

Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі, методом іонообмінної хроматографії з катіонітом.

Мета: оволодіти прийомами виділення і кількісного аналізу компонентів розчинів речовин методом іонообмінної хроматографії.

Реактиви і обладнання (для 1 підгрупи): Хлоридна кислота, $c=70$ г/л – 100 см³; Вода дистильована; Катіоніт КУ-2 (безводний) – 15 г; Метилловий оранжевий; Натрій гідроксид, 0,1 н розчин – 30 мл; Вершкове масло – 5 г; Пористий матеріал (губка); Бюретка місткістю 25 мл – 1 шт; Хімічні склянки місткістю 100 мл – 1 шт; Піпетка місткістю 10 мл – 1 шт; Циліндр місткістю 50 мл – 1 шт; Ваги технічні; Електрична плитка.

Теоретичні відомості

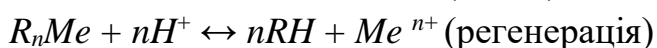
В основі іонообмінної хроматографії лежить зворотній стехіометричний обмін іонів, що містяться в розчині, на рухливі іони речовин, званих іонообмінниками або іонітами. Розділення суміші іонів, що містяться в розчині, ґрунтується на різній здатності їх до обміну з іонами іоніту.

Синтетичні органічні іонообмінники за знаком заряду іонів, які обмінюються, діляться на дві групи: на катіоніти і аніоніти (існують також амфотерні іоніти – амфоліти, здатні здійснювати одночасний обмін катіонів та аніонів). До першої групи відносяться речовини, що мають властивості кислот; вони представляють собою продукти полімеризації стиролу або конденсації фенолу і його похідних з формальдегідом. У результаті спеціальної обробки до їх складу вводяться активні кислотні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ та інші.

Внаслідок того, що активні групи структурно пов'язані з органічним скелетом, вони не можуть переходити в розчин. Рухливими є тільки водневі іони цих груп або катіони, які їх замінюють. Другу групу утворюють речовини, які мають властивості основ, здатні до обміну аніонів; це властивість визначається присутністю в них амінних або імінних груп.

Процеси обміну і регенерації іонообмінників можуть бути виражені наступними рівняннями:

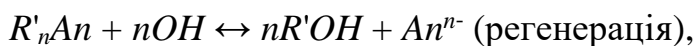
катіоніти



де RH – катіоніт в водневій формі; Me – катіони;

аніоніти





де R'OH – аніоніт в гідроксильній формі; An – аніони.

Іонообмінний процес можна розглядати як гетерогенну хімічну реакцію між активними групами іонообмінника і іонами розчину, що протікає відповідно до закону дії мас. Іонообмінні речовини, які застосовуються в хімічному аналізі, повинні задовольняти ряд вимог: бути хімічностійкими в різних середовищах, механічно міцними в сухому і особливо в набряклому стані, володіти великою поглинальною здатністю, володіти повною оборотністю процесів обміну.

Іонообмінна здатність залежить від рН середовища, концентрації розчину, який хроматографується, природи іонів, які поглинаються та інших факторів. Іонообмінний хроматографічний аналіз не вимагає складної апаратури, і дозволяє розділяти й аналізувати суміші іонів з близькими властивостями.

Техніка проведення хроматографічного аналізу. Основним приладом для проведення колонкової хроматографії є хроматографічна колонка, яка складається з скляного або металевого циліндра, заповненого порошкоподібним або волоконним матеріалом, сорбентом або носієм. Розмір колонки залежить від якості вихідних речовин, що підлягають хроматографуванню. Для мікроаналізу використовуються хроматографічні колонки діаметром 1-2 мм і висотою кілька сантиметрів. Для промислових цілей споруджуються хроматографічні колонки висотою кілька метрів і діаметром до одного метра.

Заповнення колонки пористим матеріалом є важливою операцією. Від величини зерен сорбенту або носія і щільності його упаковки залежить швидкість фільтрації і степінь поглинання аналізованої суміші в колонці. Для заповнення хроматографічних колонок використовується сорбент певного гранулометричного складу. Більші зерна сорбенту подрібнюються, дрібна фракція видаляється шляхом просіювання сорбенту через набір сит.

Колонку можна заповнювати порошкоподібним матеріалом у сухому вигляді або у вигляді суспензії в якійсь рідині. Спосіб заповнення трубки сухим пористим матеріалом має ряд недоліків. Так, наприклад, при фільтрації рідини через сухий матеріал в його порах залишається значна кількість бульбашок повітря, які знижують "робочу поверхню" пористого матеріалу і порушують режим потоку рідини. Істотним недоліком сухого методу є те, що багато сорбентів і носіїв, які застосовуються в хроматографічному аналізі, мають здатність до набухання, що призводить до постійної зміни багатьох

параметрів, які характеризують режим роботи колонки. Іноді набряклий матеріал настільки щільно заповнює всі пори, що фільтрація рідини припиняється. У деяких випадках розвивається надзвичайно сильне набухання, що приводить до розриву колонки. Щоб усунути ці недоліки, колонку заповнюють сорбентом у вигляді суспензії. Для видалення бульбашок повітря суспензію нагрівають до 70-80 °С.

При роботі з набухаючими матеріалами приготувану суспензію необхідно витримати в розчині впродовж 1-2 діб, перш ніж вносити її в колонку, оскільки процес набухання відбувається іноді дуже повільно.

Іоніти, які використовуються в хроматографічному аналізі, вимагають попередньої обробки. Отримані синтетичним шляхом, вони можуть бути забруднені продуктами реакційного середовища, різного роду іонами і розчинними низькомолекулярними компонентами. Промивання зерен іоніту проводять розчином хлоридної кислоти (1:1) до повного видалення іонів заліза, потім водою до нейтрального середовища. Відмивання сорбенту зручніше проводити динамічним методом в адсорбційних колонках при мінімальній швидкості руху промивного розчину. Очищений таким чином іоніт переводять в певну іоногенну форму, наприклад, в H^+ -форму для катіонів і в OH^- -форму для аніонів. Для переводу в H^+ -форму катіоніти в тій же колонці промивають 5-6%-ним розчином хлоридної кислоти до припинення зміни кислотності фільтрату, а потім дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод.

Зміст роботи

Метод ґрунтується на виділенні натрій хлориду з молочних продуктів і визначенні його в катіонообмінній колонці.

Підготовка хроматографічної колонки.

15 г катіоніту КУ-2 (в перерахунку на безводний катіоніт), зваженого з похибкою не більше 0,1 г, вміщують на 24 год в хімічну склянку з дистильованою водою. Набряклий катіоніт разом з водою через лійку переносять у скляну трубку завдовжки 700-800 мм з внутрішнім діаметром 12-15 мм або в бюретку місткістю 25 см³, на дно яких кладуть скляну вату або інший пористий матеріал (рис. 1). Частинки катіоніта мають щільно прилягати одна до одної, контакт катіоніта з повітрям неприпустимий.

Через колонку пропускають, регулюючи за допомогою крана, 100 см³ розчину хлоридної кислоти (70 г/дм³) зі швидкістю 1 крапля в секунду. Потім катіоніт промивають з тією ж швидкістю дистильованою водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. Кожну наступну порцію

рідини необхідно доливати, як тільки рівень її у колонці досягне верхнього краю катіоніту. **Необхідно стежити, щоб меніск рідини ніколи не опускався нижче верхнього краю катіоніту.**

Регенерування хроматографічної колонки.

Між двома процесами регенерації допускається досліджувати 20 проб сиру, бринзи, сирних виробів або 100 проб вершкового масла.

Іонообмінну колонку регенерують пропусканням через неї 50 см³ розчину хлоридної кислоти (50 г/дм³) зі швидкістю 2-3 краплі в секунду, з наступним промиванням дистильованою водою з тією ж швидкістю до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. У разі меншого числа визначень колонку слід регенерувати щодня.

Перевірка хроматографічної колонки.

Придатність катіоніту для проведення аналізу перевіряють періодично, пропускаючи через катіонообмінну колонку 5 см³ розчину хлориду натрію, з наступним промиванням катіоніту дистильованою водою в кількості 50 см³. Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином натрій гідроксиду. Об'єм натрій гідроксиду, який пішов на титрування, може відрізнитися не більше ніж на 0,2 см³ від взятих 5 см³ розчину натрій хлориду.

Проведення хроматографування

Для виділення натрій хлориду зважують 5 г вершкового масла з похибкою не більше 0,01 г в склянці місткістю 100 см³. Потім піпеткою додають у склянку 50 см³ дистильованої води. Вміст склянки нагрівають до розплавлення вершкового масла, ретельно перемішують і залишають у спокої до підняття жиру наверх і його застигання. При необхідності охолодження склянку після підняття наверх шару жиру вміщують в холодну дистильовану воду. Скляною паличкою роблять у шарі вершкового масла отвір, через який піпеткою відбирають 10 см³ витяжки, переносять у колонку і фільтрують зі швидкістю 3-4 краплі в секунду. З тією ж швидкістю колонку промивають 50 см³ дистильованої води. Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином 0,1 н натрій гідроксиду в присутності 2-3 крапель метилового оранжевого до отримання солом'яно-жовтого кольору. Масову частку натрій хлориду обчислюють за формулою:

$$X = V \cdot K \cdot 0,585,$$

де V – об'єм 0,1 н розчину натрію гідроксиду, витрачений на титрування, см³;

K – коефіцієнт поправки до 0,1 н розчину натрій гідроксиду;

0,585 – титр розчину гідроксиду натрію за натрій хлоридом, помножений на 100 і поділений на величину маси наважки продукту.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати для вершкового масла 0,1%.

Контрольні запитання

1. У чому суть іонообмінної хроматографії?
2. Дайте визначення поняттям «катионіт» і «аніоніт». Які функціональні групи вони містять?
3. Напишіть реакції обміну і регенерації катионітів і аніонітів в загальному вигляді і для даного визначення.
4. Яка будова катионіту КУ-2? Як відбуваються процеси обміну і регенерації катионіту КУ-2?
5. Що з себе представляють амфотерні іони – амфоліти?
6. Від яких факторів залежить іонообмінна здатність іонітів?
7. Яка мета використання іонообмінної хроматографії в аналітичній хімії?
8. Які переваги і недоліки іонообмінної хроматографії?

Література

1. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. - М., 1972.
2. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. - Л., Химия. 1988.
3. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М., Химия. 1987.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство. /Под ред. Ю.А.Золотова. - М., Высшая школа. 2001