (L), к пути, пройденному фронтом растворителя (L_o)



1 – хроматографическая бумага; 2 – часть бумаги, опускаемая в растворитель;
3 – проба; 4 – чашки Петри

Рисунок 1 – Хроматографическая бумага, подготовленная к работе

2 Лабораторная работа. Осадочная бумажная хроматография

Суть работы. Если нанести на предварительно обработанный реагентом фильтр каплю смеси ионов, дающих с реагентом окрашенные осадки, то на фильтре образуются окрашенные зоны-кольца, распределившиеся в порядке различной адсорбируемости их обработанным. В центре фильтра образуется окрашенное пятно наиболее хорошо адсорбирующегося осадка, к периферии фильтра – осадки, адсорбирующиеся хуже. Такая бумажная хроматограмма носит название осадочной.

Готовится фильтр для бумажной осадочной хроматографии и анализируемая смесь ионов (первая смесь – Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} , вторая смесь – Pb^{2+} и Fe^{3+}). Смесь наносится на фильтр, полученная первичная осадочная бумажная хроматограмма промывается и интерпретируется. Получают вторичную хроматограмму путем проявления первичной. Все хроматограммы подсушиваются и вклеиваются в протокол о проделанной работе.

Цель работы: разделить смесь ионов с помощью осадочной бумажной хроматографии.

Реактивы: 0,25 М раствор нитрата серебра AgNO_3 ; 0,25 М раствор нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 0,25 М раствор нитрата свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 5 % раствор иодида калия KI ; 0,05 М раствор гидроксида натрия NaOH .

Посуда и принадлежности: фильтровальная бумага «синяя лента, диаметр 45 мм; мерная пипетка, 1 мм (3 штуки); чашка Петри, диаметр 70 мм, 35 мм; пинцет; пипетка или стеклянная трубочка.

Ход работы

Хроматографирование смеси Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

1 Подготовка фильтровальной бумаги

Два фильтра «синяя лента» диаметром 45 мм смачивают 5 % раствором иодида калия KI , опуская фильтры в раствор пинцетом. Высушивают фильтры на воздухе в чашке Петри диаметром 70 мм.

2 Подготовка анализируемой смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

В чашке Петри диаметром 35 мм смешать по 1 мл растворов $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, перемешать.

3 Получение осадочной хроматограммы

В центр двух подготовленных фильтров нанести пипеткой каплю анализируемой смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} , дать ей впитаться, нанести еще одну, также дать впитаться. При этом катионы анализируемой смеси вступают в реакцию с иодидом калия, которым предварительно был пропитан фильтр, образуя осадочную хроматограмму, зоны которой имеют цвета осадков, образовавшихся в соответствии с уравнениями

Полученные хроматограммы промывают дистиллированной водой, нанося воду в центр фильтра по капле пипеткой, причем каждую последующую каплю наносят только после впитывания предыдущей. Промывание повторяют до тех пор, пока размер зоны не увеличится в 3 раза. При промывании хроматограмм чередование зон не нарушается, увеличивается лишь ширина каждой зоны, и границы их становятся более отчетливыми. Обе осадочные хроматограммы высушить, одну вклеить в данный протокол, вторую оставить для проявки.

Полученные результаты представить в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Характеристика хроматографических зон

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
Первая – хорошая адсорбция (в центре фильтра)		
Вторая – средняя адсорбция		
Третья – плохая адсорбция (по периферии фильтра)		

Анализируя первичную хроматограмму, легко определить катионы Hg^{2+} (оранжевая зона в центре) и Pb^{2+} (ярко-желтая зона по периферии). Бледно-желтая же окраска AgI , принадлежащая иону Ag^+ , обладающего самой лучшей адсорбцией среди данных трех ионов, либо видна плохо (вследствие маскировки её окраски

оранжевым Hg_2J_2 и ярко-желтым PbJ_2), либо не видна вовсе. Для того, чтобы видеть явно зону серебра, первичную хроматограмму на втором фильтре проявляют, внося в центр фильтра каплю 0,05 М раствора NaOH. При этом иодид свинца PbJ_2 растворяется в NaOH с образованием бесцветного плюмбита натрия Na_2PbO_2 .

В центре хроматограммы остается бледно-желтое пятно AgJ . В избытке NaOH оно постепенно чернеет вследствие образования сначала оксида серебра, который затем разложится до свободного серебра.

3 Лабораторная работа. Получение практических навыков определения индексов удерживания (R_f) органических красителей методом тонкослойной хроматографии

Суть работы. В тонкослойной хроматографии (ТСХ) обычно используют закрепленные слои на металлической, стеклянной или пластиковой подложке. Для закрепления слоя применяются гипс, крахмал или другие связующие, а в качестве адсорбентов - силикагели различного зернения, обработанные или необработанные реактивами для осуществления как прямого, так и обращено-фазного вариантов хроматографии, а также целлюлозу, окись алюминия, полиамид и некоторые другие материалы. Часто к адсорбентам добавляют флуоресцентный индикатор. Обычно, в хроматографической практике используют пластины размером 5×5 , 10×10 или 20×20 см. Хроматографирование веществ проводят в герметически закрытых камерах (рисунок 2).

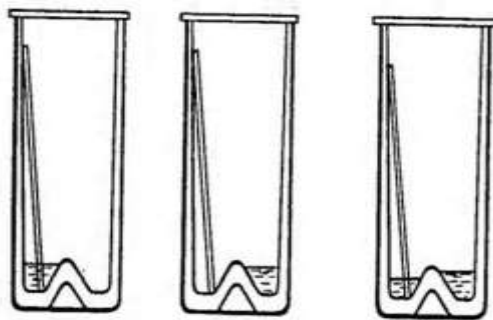


Рисунок 2 – Обычные камеры с перегородкой для предварительного насыщения растворителем или регулирования влажности

При этом наиболее часто из всех возможных вариантов используется восходящее и горизонтальное элюирование хроматографической системы растворителей. В целом ряде случаев хорошие результаты дает многомерная и круговая хроматографии.

Перед началом проведения разделения пластину размечают соответствующим образом: отмечают линии старта и фронта растворителя, зоны хроматографирования исследуемых веществ и стандартов-метчиков. Особо отмечают условия эксперимента и дату его проведения, а также другую необходимую информацию. Все отметки на пластине не должны нарушать равномерность слоя адсорбента.

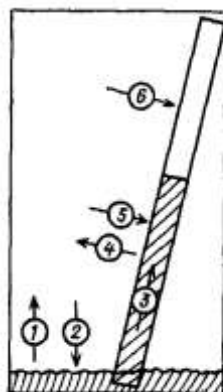
Анализируемые растворы осторожно, чтобы не повредить поверхность слоя адсорбента, наносят на пластинку с использованием мерных капилляров или микрошприцов в несколько приемов, обращая внимание на размеры получаемого пятна. Одновременно на пластинку наносят эталонные растворы исследуемых веществ или растворы метчиков, обусловленных утвержденными методиками.

Системы растворителей смешивают в требуемых соотношениях непосредственно перед использованием при помощи интенсивного перемешивания. В некоторых случаях при смешивании растворителей возможно образование мутного раствора. В таких случаях полученную смесь заливают в хроматографическую камеру, стенки и дно которой проложены фильтровальной бумагой. Если в конкретной методике нет специального разъяснения, то камеры герметически закрывают крышкой и оставляют на 1 час для установления равновесия. Для каждой новой пластинки готовят новую порцию системы. Допускается временное хранение готовой системы в посуде с притертой пробкой. Количество растворителя для проведения эксперимента рассчитывается таким образом, чтобы при восходящем варианте проведения хроматографии уровень его соответствовал погружению пластины не более чем на 5 мм. Расход системы на стандартную камеру для пластин размером 10×10 см с плоским дном составляет от 4 до 4,2 мл.

Хорошей практикой считается использование отдельной хроматографической камеры для каждой конкретной разделительной системы. При необходимости быстрой смены используемой системы растворителей, камеру просушивают, промывают 10 мл этанола, сушат и затем промывают растворителем, использование которого планируется.

После помещения пластинки в хроматографическую камеру, растворитель движется по ней под действием капиллярных сил, пока не достигнет линии финиша,

после чего пластинку вынимают и сушат (рисунок 3).



1,2 – испарение и конденсация паров компонентов элюента из хроматографической камеры; 3 – «полизональная» ТСХ; 4,5 – испарение и конденсация паров компонентов элюента со смоченной поверхности пластины; 6 – конденсация паров компонентов элюента на сухой поверхности пластины.

Рисунок 3 – Процессы переноса элюента при ТСХ в нормальной хроматографической камере

Качественный анализ методом тонкослойной хроматографии. Наиболее часто при исследовании различных химических веществ проявление хроматографических зон осуществляется по свечению в УФ свете или гашению флуоресценции индикатора, добавленного к сорбенту. После просмотра пластинок в УФ свете, их обрабатывают реактивами в соответствии с утвержденными методиками. После чего отмечают положение и окраску хроматографических зон.

Основной качественной характеристикой вещества в тонкослойной хроматографии является значение R_f , расчет которого проводят по формуле:

$$R_f = \frac{L_x}{L_s}, \quad (2)$$

где L_x – длина пробега центра хроматографической зоны исследуемого

соединения;

L_s – длина пробега фронта растворителя.

Иногда данную величину представляют в процентах, для этого полученный результат умножают на 100.

Для снижения влияния на получаемые результаты факторов, обусловленных условиями проведения исследований, часто используют относительную величину RR_f , которая представляет собой отношение значения R_f исследуемого вещества к значению R_f стандарта-метчика, специально подобранного для этой цели и анализированного одновременно с образцом. В существующих в настоящее время комплексах для идентификации различных классов веществ на основе метода тонкослойной хроматографии, основу которых составляют данные о хроматографическом поведении большого количества, до нескольких сотен или тысяч веществ, используется не один аналитический образец сравнения, а несколько. Обычно их четыре, причем значения R_f их равномерно распределяются по пластине.

Величины R_f и RR_f для конкретного вещества в конкретных условиях хроматографирования являются его физико-химическими константами, такими же, как точки кипения или плавления, константа ионизации и другие.

Заключение о присутствии или отсутствии исследуемого вещества дается на основе значений R_f , при сравнении характеристик поглощения или испускания УФ света при различных длинах волн, а также путем сравнения окрасок хроматографических зон исследуемого вещества и использованного аналитического образца сравнения после обработки их специфическим реактивом.

Воспроизводимость результатов исследования методом тонкослойной хроматографии достигается при условии проведения их в следующих параметрах:

- 1 Инструментальные условия проведения эксперимента, которые включают конструкцию используемой хроматографической камеры; способ её герметизации; условия насыщения камеры парами растворителя и так далее.

- 2 Свойства хроматографической системы, которые включают тип и способ химической обработки использованного сорбента; величину его зернения; толщину его слоя, а также тип подложки, на которую он нанесен; вид и количество внесенных

в адсорбент вспомогательных веществ таких, как связующие компоненты и флуоресцирующие вещества; метод активации сорбента, например, выдерживание при повышенной температуре; способ обработки пластинки импрегнирующими буферами, щелочами или кислотами, а также веществами, модифицирующими её свойства.

3 Методические подходы к нанесению пробы и проведению хроматографирования, которые предусматривают способ нанесения образца на пластинку и использованное при этом устройство; размеры начальной зоны хроматографирования; полярность растворителя, использованного для нанесения образца и его количество; продолжительность исследования и величину пробега растворителя; его состав и чистоту, а также другие параметры, например, температуру и влажность окружающей среды в момент проведения исследований.

Представление результатов исследований

В экспертном заключении полученные рассматриваемым методом результаты должны содержать подробное описание условий проведения эксперимента: хроматографические пластины (адсорбент, наличие или отсутствие индикатора в его составе, использованное связующее вещество, тип подложки для адсорбента, фирма-изготовитель, а также проведение специальной обработки пластин перед исследованием, например, высушивание при повышенной температуре или импрегнирование щелочью или буфером). Во многих случаях фирмы-изготовители шифруют некоторую информацию о своей продукции под фирменными названиями, например, SILUFOL и СОРБФИЛ или СОРБИТОН. В этом случае достаточно привести данное название полностью. Далее идет описание использованных систем растворителей с указанием их качественного и количественного состава, способа хроматографирования (вертикальный – обычно опускается, горизонтальный, круговой или многомерный), а также особых приемов, например, проводилось ли хроматографирование без насыщения камеры или при повышенной температуре. Схема обработки хроматографических пластин должна содержать описание использованных реактивов с их полным качественным и количественным составом,

последовательности проведения этапов обработки, их интенсивности и продолжительности. Особо отмечается интенсивность и окраска хроматографических зон исследуемых веществ после обработки каждым реактивом, а также величина их R_f или RR_f . При проведении подтверждающих (частных) исследований на конкретное вещество допускается указание о том, что в данных конкретных условиях величина R_f и окраска хроматографической зоны исследуемого вещества использованными реактивами совпадает с величиной R_f и окраской аналитического образца сравнения. В заключении также приводятся данные о пределе обнаружения метода.

Цель работы: получить навыки работы методом тонкослойной хроматографии. Обратит внимание на особенности данного метода.

Оборудование и реактивы: хроматографические пластины с немодифицированным слоем силикагеля (такие как Silufol, Sorbfil, Merck), сушильный шкаф, термостол для ТСХ, хроматографическая камера, облучатель хроматографический «УФС 254/365», стеклянные капилляры, пинцет.

Растворитель: этиловый спирт, дистиллированная вода, бензол, триэтиламин, толуол, ацетон, аммиак 25 %, ДМФА.

Хлороформные растворы органических красителей (по выбору преподавателя).

Система 1 – толуол : этанол : триэтиламин, 9 : 1 : 1

Система 2 – толуол : ацетон : этанол : аммиак, 45 : 45 : 7 : 3

Система 3 – этанол : ДМФА : вода, 4 : 1 : 1

Система 4 – бутанол : уксусная кислота : вода, 40 : 1 : 50 (метиловый красный, метиловый оранжевый)

Ход работы

Готовят систему растворителей (по указанию преподавателя). Затем заправляют хроматографическую камеру, и оставляют её на 30 минут для насыщения пораами растворителя. В это время берут хроматографическую пластинку и готовят её к анализу, обрезая нижние края пластинки под углом 45° . Помещают

пластину на термостойлик и выставляют температуру 50 °С. Далее на пластину по одной линии капилляром наносят капли растворов органических красителей на расстоянии от края и друг от друга по 2 см. Каплям дают подсохнуть. После чего хроматографическую пластинку погружают в камеру. В процессе разделения следят за движением фронта растворителя. Когда последний доходит до верхнего края пластинки ближе чем на 2 см, пластинку вынимают и оставляют сушиться на воздухе в течение 30 минут. Затем пластинку помещают в хроматографический облучатель и фиксируют расположение зон, и их свечение при различных длинах волн 254/365 нм. После проявления пластины сравнивают значения R_f и окраску выявленных зон со значениями R_f и окраской зон указанных в литературе.

4 Лабораторная работа. Определение моно- и дисахаридов методом тонкослойной хроматографии

Цель работы: получить навыки работы методом тонкослойной хроматографии; обратить внимание на особенности данного метода.

Оборудование и реактивы: хроматографические пластины с немодифицированным слоем силикагеля (такие как Silufol, Sorbfil, Merck), пульверизатор, сушильный шкаф, термостол для ТСХ, хроматографическая камера, облучатель хроматографический «УФС 254/365», стеклянные капилляры, пинцет, раствор моно- и дисахаридов в этиловом спирте.

Растворитель: этиловый спирт, этилацетат, изопропанол, дистиллированная вода.

Проявители:

- смесь № 1: 5 г резорцина растворяют в 25 мл этанола; 2,8 мл концентрированной серной кислоты растворяют в 25 мл воды. Оба раствора смешивают в соотношении 1:1.

- смесь № 2: 1 мл анилина и 1 г дифениламина растворяют в 100 мл ацетона. Перед проявлением пластины к раствору добавляют 10 мл 85 % ортофосфорной кислоты. После смешения с ортофосфорной кислотой смесь необходимо сразу же использовать.

Ход работы

Готовят систему растворителей этилацетат-изопропанол-вода в соотношении 25 : 16 : 8. Затем заправляют хроматографическую камеру, и оставляют её на 30 минут для насыщения порами растворителя. В это время берут хроматографическую пластинку и готовят её к анализу, обрезая нижние края пластинки под углом 45°. Помещают пластину на термостол и выставляют температуру 50 °С. Далее на пластину по одной линии капилляром наносят капли

растворов моно- и дисахаридов на расстоянии от края и друг от друга по 2 см. Каплям дают подсохнуть. После чего хроматографическую пластинку погружают в камеру. В процессе разделения следят за движением фронта растворителя. Когда последний доходит до верхнего края пластинки ближе чем на 2 см, пластинку вынимают и оставляют сушиться на воздухе в течение 30 минут. В это время готовят смесь для проявления. Затем высушенную пластинку опрыскивают с помощью пульверизатора смесью для проявления. После этого обработанную пластину выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течении 6 минут до появления окрашенных зон. После проявления пластины сравнивают значения R_f и окраску выявленных зон со значениями R_f и окраской зон указанных в литературе.

5 Лабораторная работа. Идентификация витаминов препаратов «Ревит», «Компливит» методом тонкослойной хроматографии

Цель работы: определить содержание витаминов в препаратах «Ревит», «Компливит» методом тонкослойной хроматографии.

Оборудование и реактивы: хроматографические пластины с немодифицированным слоем силикагеля (такие как Silufol, Sorbfil, Merck), пульверизатор, сушильный шкаф, термостойлик для ТСХ, хроматографическая камера, облучатель хроматографический «УФС 254/365», стеклянные капилляры, пинцет, драже «Ревит», «Компливит», «Аевит», тетрахлорметан, эфир (петролейный, диэтиловый или ацетоуксусный), соляная кислота, гидроксид натрия.

Растворитель: этиловый спирт, вода.

Проявители: УФ-облучение, йод.

Ход работы

Для анализа используют драже «Ревит» или «Компливит». Две таблетки препарата истирают в ступке до порошкообразного состояния. Добавляют 2 мл смеси тетрахлорметан CCl_4 – эфир (петролейный, диэтиловый или ацетоуксусный) (4:1), затем 2 мл воды. Экстракцию проводят при энергичном встряхивании раствора. При этом жирорастворимый витамин А экстрагируется в органическую фазу. Элюирующая система: вода – этанол (20:120).

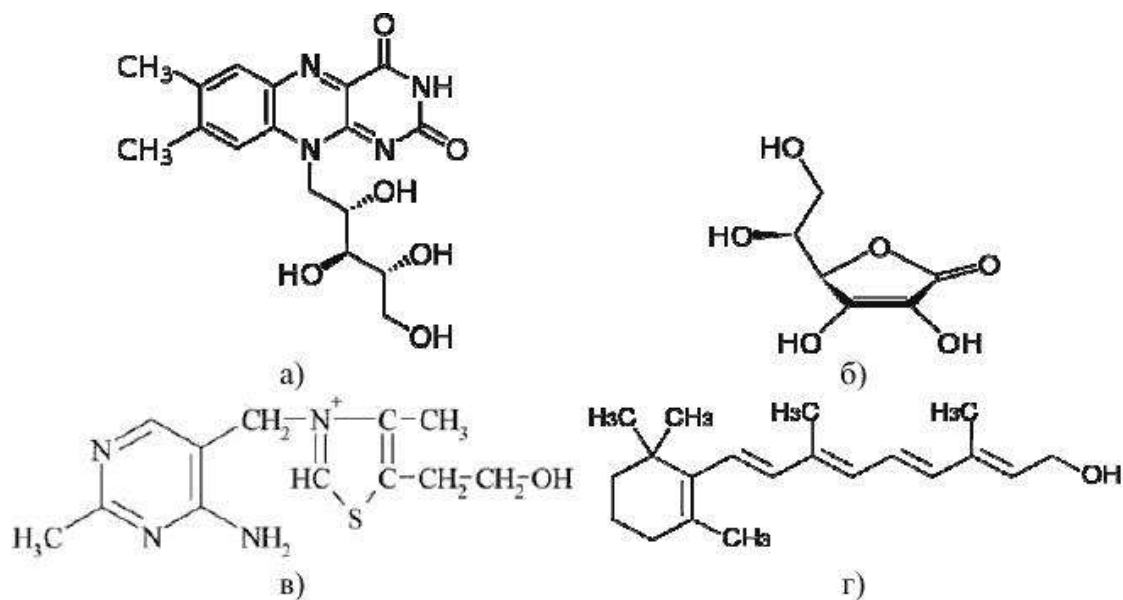
Пластины перед проведением анализа активируют в 10 % растворе аммиака. Для проведения тонкослойной хроматографии фракции препарата наносят на пластины марки «Сорбфил» с полимерной подложкой. На хроматограмму также наносят стандартные образцы витаминов.

В качестве стандартов витаминов используют: аскорбиновую кислоту, раствор препарата «Аевит» (одна капсула содержит ретинола пальмитата 100 000 МЕ и альфа-токоферола ацетата 100 МЕ, ее содержимое разбавляют до 1 мл системой

тетрахлорметан CCl_4 – эфир), тиамин-хлорид для инъекций.

После того, как растворитель достигнет линии финиша, пластину вынимают из камеры и сушат.

Обнаружение витаминов (рисунок 4)



а – витамин B_2 ; б – витамин С; в – витамин B_1 ; г – витамин А.

Рисунок 4 – Химические формулы витаминов, входящих в состав препарата «Ревит»

Детектирование рибофлавина (витамина B_2) и ретинола пальмитата (витамина А) проводят по собственной флуоресценции в УФ свете (ярко желтое пятно при длине волны 365 нм).

Для определения тиамин-хлорида (витамина B_1) хроматографическую пластину опрыскивают следующим раствором: 1,5 мл 1 % водного раствора гексацианоферрата (III) калия, 20 мл дистиллированной воды H_2O , 10 мл 15 % раствора $NaOH$. Высушенные пластины помещают в хроматографический облучатель УФС-254-365 и просматривают в длинноволновом ультрафиолетовом свете (365 нм). Наблюдают ярко-голубую флуоресценцию, которая исчезает при подкислении (добавлении HCl) и вновь появляется при подщелачивании.

Реакция обусловлена образованием тиохрома, который, переходя в

органический слой, вызывает его синюю флюоресценцию.

Обнаружение аскорбиновой кислоты (витамина С) проводят, инкубируя пластину в камере с йодом.

6 Лабораторная работа. Определение неорганических анионов (хлорида, сульфата, нитрита, нитрата, фторида, фосфата) методом капиллярного электрофореза

Суть работы. Для определения анионов в приборе «Капель» необходимо установить источник высокого напряжения отрицательной полярности. Тогда электрод на входном конце капилляра будет катодом, а электрод выходного конца – анодом, и анионы будут мигрировать в сторону выходного конца, то есть к детектору. На рисунке 5 а показано направление движения электроосмотического потока (ЭОП) в противоположную от анионов сторону. Скорость движения анионов заметно превосходит скорость течения жидкости в капилляре, тем не менее, разнонаправленные потоки могут в ряде случаев существенно увеличивать времена анализа анионов. Для использования транспортной функции ЭОП, который только переносит зоны разделенных компонентов, не принимая участия в самом процессе разделения, принято обращать направление движения электроосмотического потока (рисунок 5 б), вводя в состав ведущего электролита специальные соединения.

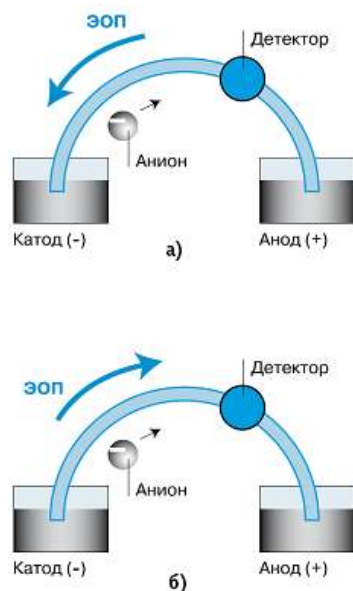
Ведущий электролит в случае анализа анионов должен удовлетворять нескольким обязательным условиям.

Во-первых, он должен быть щелочным, так как большинство определяемых анионов существуют только в щелочных средах.

Во-вторых, основой электролита должен быть анион, имеющий сильную полосу поглощения в области 254 нм, так как большинство анионов не обладают собственными полосами поглощения в указанной области, и их определение может быть выполнено только косвенным методом.

В-третьих, ведущий электролит должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока, так как в противном случае ЭОП, направленный к катоду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной, электромиграцию анионов к детектору.

В-четвертых, катионный компонент ведущего буферного раствора должен быть катионом достаточно сильного основания, и в то же время обладать малой подвижностью, чтобы обеспечить малую электропроводность раствора.



а – без обращения ЭОП; б – с обращением ЭОП

Рисунок 5 – Схемы анализа неорганических анионов

На практике рабочий буферный раствор состоит из смеси диэтаноламина (основание) и хромовой кислоты с добавкой катионного поверхностно-активного вещества бромида (или гидроксида) цетилтриметиламмония ЦТАБ или ЦТАОН. Избыток диэтаноламина (ДЭА) создает слабо щелочную среду ($\text{pH} = 9$), анион CrO_4^{2-} обеспечивает необходимое светопоглощение, а катион ЦТА^+ , сорбируясь на поверхности кварцевого капилляра, перезаряжает поверхность на положительную, чем достигается изменение направления ЭОП.

Бромид цетилтриметиламмония $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Br}^-$ легко растворим в воде. Как всякое поверхностно-активное вещество, ЦТАБ при малых концентрациях образует истинные растворы, а при более высоких – коллоидные. Частицы коллоидного раствора – мицеллы – представляют собой сферические образования, состоящие от 60 до 100 катионов, обращенных азотным концом наружу, которые

несут соответствующий положительный заряд, нейтрализуемый эквивалентным количеством анионов. Во время приготовления запасных растворов процесс образования коллоидных частиц из кристаллического вещества происходит достаточно медленно, однако при разбавлении запасного раствора до концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования, процесс деградации мицелл, и образование истинного раствора происходит быстро и количественно. Критическая концентрация мицеллообразования для ЦТАБ равна 0,007 моль/л.

Порядок миграции анионов: хлорид, нитрит, сульфат, нитрат, фторид, гидрофосфат (рисунок 6). Все пики разрешаются полностью. После выхода гидрофосфата через некоторое время выходит пик гидрокарбоната, который всегда присутствует как в буферном растворе, так и в растворе пробы. Выход пика гидрокарбоната может служить признаком и сигналом для окончания анализа.

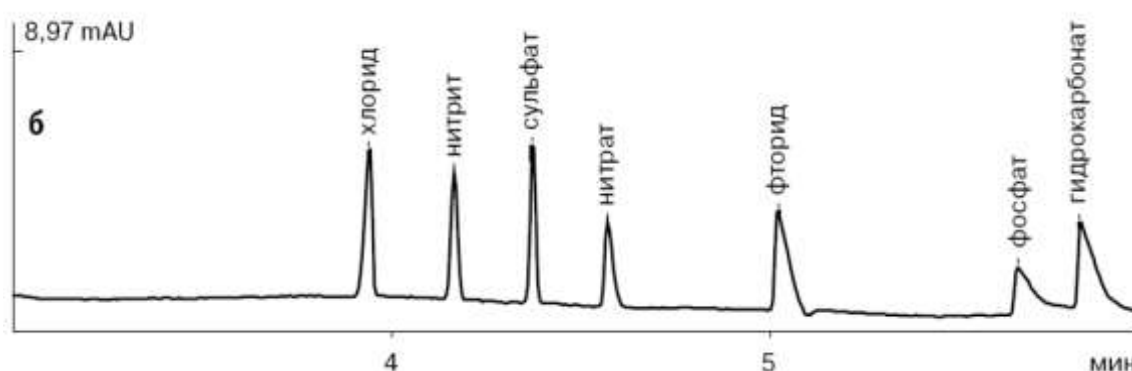


Рисунок 6 – Электрофоретическое разделение неорганических анионов

На электрофореграммах как стандартных растворов, так и растворов проб часто наблюдаются отрицательные пики. Их появление связано с тем, что в растворах проб (стандартов) отсутствуют анионы, которые находятся в растворе ведущего электролита. Первый такой пик может наблюдаться между пиками хлорида и нитрита и связан с присутствием в составе ведущего электролита ионов брома (при использовании ЦТАБ в качестве модификатора ЭОП). Величина этого, так называемого, бромидного провала тем больше, чем больше общая концентрация

анионов в пробе, и при большой их концентрации могут наблюдаться трудности с автоматической разметкой пика нитрита. В этом случае разметку рекомендуется исправить вручную.

Второй отрицательный пик часто наблюдается после выхода пика гидрофосфата. Его появление объясняется тем, что при хранении буферные растворы постепенно поглощают все большие и большие количества углекислого газа. В каких-то случаях концентрация карбоната в пробе может оказаться меньше, чем в ведущем электролите, и тогда на электрофореграмме на месте пика гидрокарбоната появляется отрицательный пик. В некоторых случаях он может быть настолько большим, что будет мешать автоматической разметке пика гидрофосфата. Это является сигналом к тому, чтобы заново приготовить свежий раствор ДЭА (быстрее всех поглощает CO_2) или полностью заменить компоненты ведущего электролита на свежеприготовленные. Количественное определение гидрокарбоната невозможно из-за его неконтролируемого содержания в используемых растворах.

На электрофореграммах проб кроме пиков определяемых анионов могут присутствовать пики других анионов, которые в том числе затрудняют расшифровку электрофореграммы (например, пики формиат-иона, мигрирующего сразу же после фторида). Для идентификации определяемых анионов в этом случае применяют метод добавок.

Цель работы: провести идентификацию и количественное определение анализируемых анионов с использованием эталонных образцов методом «внешнего стандарта».

Аппаратура, условия и объекты исследования:

- система капиллярного электрофореза Капель 105 с отрицательной полярностью высокого напряжения;
- капилляр: $L_{\text{эфф}}/L_{\text{общ}} = 50/60$ см, ID = 75 мкм;
- напряжение: минус 17 кВ;
- температура: 20 °С;
- детектирование: 375 нм, косвенное;

– давление ввода пробы: 30 мбар·с;
– ведущий электролит: 5 мМ CrO₃, 20 мМ диэтанолamina (ДЭА), 1,65 мМ цетилтриметиламмония (ЦТАБ)

– время ввода пробы: 10 секунд;

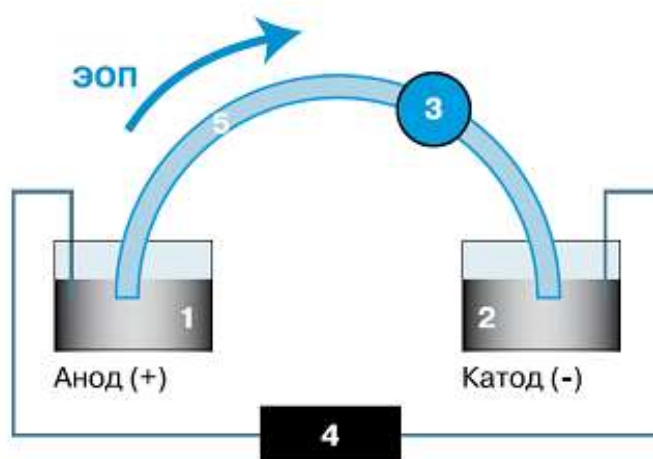
– время анализа: 7 минут.

Исследуемые смеси: модельный раствор анионов в воде.

Ход работы: подготовить систему капиллярного электрофореза к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемую пробу (не менее 100 см³) фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» отбрасывают первые 25 см³ фильтрата. Затем в сухую пробирку типа Эппендорфа помещают 0,5 см³ отфильтрованной пробы и проводят дегазацию с помощью центрифугирования или вакуумирования. Далее выполняют анализ в соответствии с рекомендуемыми условиями. По окончании анализа проверяют правильность идентификации и разметки пиков. После каждого анализа капилляр обязательно промывается буферным раствором. Все данные заносятся в лабораторный журнал.

7 Лабораторная работа. Определение неорганических катионов (аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция) методом капиллярного электрофореза

Суть работы. Для определения катионов ряда щелочных и щелочноземельных металлов в водных объектах в приборе «Капель» используют источник высокого напряжения положительной полярности. Это так называемая классическая схема, которая подразумевает, что детектор находится вблизи катода и электроосмотический поток (ЭОП) движется от анода к катоду (рисунок 7).



1 – входная пробирка, анод; 2 – выходная пробирка, катод; 3 – зона детектирования; 4 – высоковольтный блок; 5 – кварцевый капилляр.

Рисунок 7 – Классическая схема прибора для анализа неорганических катионов

В этом случае катионы будут двигаться к катоду в том же направлении, что и ЭОП, но быстрее него. Чтобы зарегистрировать пики катионов, применяют косвенное детектирование: в состав ведущего электролита вводят поглощающий катион бензимидазола (БИА) в концентрации 0,01 М, которая обеспечивает необходимую оптическую плотность исходного раствора. При разделении катионы

пробы эквивалентно замещают в растворе катион бензимидазола, что приводит к снижению оптической плотности в зоне каждого катионного компонента.

Бензимидазол в водном растворе является слабым основанием, pK_a которого равен 5,8. Это означает, что при $pH = 5,8$ в растворе в равных концентрациях находятся молекулярная и катионная формы бензимидазола, а при $pH = 4,8$ концентрация катионной формы в 10 раз превышает концентрацию формы молекулярной. Так как для эквивалентного обмена катионов необходимо, чтобы концентрация катионной формы БИА в электролите была как можно больше, электролит должен быть слабокислым. Однако в таком случае резко уменьшается скорость ЭОП, а также возрастает общая концентрация электролита, что приводит к возрастанию тока в капилляре.

На практике ведущий электролит готовят на основе винной кислоты, анионы которой обладают малой подвижностью и, следовательно, увеличивают сопротивление электролита, а соотношение кислоты и основания подбирают так, чтобы был достигнут необходимый компромисс между временем анализа и величиной тока.

При электрофорезе катионы регистрируются в последовательности, которая определяется их электрофоретической подвижностью. Первыми мигрируют пики аммония и калия. Их электрофоретические подвижности одинаковы, поэтому без специальных мер, они выходят одним общим пиком. Для разделения аммония и калия в состав ведущего электролита вводят специальную добавку 18-краун-6, являющегося макроциклом с гидрофильной внутренней полостью, размер которой очень близок размеру ионного радиуса иона калия. В результате образуются комплексы включения по типу «гость» – «хозяин», где «гостем» являются катионы калия, а «хозяином» – молекулы краун-эфира, в основе такого комплексообразования лежат ион-дипольные взаимодействия катиона калия с атомами кислорода (рисунок 8). Благодаря образованию комплекса включения подвижность ионов калия снижается, а подвижность других ионов остается без изменений.

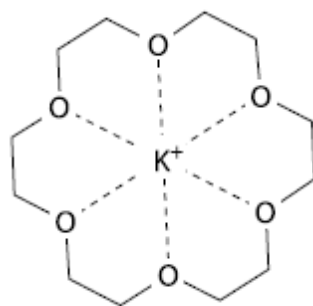


Рисунок 8 – Графическая формула комплекса катиона калия с 18-краун-6

Строго говоря, первыми появляются пики цезия и рубидия, а уже затем катионы аммония и калия. При совместном присутствии пики цезия и рубидия накладываются друг на друга. Если концентрация одного из этих ионов сильно преобладает, присутствие минорного компонента трудно заметить, но при близких концентрациях двойной пик наблюдается хорошо, хотя он не пригоден для количественной оценки содержания каждого из компонентов. Чтобы полностью разделить цезий и рубидий, следует ввести в состав буфера еще один краун-эфир (15-краун-5). После калия один за другим с хорошим разрешением мигрируют пики натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция (рисунок 9).

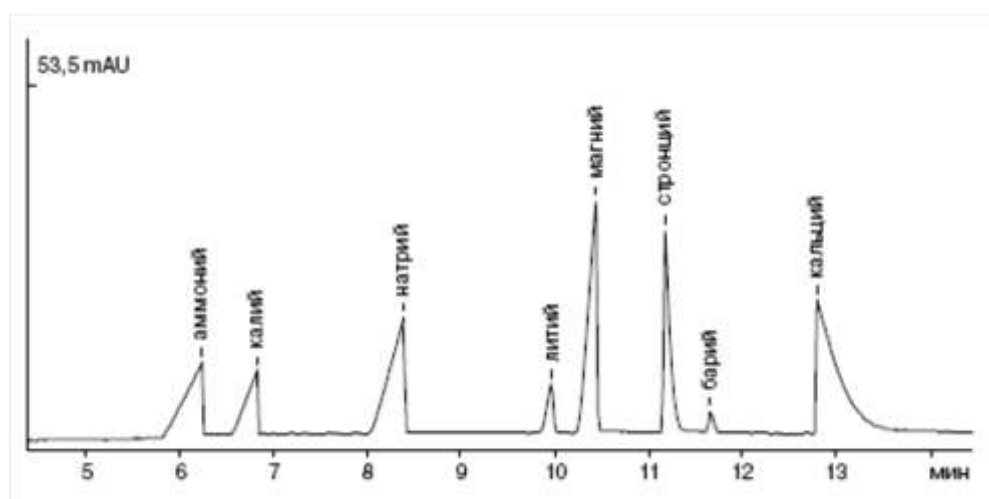


Рисунок 9 – Электрофореграмма модельного раствора катионов

Следует обратить внимание на частую необходимость разбавлять пробы перед анализом. Для разбавления используют ту воду – дистиллированную, бидистиллированную, деионизованную, на которой были приготовлены градуировочные растворы, рабочие буферы и промывочные растворы. Важно при этом знать катионный состав такой воды, так как от этого будет зависеть возможность и достоверность определения низких концентраций анализируемых катионов. Особенно это относится к иону аммония.

Все растворы, контактирующие с капилляром (промывочные, буферные и растворы пробы), перед помещением их в прибор обязательно центрифугируют (скорость вращения 5000 об/мин., время от 3 до 5 минут).

Для промывки капилляра между анализами настоятельно рекомендуется использовать отдельную пробирку с буфером, при этом составы промывочного и рабочего буферов должны быть одинаковыми. Буферные растворы, участвующие в анализе, заменяются через каждые 5 анализов или по мере их загрязнения (в зависимости от состава анализируемых образцов). Признаки загрязнения буферов – появление на электрофореграмме ступеней, дрейфа базовой линии, а также изменение величины тока по сравнению с первыми анализами (не путать с небольшим (допустимым) дрейфом тока в ходе одного анализа).

Цель работы: провести идентификацию и количественное определение анализируемых катионов с использованием эталонных образцов методом «внешнего стандарта» и ознакомиться с возможностями метода капиллярного электрофореза.

Аппаратура, условия и объекты исследования:

- система капиллярного электрофореза Капель 105 с положительной полярностью высокого напряжения;
- капилляр: $L_{эфф}/L_{общ} = 50/60$ см, ID = 75 мкм;
- напряжение: плюс 13 кВ;
- температура: 20 °С;
- детектирование: 267 нм, косвенное;
- давление ввода пробы: 300 мбар·с;
- ведущий электролит: 10 мМ бензимидазол(БИА), 5 мМ винная кислота,

2 мМ 18-краун-6;

– время ввода пробы: 10 секунд;

– время анализа: 15 минут.

Исследуемые смеси: модельный раствор катионов в воде.

Ход работы

Подготовить систему капиллярного электрофореза к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемую пробу (не менее 100 см³) фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» отбрасывают первые 25 см³ фильтрата. Затем в сухую пробирку типа Эппендорфа помещают 0,5 см³ отфильтрованной пробы и проводят дегазацию с помощью центрифугирования или вакуумирования. Далее выполняют анализ в соответствии с рекомендуемыми условиями. По окончании анализа проверяют правильность идентификации и разметки пиков. После каждого анализа капилляр обязательно промывается буферным раствором. Все данные заносятся в лабораторный журнал.

8 Лабораторная работа. Качественный анализ по параметрам удерживания

Суть работы. Идентификация веществ в газовой хроматографии осуществляется по времени выхода компонентов пробы, которое совпадает с временем выхода эталонного образца при одинаковых условиях хроматографирования.

Цель работы: ознакомиться с возможностью групповой идентификации исследуемых веществ на основе графических зависимостей между характеристиками удерживания веществ, их строением, свойствами и условиями опыта, а также провести идентификацию соединений с использованием эталонных образцов методом «сравнения» и методом «добавки».

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования:

- хроматограф: «Кристаллюкс 4000М» или другой с ПИД. Насадочная колонка 3м;
- газ-носитель: аргон;
- температура термостата колонок: 100 °С;
- температура термостата испарителя: 140 °С;
- температура термостата ПИД: 140 °С;
- скорость газа-носителя: 10 мл/мин;
- объем вводимой в испаритель пробы: 0,5 мкл;
- сорбент: инертон АW-DMХС (0,16 – 0,12 мм);
- неподвижная жидкая фаза: карбовакс – 6000 (10 %).

Исследуемые смеси

Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

- *n*-Гексан, *n*-октан, *n*-нонан;
- бензол, толуол, этилбензол;
- этанол, пропанола, бутанола, пентанола;

– ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Ход работы

Выведите хроматограф на рабочий режим.

Определите время выхода несорбирующегося компонента. Сделайте от 2 до 4 параллельных определений до получения воспроизводимых результатов.

Проанализируйте эталонные смеси, отмечая времена удерживания выходящих компонентов. Необходимо добиться воспроизводимости времени удерживания, для чего сделать от 2 до 3 параллельных вводов.

Закончив хроматографирование искусственной смеси, приступайте к анализу (в тех же условиях) соединений, которые предстоит идентифицировать в этой смеси.

Возьмите один из эталонных образцов и определите его параметры удерживания (делать от 2 до 3 параллельных определения). Сравните полученное время удерживания эталонного образца с временем удерживания соединений, входящих в состав смеси. Идентифицируйте это соединение на хроматограмме исходной смеси.

Возьмите эталонный образец (тот же), добавьте его в исходную смесь и проанализируйте аналогично, описанному выше (на обеих колонках, проводя от 2 до 3 параллельных определений). Определите относительное время удерживания, отметив на хроматограмме сигнал, площадь которого увеличилась. Предположительно этот сигнал соответствует наименованию эталонного образца. Точную идентификацию проведите с учетом соображений, высказанных выше.

Повторите описанный ход работы, взяв для анализа следующий эталонный образец. В результате проделанного анализа сделайте идентификацию определяемого образца на хроматограмме исходной смеси.

Хроматограммы приложите к отчету. Отрадите в выводе результаты полученного исследования.

9 Вопросы для устного опроса

1 Общие сведения о хроматографии. Основные характеристики хроматографического процесса

Современное состояние метода и области применения, значение и место среди других аналитических методов. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз, механизму взаимодействия сорбат-сорбент, в соответствии с принципом разделения, технике выполнения, цели хроматографирования.

Основные понятия хроматографии. Коэффициент распределения. Удерживаемый объем и время удерживания. Фактор удерживания (коэффициент емкости). Коэффициент удерживания, его физический смысл. Фактор разделения (селективность). Коэффициент разделения. Разрешение.

2 Теории хроматографических процессов. Хроматографическое разделение

Связь скорости перемещения вещества вдоль слоя неподвижной фазы с коэффициентом распределения и изотермой сорбции. Зависимость формы хроматографического пика от вида изотермы сорбции. Теории равновесной и неравновесной хроматографии. Размывание хроматографической зоны и его физические причины.

Основы концепции теоретических тарелок. Связь с противоточным распределением. Число теоретических тарелок и эффективность колонки. Недостатки концепции теоретических тарелок.

Кинетическая теория хроматографии. Факторы, влияющие на размывание зон (вихревая диффузия, молекулярная диффузия, сопротивление массопередаче в подвижной и неподвижной фазах). Уравнение Ван-Деемтера. Выбор параметров хроматографического разделения.

3 Тонкослойная хроматография

Теоретические основы метода. Величина R_f и ее связь с коэффициентом

распределения. Методы определения этой величины. Факторы, на нее влияющие. Подложки и сорбенты для тонкослойной хроматографии. Растворители для ТСХ. Методы получения хроматограмм: восходящая, нисходящая, одномерная, двумерная и круговая.

4 Ионообменная хроматография

Принцип метода. Основные понятия (ионообменник, катиониты, аниониты, амфолиты). Теоретические основы метода. Техника выполнения эксперимента. Область применения.

5 Газовая хроматография

Принцип метода. Теоретические основы метода. Определяемые вещества. Основные аналитические характеристики. Аппаратура для газовой хроматографии. Принципиальная схема газового хроматографа. Хроматографические колонки, термостаты, дозаторы.

Классификация детекторов и их важнейшие характеристики. Принцип действия, устройство и характеристики катарометра. Ионизационные детекторы термоионный детектор. Детектор электронного захвата, пламенно-фотометрический детектор, фотоионизационный детектор. Газ-носитель в газовой хроматографии и требования к нему. Выбор детекторов в зависимости от природы детектируемых веществ и газа-носителя.

Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ). Особенности метода. Механизм распределения в ГЖХ. Область применения ГЖХ. Твердые носители, требования к ним. Основные типы носителей, модифицирование носителей. Неподвижные жидкие фазы (НЖФ) для газо-жидкостной хроматографии, требования к ним. Классификация НЖФ. Селективность неподвижных жидких фаз. Выбор НЖФ.

Газо-адсорбционная хроматография. Сущность и особенности физико-химических процессов в газо-адсорбционной хроматографии. Адсорбенты, требования к ним. Основные типы адсорбентов. Области применения газо-адсорбционной хроматографии.

Высокоэффективная капиллярная хроматография. Особенности и преимущества метода. Уравнение Голя. Аппаратура для капиллярной

хроматографии (устройства для ввода пробы, колонки, детекторы). Ввод пробы с делением и без деления потока.

6 Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Принцип метода. Классический вариант жидкостной колоночной хроматографии. Препаративная жидкостная хроматография. Принципиальные особенности жидкостной хроматографии по сравнению с газовой. Определяемые вещества. Аналитические характеристики современной ВЭЖХ. Основные типы сорбентов для ВЭЖХ.

Аппаратура для ВЭЖХ. Принципиальная схема жидкостного хроматографа. Системы ввода элюента и анализируемой пробы. Насосы. Колонки для ВЭЖХ. Предколонки. Детекторы для ВЭЖХ. УФ-детекторы. Преимущества УФ-детекторов с фотодиодной матрицей. ИК-детекторы. Флуориметрические детекторы. Рефрактометрические детекторы. Электрохимические детекторы. Кондуктометрический детектор.

Адсорбционная хроматография. Основные представления о механизме жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ). Нормально-фазовая и обращенно-фазовая ЖАХ. Адсорбенты (полярные и неполярные). Модифицированные сорбенты для ВЭЖХ на основе силикагеля, синтез и свойства. Параметры, влияющие на эффективность и селективность в ЖАХ. Подвижная фаза (элюент) и требования к ней. Элюирующая сила подвижной фазы, элюотропные ряды. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения в ЖАХ. Классификация растворителей по Снайдеру. Градиентное элюирование.

Нормально-фазовая хроматография на модифицированных силикагелях. Механизм удерживания. Влияние структуры сорбатов на их удерживание.

Обращенно-фазовая хроматография на модифицированных сорбентах. Область применения обращенно-фазовой ВЭЖХ. Механизм удерживания.

Ионообменная хроматография. Сущность метода. Основные представления о механизме ионного обмена. Фактор разделения. Неорганические и органические ионообменники. Физико-химические свойства ионообменников. Параметры, влияющие на селективность в ионообменной хроматографии. Градиентное

элюирование. Применение ионообменной хроматографии в анализе. Ионная хроматография.

7 Качественный и количественный анализ в хроматографии

Типовые задачи качественного анализа. Идентификация веществ на основе параметров удерживания. Источники погрешностей при измерении параметров удерживания. Индексы удерживания Ковача. Двумерная хроматография.

Хроматограмма как источник сведений о количественном составе анализируемой смеси. Выбор и измерение основных параметров хроматографических пиков. Основные методы количественного анализа: метод абсолютной градуировки, метод внутренней нормализации, метод внутреннего стандарта.

8 Сверхкритическая флюидная хроматография

Сущность метода. Сверхкритические флюиды, их основные свойства (плотность, вязкость, коэффициент диффузии). Колонки для сверхкритической флюидной хроматографии. Области применения.

9 Хроматомасс-спектрометрия

Системы газовой хроматограф – масс-спектрометр. Системы жидкостной хроматограф – масс-спектрометр. Масс-хроматография и масс-фрагментография.

10 Вопросы для коллоквиума

10.1 Коллоквиум 1

1 Общие сведения о хроматографии. Современное состояние метода и области применения, значение и место среди других аналитических методов. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз, механизму взаимодействия сорбат-сорбент, в соответствии с принципом разделения, технике выполнения, цели хроматографирования. Режим хроматографических процессов: фронтальный, вытеснительный, элюэнтый.

2 Основные понятия хроматографии. Коэффициент распределения. Удерживаемый объем и время удерживания. Фактор удерживания (коэффициент емкости). Коэффициент удерживания, его физический смысл. Фактор разделения (селективность). Коэффициент разделения. Разрешение.

3 Хроматографическое разделение. Связь скорости перемещения вещества вдоль слоя неподвижной фазы с коэффициентом распределения и изотермой сорбции. Зависимость формы хроматографического пика от вида изотермы сорбции. Теории равновесной и неравновесной хроматографии. Размывание хроматографической зоны и его физические причины.

4 Основы концепции теоретических тарелок. Связь с противоточным распределением. Число теоретических тарелок и эффективность колонки. Недостатки концепции теоретических тарелок.

5 Кинетическая теория хроматографии. Факторы, влияющие на размывание зон (вихревая диффузия, молекулярная диффузия, сопротивление массопередаче в подвижной и неподвижной фазах). Уравнение Ван-Деемтера.

6 Выбор параметров хроматографического разделения. Влияние диаметра частиц сорбента и объема пробы на эффективность разделения.

7 Тонкослойная хроматография. Теоретические основы метода. Величина R_f и ее связь с коэффициентом распределения. Методы определения этой величины.

Факторы, на нее влияющие. Подложки и сорбенты для тонкослойной хроматографии. Растворители для ТСХ. Методы получения хроматограмм: восходящая, нисходящая, одномерная, двумерная и круговая.

8 Методы качественного и количественного анализа в ТСХ. Высокоэффективная ТСХ. Области применения.

9 Газовая хроматография. Принцип метода. Теоретические основы метода. Определяемые вещества. Основные аналитические характеристики. Аппаратура для газовой хроматографии. Принципиальная схема газового хроматографа. Хроматографические колонки, термостаты, дозаторы.

10 Классификация детекторов и их важнейшие характеристики (линейность, чувствительность, отношение сигнал/шум, предел обнаружения). Принцип действия, устройство и характеристики катарометра.

11 Ионизационные детекторы (ДИП, термоионный детектор (ДТИ)). Принцип действия, устройство и характеристики.

12 Детектор электронного захвата, пламенно-фотометрический детектор, фотоионизационный детектор. Принцип действия, устройство и характеристики.

13 Массселективный детектор. Принцип действия, устройство и характеристики. Области применения.

14 Газ-носитель в газовой хроматографии и требования к нему. Выбор детекторов в зависимости от природы детектируемых веществ и газа-носителя. Программирование температуры.

15 Газо-адсорбционная хроматография. Сущность и особенности физико-химических процессов в газо-адсорбционной хроматографии. Адсорбенты, требования к ним. Основные типы адсорбентов. Области применения газо-адсорбционной хроматографии.

16 Газо-жидкостная хроматография. Особенности метода. Механизм распределения в ГЖХ. Область применения ГЖХ.

17 Твердые носители, требования к ним. Основные типы носителей, модифицирование носителей.

18 Неподвижные жидкие фазы для газо-жидкостной хроматографии,

требования к ним. Классификация НЖФ. Селективность неподвижных жидких фаз. Выбор НЖФ.

19 Высокоэффективная капиллярная хроматография, особенности и преимущества метода. Аппаратура для капиллярной хроматографии (устройства для ввода пробы, колонки, детекторы). Ввод пробы с делением и без деления потока. Прямой ввод пробы в капиллярную колонку.

20 Реакционная газовая хроматография.

21 Типовые задачи качественного анализа. Идентификация веществ на основе параметров удерживания. Источники погрешностей при измерении параметров удерживания. Индексы удерживания Ковача. Двумерная хроматография.

22 Хроматограмма как источник сведений о количественном составе анализируемой смеси. Выбор и измерение основных параметров хроматографических пиков. Количественный анализ методом внутренней нормализации.

23 Количественный анализ методом абсолютной градуировки.

24 Количественный анализ методом внутреннего стандарта и стандартной добавки.

10.2 Коллоквиум 2

1 Типовые задачи качественного анализа. Идентификация веществ на основе параметров удерживания. Источники погрешностей при измерении параметров удерживания. Индексы удерживания Ковача. Двумерная хроматография.

2 Хроматограмма как источник сведений о количественном составе анализируемой смеси. Выбор и измерение основных параметров хроматографических пиков. Количественный анализ методом внутренней нормализации

3 Количественный анализ методом абсолютной градуировки.

4 Количественный анализ методом внутреннего стандарта и стандартной добавки.

5 Жидкостная хроматография. Общая характеристика метода. Классический вариант жидкостной колоночной хроматографии. Препаративная жидкостная хроматография. Принципиальные особенности жидкостной хроматографии по сравнению с газовой. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Принцип метода. Определяемые вещества. Аналитические характеристики современной ВЭЖХ. Основные типы сорбентов для ВЭЖХ.

6 Аппаратура для жидкостной хроматографии. Принципиальная схема жидкостного хроматографа. Системы ввода элюента и анализируемой пробы. Насосы. Колонки для ВЭЖХ. Предколонки.

7 Детекторы для ВЭЖХ. УФ-детекторы. Преимущества УФ-детекторов с фотодиодной матрицей. ИК-детекторы.

8 Детекторы для ВЭЖХ. Флуориметрические детекторы. Рефрактометрические детекторы.

9 Детекторы для ВЭЖХ. Электрохимические детекторы. Кондуктометрический детектор.

10 Адсорбционная хроматография. Основные представления о механизме жидкостной адсорбционной хроматографии: роль химии поверхности адсорбента и природы жидкой подвижной фазы. Нормально-фазовая и обращенно-фазовая ЖАХ. Адсорбенты (полярные и неполярные). Модифицированные сорбенты для ВЭЖХ на основе силикагеля, синтез и свойства. Параметры, влияющие на эффективность и селективность в ЖАХ.

11 Подвижная фаза (элюент) и требования к ней. Элюирующая сила подвижной фазы, элюотропные ряды. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения в ЖАХ. Классификация растворителей по Снайдеру. Градиентное элюирование.

12 Нормально-фазовая хроматография на модифицированных силикагелях. Механизм удерживания. Влияние структуры сорбатов на их удерживание.

13 Обращенно-фазовая хроматография на модифицированных сорбентах.

Область применения обращенно-фазовой ВЭЖХ. Механизм удерживания. Сольвофобная теория удерживания.

14 Влияние структуры сорбатов на удерживание в обращенно-фазовой ВЭЖХ (дипольный момент, поляризуемость, объем молекулы, площадь гидрофобной поверхности). Влияние соотношения полярных и неполярных групп, внутримолекулярных связей и распределения электрон-ной плотности в молекулах сорбата на их удерживание.

15 Обращенно-фазовая хроматография с подавлением ионизации.

16 Ионообменная хроматография. Сущность метода. Основные представления о механизме ионного обмена. Ионообменное равновесие. Константа равновесия, селективность. Фактор разделения. Ряды селективности. Кинетика ионного обмена.

17 Неорганические и органические ионообменники. Физико-химические свойства ионообменников. Параметры, влияющие на селективность в ионообменной хроматографии. Градиентное элюирование. Применение ионообменной хроматографии в анализе.

18 Ионная хроматография. Сущность метода. Схема ионного хроматографа (двухколоночный и одноколоночный вариант). Сорбенты. Элюенты. Применение метода.

19 Ион-парная хроматография. Сущность метода. Параметры, влияющие на селективность в обращенно-фазовой ион-парной хроматографии. Выбор условий определения. Примеры применения в анализе органических и неорганических веществ.

20 Лигандообменная хроматография. Сущность метода. Сорбенты и элюенты. Параметры, влияющие на селективность.

21 Эксклюзионная хроматография (гель-хроматография). Гель-проникающая и гель-фильтрационная хроматография. Сущность метода. Особенности удерживания молекул. Жесткие и полужесткие гели. Калибровочные кривые. Элюенты. Области применения.

22 Методические аспекты ВЭЖХ. Подготовка растворителей. Требования к чистоте растворителей. Подготовка пробы. Твердофазная экстракция

23 Хроматомасс-спектрометрия, ГХ-МС. Масс-хроматография и масс-фрагментография

11 Задачи для контрольной проверки

Вариант 1

1 Через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 250 мл 0,05 М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл. В каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентраций моль экв/л: 1 – 0,016; 2 – 0,058; 3 – 0,076; 4 – 0,100; 5 – 0,100. Вычислить полную динамическую обменную емкость катионита.

Ответ: 1,50 мэкв/г.

2 Из 100 мл анализируемого раствора 10 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ – форме. Определить, раствор, какой соли ($NaCl$ или KCl) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата израсходовано 10 мл раствора KOH с концентрацией 0,56 г/л, а содержание соли в анализируемом растворе составило 74,50 мг.

3 Рассчитать удерживаемый объем вещества, элюирующегося из колонки с 200 теоретических тарелок при скорости движения диаграммной ленты самописца, равной 600 мм/ч, скорости пропускания газа-носителя – 38 мл/мин., и имеющего полуширину хроматографического пика, равную 2 мм.

Ответ: 45,66 мл.

4 Определить массовую долю метана и этана в газовой смеси по следующим данным, полученным при газохроматографическом анализе:

Компонент	Метан	Этан
Площадь пика, mm^2	207	4
Поправочный коэффициент	1,23	1,15

Ответ: 98,23 %, 1,77 %.

Вариант 2

1 Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропущено 200 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.

Ответ: 23,63 %.

2 Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ – форме пропустили 500 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5 мэкв/г.

Ответ: 0,7792 г.

3 При определении этилового спирта в 15,2600 г смеси методом газожидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали нормальный бутиловый спирт в количестве 1,0900 г. Определить массовую долю этилового спирта по следующим данным:

Пик этилового спирта		Пик н-бутилового спирта	
Высота	Полуширина	Высота	Полуширина
35 мм	3 мм	52 мм	2 мм

Ответ: 7,21 %

4 Определить длину хроматографической колонки, если удерживаемый объем одного из компонентов равен 60 мл, а полуширина пика этого компонента – 2 мм. Расход газа-носителя – 30 мл/мин. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 2,5 мм. Скорость движения диаграммной ленты – 720 мм/ч.

Ответ: 2000 мм.

Вариант 3

1 Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250 мл 0,08 М раствора CuSO_4 . Выходящие из колонки порции раствора по 50 мл титровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия и получили следующие объемы тиосульфата, пошедшие на титрование в мл: 1 – 0; 2– 12,00; 3 – 25,00; 4 – 39,20; 5 – 39,20.

Вычислить динамическую обменную емкость катионита по меди.

Ответ: 2,85 мэкв/г.

2 Из 250 мл анализируемого раствора 25 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ – форме. Определить, раствор, какой соли (NaCl или NaNO_3) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 15 мл раствора NaOH с титром, равным 0,0002667 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 58,5 мг.

3 На колонке длиной 3 м расстояние удерживания одного из компонентов равно 20 мм, а полуширина хроматографического пика этого компонента – 4 мм. Рассчитать: а) число теоретических тарелок; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Ответ: 138 т.т., 21,7 мм.

4 При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика сравнивали с площадью пика о-ксилола, который вводили в качестве внутреннего стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25 % фурфурола, и исследуемого образца (массы стандартного и исследуемого образцов одинаковы) получили следующие результаты:

Компоненты	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	фурфурол	о-ксилол	фурфурол	о-ксилол
Площадь пика, мм^2	11	25	18,50	22,00

* Поправочный коэффициент для обоих компонентов принять равным единице. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследованном образце.

Ответ: 47,78 %.

Вариант 4

1 Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.

Ответ: 0,3540 г.

2 Навеску 2,0000 г образца, содержащего NaNO_3 , растворили в 100 мл воды. 10 мл этого раствора пропустили через колонку с катионитом в H^+ – форме, а элюат оттитровали 15 мл раствора NaOH с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю NaNO_3 в образце.

Ответ: 63,75 %.

3 Рассчитать массовую долю динитробензола и бензола в смеси по следующим данным, полученным при газохроматографическом определении:

	Динитробензол	Бензол
Площадь пика, мм^2	305	12
Поправочный коэффициент	1,22	1,07

Ответ: 96,66 %; 3,34 %.

4 Рассчитать время удерживания компонента, элюирующегося из колонки с 200 т.т. при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм.

Ответ: 1,5 минуты.

Вариант 5

1 К 75 мл 0,05 н раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 5 г катионита в H^+ – форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,008 н. Определить статическую обменную емкость катионита.

Ответ: 0,63 мэкв/г.

2 20 мл NaCl из мерной колбы емкостью 200 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ – форме. Элюат оттитровали 5 мл раствора NaOH с

$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003580$ г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

Ответ: 0,2869 г.

3 Рассчитать эффективный объем удерживания для пропана по следующим данным газохроматографического анализа:

$$l_R (\text{пропана}) = 10 \text{ мм}, F_c = 30 \text{ мл/мин}, U_{\text{Л}} = 600 \text{ мм/ч}, P_i = 2 \text{ атм}, t_0 = 3 \text{ с}.$$

Ответ: 18,32 мл.

4 Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси, если значения высоты и полуширины хроматографических пиков бензола, гексана и пропилена равны, соответственно: 90 мм и 2 мм; 80 мм и 3 мм; 120 мм и 3 мм.

Ответ: 23,08 %, 30,77 %, 46,15 %.

Вариант 6

1 Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500,0 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.

Ответ: 1,0030 г.

2 Навеску 2,0000 г образца, содержащего ZnSO_4 и различные органические вещества, растворили в 100,0 мл воды. 10,00 мл этого раствора пропустили через колонку с катионитом в H^+ – форме, а элюат оттитровали 15,00 мл раствора NaOH с концентрацией 4,44 мг/мл. Рассчитать массовую долю Zn в образце.

Ответ: 27,22%.

3 Определить длину хроматографической колонки, если время удерживания одного из компонентов равно 2 минуты, а полуширина пика – 3 мм. Скорость движения диаграммной ленты – 720 мм/ч. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 3 мм.

Ответ: 1 м.

4 При определении метилэтилкетона в 15,2600 г смеси методом газожидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали

ацетон в количестве 1,0900 г. Определить массовую долю (%) метилэтилкетона по следующим опытными данным:

Компонент	Метилэтилкетон	Ацетон
Площадь пика, мм ²	108	128
Поправочный коэффициент	1,79	0,82

Ответ: 13,16 %.

Вариант 7

1 К 75 мл 0,05 М раствора NaCl прибавили некоторое количество катионита в H⁺ – форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,006 моль/л. Статическая обменная емкость катионита должна быть равной 1,65 мэкв/г. Какое количество катионита прибавили к раствору?

Ответ: 2,00 г.

2 Навеску 1,5000 г образца, содержащего MgCl₂, растворили в 200,0 мл воды. 20,00 мл этого раствора пропустили через колонку, заполненную катионитом в H⁺ – форме, а элюат оттитровали 12,50 мл KOH с концентрацией 5,6 мг/мл. Рассчитать массовую долю Mg в образце.

Ответ: 10,13 %.

3 Рассчитать высоту, эквивалентную теоретической тарелке, для хроматографической колонки длиной 2 м, если приведенное время удерживания компонента равно 1 мин., а полуширина пика – 1 мм при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Ответ: 3,6 мм.

4 Реакционную массу 12,7500 г после нитрования толуола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта в количестве 1,2500 г. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим данным:

Компонент	Толуол	Этилбензол
Площадь пика, мм ²	307	352
Поправочный коэффициент	1,01	1,02

Ответ: 8,47%

Вариант 8

1 Рассчитать, сколько граммов катионита КУ-2 в Н⁺ – форме потребуется для выделения Са²⁺ – ионов из 1 л 0,05 М раствора СаСl₂. Статическая обменная емкость катионита по 0,05 М СаСl₂ равна 4,5 мэкв/г.

Ответ: 22,22 г.

2 Через колонку с катионитом в Н⁺ – форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего MgCl₂, полученного растворением 2,0000 г технического образца. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0,1 М раствора КОН. Определить массовую долю MgCl₂ в образце.

Ответ: 35,25 %.

3 На колонке длиной 3 м приведенное время удерживания одного из компонентов равно 54,4 секунды, а полуширина хроматографического пика этого компонента – 4 мм. Скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч. Рассчитать число теоретических тарелок и высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Ответ: 28 т.т., 10,7 см.

4 Рассчитать массовую долю ацетона и этанола в пробе, если высота и полуширина пиков этих компонентов на полученной хроматограмме равны, соответственно: 60 мм и 2 мм; 90 мм и 3 мм.

Ответ: 30,77 %; 69,23 %.

Вариант 9

1 Через колонку, заполненную 100 мл смолы марки КУ-2, пропущена вода с жесткостью, равной 12,4 мэкв/л. Количество пропущенной воды до появления

Ca^{2+} – ионов в элюате оказалось равным 12 л. Определить динамическую обменную емкость смолы.

Ответ: 1,49 мэкв/мл.

2 Определить массовую долю азота в азотном удобрении, если навеска 1,1200 г удобрения растворена в мерной колбе емкостью 250,0 мл, и раствор пропущен через колонку с катионитом в H^+ – форме. На титрование 10,00 мл кислоты в элюате израсходовано 12,00 мл раствора NaOH с концентрацией 3,8 г/л.

Ответ: 35,63 %.

3 При газохроматографическом определении этанола методом абсолютной калибровки были получены следующие данные:

Количество спирта, мг	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Высота пика, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 мл исследуемого раствора был получен пик высотой 70 мм. Определить массовую долю этилового спирта в исследуемом растворе, если плотность раствора составляет $0,25 \text{ г/см}^3$.

Ответ: 14 %.

4 Определяемое соединение элюируется из колонки, имеющей 1000 т.т.. Расстояние удерживания этого компонента на хроматограмме составляет 20 мм. Условия хроматографирования несколько изменились и расстояние удерживания увеличилось до 60 мм. Рассчитать полуширину хроматографического пика в обоих случаях.

Ответ: 1,5 мм; 4,5 мм.

Вариант 10

1 Какой объем 0,07 н раствора MgCl_2 нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в H^+ – форме, динамическая обменная емкость которого равна 1200 мэкв/л для полного поглощения Mg^{2+} – ионов?

Ответ: 1715 мл.

2 10,00 мл раствора KNO_3 из мерной колбы емкостью 100,0 мл пропустили через катионит в H^+ – форме. Элюат оттитровали 5,00 мл раствора КОН с Т(КОН/НСl), равным 0,00365 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

Ответ: 0,5050 г.

3 Рассчитать время удерживания вещества, элюирующегося из колонки с длиной 2 м и имеющее ВЭТТ, равную 0,4 см. Полуширина хроматографического пика составляет 2 мм при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Ответ: 1,9 минуты.

4 При определении бензола в смеси массой 25,1600 г методом газожидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали толуол в количестве 1,2800 г. Определить массовую долю бензола по следующим данным:

Компонент	Бензол	Толуол
Площадь пика, мм ²	80	109
Поправочный коэффициент	0,79	0,82

Ответ: 3,60 %.

Вариант 11

1 Через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ – форме было пропущено 300 мл раствора $CuSO_4$ с титром, равным 0,008000 г/мл. Выходящие из колонки порции элюата по 50,00 мл титровали иодометрически. Первая порция не содержала меди. На титрование последующих порций израсходовано соответственно: 5,12 мл; 17,6 мл; 20,00 мл; 26,20 мл и 26,20 мл тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/л. Рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита.

Ответ: 5,62 мэкв/г.

2 Определить содержание соли в растворе $CaCl_2$, если 100,0 мл его пропущено через катионит в H^+ – форме и элюат оттитрован 10,00 мл раствора КОН с концентрацией 1,12 мг/мл.

Ответ: 0,0111 г.

3 При газохроматографическом определении ацетона методом абсолютной калибровки были получены следующие данные:

Количество ацетона, мг	0,20	0,40	0,60	0,80
Высота пика, мм	20	40	60	80

Для 0,02 мл анализируемого раствора был получен пик высотой 50 мм. Определить массовую долю ацетона в исследуемом растворе, если плотность раствора составляет 0,25 г/см³.

Ответ: 10 %.

4 Рассчитать удерживаемый объем вещества, элюирующегося из колонки с 200 т.т. при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч и расходе газаносителя 60 мл/мин. Полуширина хроматографического пика составляет 2 мм.

Ответ: 72 мл.

Вариант 12

1 Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в Н⁺ – форме пропустили 500,0 мл раствора Ni(NO₃)₂ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5,00 мэкв/г.

Ответ: 0,7792 г.

2 Определить массовую долю фосфора в удобрении, если навеска 6,2500 г удобрения растворена в произвольном объеме воды и раствор пропущен через катионит в Н⁺ – форме. На титрование полученного элюата израсходовано 4,10 мл раствора NaOH с концентрацией, равной 1,74 г/л.

Ответ: 88,50 %.

3 Определить длину хроматографической колонки для газохроматографического определения ацетона, если приведенное время удерживания его равно 1 минуте, а полуширина пика – 1,5 мм. Скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 4 мм.

Ответ: 1 м.

4 Реакционную массу 10,5000 г после сульфирования бензола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением в качестве внутреннего стандарта толуола в количестве 1,5000 г. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего бензола по следующим данным:

Компонент	Бензол	Толуол
Площадь пика, мм ²	325	380
Поправочный коэффициент	0,80	1,01

Ответ: 9,67 %.

Вариант 13

1 50,00 мл раствора, содержащего 1 мг/мл CaCl₂, находятся в контакте с 1 г катионита в Н⁺ – форме. После установления равновесия на титрование кальция в 25,00 мл этого раствора расходуется 13,60 мл 0,01 н раствора трилона Б. Определить статическую обменную емкость катионита.

Ответ: 0,63 мэкв/г.

2 Навеску 2,0000 г образца, содержащего Na₂SO₄ и различные органические примеси, растворили в 100,0 мл воды. 10,00 мл этого раствора пропустили через колонку, заполненную катионитом в Н⁺ – форме, а элюат оттитровали 15,00 мл NaOH с концентрацией 4 г/л. Рассчитать массовую долю Na₂SO₄ в образце.

Ответ: 53,25 %.

3 Рассчитать удельный удерживаемый объем ксилола, если его приведенное расстояние удерживания на хроматограмме равно 15 мм при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч, расходе газа-носителя 30 мл/мин., температуре хроматографической колонки 90 °С и массе неподвижной фазы, равной 4 г.

Ответ: 8,46 мл/г.

4 Пробу смеси ароматических углеводородов массой 2,0342 г, проанализировали методом газовой хроматографии. В качестве внутреннего

стандарта использовали 0,4168 г н-октана. Определить массовую долю ароматических углеводородов в смеси по следующим данным:

Компоненты смеси	1	2	3	н-октан
Площадь пика, мм ²	120	234	84	146

Ответ: 16,84 %; 32,84 %; 11,79 %.

Вариант 14

1 Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита в H⁺ – форме, пропущено 300,0 мл 0,1 М раствора CoSO₄. Полная динамическая обменная емкость катионита в условиях разделения равна 1,6 мэкв/г?

Ответ: 1,2967 г.

2 1,0000 г образца, содержащего KCl и различные органические вещества, растворили в 50,0 мл воды. 5,00 мл этого раствора пропустили через катионит в H⁺ – форме. Элюат оттитровали 15,00 мл раствора KOH с концентрацией, равной 0,56 г/л. Определить массовую долю KCl в образце.

Ответ: 11,18 %.

3 При газохроматографическом определении пропилового спирта в смеси площадь пика (S) его равнялась 18,50 мм², а площадь пика бутилового спирта, применяемого в качестве внутреннего стандарта, составила 22 мм². Для стандартного образца, содержащего 25 % пропилового спирта, S пика пропилового спирта равнялась 11 мм², а площадь пика бутилового спирта – 25 мм² (массы стандартного и исследуемого образцов одинаковы). Поправочный коэффициент для обоих компонентов принять равным единице. Определить массовую долю (%) пропилового спирта в исследуемом образце.

Ответ: 47,78 мм.

4 Рассчитать расстояние удерживания вещества, элюирующегося из колонки с 1000 теоретических тарелок и имеющего полуширину хроматографического пика, равную 3 мм.

Ответ: 40,31 мм.

Вариант 15

1 Для определения динамической обменной емкости катионита через колонку, содержащую 5 г ионита, пропустили 500,0 мл 0,05 М CaCl_2 . При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050 моль/л. Определить динамическую обменную емкость катионита.

Ответ: 6,18 мэкв/г.

2 Из 100,0 мл анализируемой соли KCl или KNO_3 10,00 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ – форме. Определить, раствор какой соли подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 8,50 мл раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе должно быть 0,6330 г.

3 Как изменится время удерживания компонента, элюирующегося из колонки с 1000 т.т. при скорости движения диаграммной ленты, равной 600 мм/ч и полуширине хроматографического пика 2 мм, если температура хроматографической колонки уменьшилась и полуширина пика увеличилась до 5 мм?

Ответ: Увеличится в 2,5 раза.

4 Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси, если площади пиков гексана, пропилена и этанола равны соответственно: 27 мм², 34 мм² и 11 мм².

Ответ: 37,50%; 47,22%; 15,28%.

Вариант 16

1 Сколько граммов анионита АВ-17 в Cl^- – форме потребуется для выделения NO_3^- – ионов из 500,0 мл раствора NaNO_3 с титром 0,008500 г/мл, если статическая обменная емкость анионита составляет 5 мэкв/г?

Ответ: 10 г.

2 20,00 мл раствора NH_4Cl из мерной колбы емкостью 200,0 мл пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ – форме. Элюат оттитровали 10,00 мл

раствора NaOH с титром по соляной кислоте, равным 0,003650 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

Ответ: 0,5350 г.

3 При газохроматографическом определении ацетона в смеси, массой 10,5600 г, в качестве внутреннего стандарта использовали метилэтилкетон в количестве 1,0500 г. Определить массовую долю (%) ацетона по следующим данным:

Компонент	Ацетон	Метилэтилкетон
Площадь пика, мм ²	100	95
Поправочный коэффициент	0,82	1,79

Ответ: 4,79 %.

4 Приведенное время удерживания компонента, элюирующегося из колонки с 50 т.т., равно 1 минуте при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч. Условия хроматографирования несколько изменились и время удерживания компонента увеличилось до 2 минут. Рассчитать полуширину хроматографических пиков в обоих случаях.

Ответ: 3 мм; 7 мм.

Вариант 17

1 Какой объем 0,5 М раствора NaNO₃ нужно пропустить через 100 мл набухшего слоя катионита КУ-2 в Н⁺ – форме, динамическая обменная емкость которого равна 1,2 мэкв/мл для полного поглощения Na⁺ – ионов?

Ответ: 240 мл.

2 Определить массовую долю кальция в образце CaCl₂, если 2,0000 г его растворили в 200,0 мл воды и раствор пропустили через колонку с катионитом в Н⁺ – форме. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 20,00 мл затрачено 15,00 мл 0,1 М раствора KOH.

Ответ: 15,00 %.

3 Рассчитать удерживаемый объем вещества, элюирующегося из колонки с 500 т.т. при $U_{\text{л}} = 720 \text{ мм/ч}$, $F_{\text{с}} = 40 \text{ мл/мин}$ и имеющего полуширину хроматографического пика 2 мм.

Ответ: 60,17 мл.

4 Рассчитать массовую долю бензола и толуола в анализируемой смеси, если полуширина и высота пиков этих компонентов на полученной хроматограмме равны соответственно: 2 мм и 22 мм; 3 мм и 48 мм.

Ответ: 23,40%; 76,60 %.

Вариант 18

1 Сколько граммов цинка останется в растворе, если через колонку с 3 г катионита пропустили 250,0 мл раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с титром, равным 0,009470 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита составляет 5 мэкв/г.

Ответ: 0,3270 г.

2 Из 200,0 мл анализируемого раствора 20,00 мл было пропущено через колонку с анионитом в OH^- – форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или NaNO_3) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 10,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,0003650 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 85 мг.

3 Рассчитать длину хроматографической колонки, если время удерживания компонента равно 1 мин., а полуширина хроматографического пика составляет 1,5 мм при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 4 мм.

Ответ: 1,42 м.

4 Рассчитать массовую долю компонентов исследуемой смеси, если высоты и полуширины газохроматографических пиков этанола, пропанола и бутанола равны соответственно: 80 мм и 2 мм; 60 мм и 3 мм, 100 мм и 3 мм.

Ответ: 25,00 %; 28,13 %; 46,87 %.

Вариант 19

1 К 50,00 мл 0,025 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2 г катионита в H^+ – форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,0015 моль/л. Определить статическую обменную емкость катионита.

Ответ: 1,18 мэкв/г.

2 Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропущено 100,0 мл раствора, содержащего 1,1750 г технического сульфата меди. На нейтрализацию кислоты в каждой порции элюата по 25,00 мл затрачено 23,75 мл 0,0460 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в навеске технического сульфата меди.

Ответ: 11,90 %.

3 Определить истинный (эффективный) удерживаемый объем бензола на колонке с 15 % полиэтиленгликоля на хроматоне при следующих условиях хроматографирования: $t_k = 80^\circ$; $F_c = 30$ мл/мин; $P_i = 3$ атм; t_R (бензола) = 1.1 мин; $t_0 = 3$ с.

Ответ: 14,54 мл.

4 При газохроматографическом определении хлороформа методом абсолютной калибровки были получены следующие данные:

Количество хлороформа, мг	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
Высота пика, мм	15	30	45	60	75

Для 0,05 мл анализируемого раствора был получен пик высотой 50 мм. Определить массовую долю хлороформа в анализируемом растворе, если плотность раствора составляет 0,25 г/см³.

Ответ: 4 %.

Вариант 20

1 10,00 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ из мерной колбы емкостью 50,0 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ – форме. Элюат оттитровали 8,00 мл КОН с Т по азотной кислоте, равным 0,006300 г/мл. Определить содержание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в анализируемом растворе.

Ответ: 0,3751 г.

2 Через колонку, заполненную 5 г смолы марки КБ-4, пропущено 2 л жесткой воды до появления в элюате Ca^{2+} – ионов. При определении жесткости исследуемой воды израсходовано 8,50 мл 0,02 н раствора трилона Б на аликвоту воды в 10,00 мл. Определить динамическую обменную емкость катионита до проскока ионов.

Ответ: 6,8 мэкв/г.

3 Определяемое соединение, элюирующееся из колонки с 50 т.т., имеет удерживаемый объем 20 мл при скорости движения диаграммной ленты 600 мм/ч и расходе газа-носителя 34 мл/мин. Температура хроматографической колонки изменилась и удерживаемый объем увеличился до 60 мл. Рассчитать полуширину пиков в обоих случаях.

Ответ: 2 мм; 6 мм.

4 Определить массовую долю компонентов газовой смеси, если площади хроматографических пиков пропана, бутана и циклогексана и их поправочные коэффициенты равны соответственно: 175 мм² и 0,68; 203 мм² и 0,68; 35 мм² и 0,85.

Ответ: 41,49 %; 48,13 %; 10,37 %.

Вариант 21

1 Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропущено 200,0 мл раствора, содержащего 2,3500 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50,00 мл затрачено 47,50 мл 0,0920 М раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.

Ответ: 23,63 %.

2 Навеску 2,0000 г образца, содержащего NaNO_3 , растворили в 100,0 мл воды. 10,00 мл этого раствора пропустили через колонку с катионитом в H^+ – форме, а элюат оттитровали 15,00 мл раствора NaOH с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю NaNO_3 в образце.

Ответ: 63,75 %.

3 Рассчитать удельный удерживаемый объем ксилола, если его приведенное расстояние удерживания на хроматограмме равно 15 мм при скорости движения

диаграммной ленты 600 мм/ч, расходе газа-носителя 30 мл/мин., температуре хроматографической колонки 90 °С и массе неподвижной фазы, равной 4 г.

Ответ: 8,46 мл/г.

4 При газохроматографическом определении ацетона в смеси, массой 10,5600 г, в качестве внутреннего стандарта использовали метилэтилкетон в количестве 1,0500 г. Определить массовую долю (%) ацетона по следующим данным:

Компонент	Ацетон	Метилэтилкетон
Площадь пика, мм ²	100	95
Поправочный коэффициент	0,82	1,79

Ответ: 4,79 %.

Вариант 22

1 Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200,0 мл раствора CoSO₄ с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 мэкв/г.

Ответ: 0,3540 г.

2 Навеску 1,5000 г образца, содержащего MgCl₂, растворили в 200,0 мл воды. 20,00 мл этого раствора пропустили через колонку, заполненную катионитом в H⁺ – форме, а элюат оттитровали 12,50 мл КОН с концентрацией 5,6 мг/мл. Рассчитать массовую долю Mg в образце.

Ответ: 10,13 %.

3 Рассчитать массовую долю ацетона и этанола в пробе, если высота и полуширина пиков этих компонентов на полученной хроматограмме равны, соответственно: 60 мм и 2 мм; 90 мм и 3 мм.

Ответ: 30,77 %; 69,23 %.

4 Рассчитать время удерживания компонента, элюирующегося из колонки с 200 т.т. при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм.

Ответ: 1,5 мин.