Л Е К Ц І Я 9

РОЗДІЛЕННЯ І КОНЦЕНТРУВАННЯ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

П Л А Н

1. ІОНООБМІННЕ РОЗДІЛЕННЯ

1.1. Рівноваги катіонного обміну

1.1.1. Хроматографічне розділення іонів металів на кат іонообмінних колонках

1.1.2. Хроматографічне розділення органічних основ на катіоно обмінних колонках

1.2. РІВНОВАГИ АНІОННОГО ОБМІНУ

1.2.1. Розділення аніонів і органічних кислот на колонках з аніонообмінною смолою

1.2.2. Хроматографічне розділення іонів металів на колонках з аніонообмінною смолою

1.3 РОЗДІЛЕННЯ ДЕКІЛЬКОХ ІОНІВ ОДНАКОВОГО ЗАРЯДУ

1.3.1. Розділення іонів методом ступеневої зміни складу елюента

1.3.2. Розділення іонів методом градієнтного елюювання

1.3.3. Вилучення іонів рідкими іонообмінниками

1.3.4. Рівноваги катіонного обміну

1. ІОНООБМІННЕ РОЗДІЛЕННЯ

Застосування комплексоутворюючих реагентів дозволяє значно збільшити ефективність іонообмінного розділення.

Характеристики іонообмінних матеріалів (іонообмінних смол, рідких іонообмінників і т.п.), хімія і можливості аналітичного застосування іонообмінників докладно розглянуті в літературі.

Приведені в даному розділі розрахунки рівноваг відносяться головним чином до іонообмінних процесів за участю найбільше широко використовуваних іонообмінних смол, які можна розглядати як сильні електроліти: сильнокислотних смол, що містять кислотні сульфогрупи (наприклад, дауекс 50), і сильноосновних смол, що містять четвертинні аміногрупи (наприклад, дауекс 1). Окремі розділи присвячені розділенню за допомогою рідких іонообмінників і іонообмінної хроматографії на папері.

1.1. Рівноваги катіонного обміну

Якщо катіонообмінна смола, що містить іони A^+, приводиться в контакт із розчином іонів металу M^{z+}, між двома фазами встановлюється наступна рівновага:

$$M^{z+} + zR - A \Leftrightarrow R_z - M + zA^+ \qquad (1)$$

де R_z-еквівалентна кількість катіонообмінної смоли. Закон діючих мас, виражений через концентрації, стверджує, що в стані рівноваги:

$$K_{змін} = \frac{(M)[A]^z}{[M](A)^z} \qquad (2)$$

де круглі дужки позначають концентрації іонів у фазі іонообмінника, квадратні - в розчині (моль/л), а K_x —об'ємна константа іонного обміну.

Якщо іони металу, що знаходяться в розчині, не беруть участі у побічних реакціях (тобто в реакціях комплексоутворення), вираз для коефіцієнта розподілу можна одержати з рівняння (2):

$$D_M = \frac{(M)}{[M]} = K_x\left[\frac{(A)}{[A]}\right]^z \qquad (3)$$

При хроматографічному розділенні кількість елюйованих іонів металу мала в порівнянні з кількістю елююючих іонів, тобто $[M^{z+}] << [A^+]$ і $(M^{z+}) < (A^+)$. У цьому випадку K_x можна, в досить гарному наближенні, вважати постійною величиною; постійним можна вважати і значення (A^+), що практично дорівнює об'ємній ємності смоли Q. Для приблизного розрахунку коефіцієнта розподілу за значенням константи рівноваги, об'ємної ємності смоли і концентрації елюючих іонів використовуються наступні вирази:

$$D_M \cong K_x Q^z \left[A^+\right]^{-z},$$
$$\lg D_M \cong \lg K_x + z\lg Q - z\lg\left[A^+\right] \qquad (4)$$

Звідси видно, що зі збільшенням концентрації елюючих іонів коефіцієнт розподілу металу зменшується. Графік залежності $\lg D_m$ від $\lg[A^+]$ є прямою лінією з нахилом z (строго говорячи, нахил дорівнює відношенню зарядів М та А). Якщо відоме значення Q, по довжині відрізка, що відтинається прямою на осі ординат, можна розрахувати значення K_x.

На рис. 1 наведені експериментально знайдені залежності логарифмів коефіцієнтів розподілу деяких іонів металів від логарифма концентрації елюента.

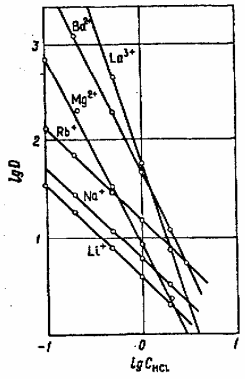

Рис.1. Залежність логарифмів коефіцієнтів розподілу іонів деяких металів від логарифму концентрації елюента при сорбції на катіонообмінній смолі.

Приведені залежності мають нахили —1, —2 і —3, що залежить від відношення зарядів відповідних іонів. Коефіцієнт розподілу - важлива практична величина, оскільки при хроматографічному розділенні він визначає можливість елюювання і швидкість руху іона уздовж іонообмінного стовпчика (див. нижче). Приведені в літературі константи іонообмінної рівноваги звичайно визначені по відношенню до одного і того самого іона, а саме до іона водню, а концентрації у фазі іонообмінника даються в ммоль/г сухої смоли. Для того щоб одержати «об'ємні коефіцієнти розподілу», що найбільш зручні для розрахунків, зв'язаних із хроматографічним розділенням, варто застосовувати «об'ємні константи рівноваги»; у рівняння для таких констант рівноваги входять концентрації, виражені в моль/л стовпчика зі смолою. Виражена в загальному виді залежність між ваговою константою *Kw* і об'ємною константою іонного обміну *Kx* записується в такий спосіб:

$$K_{xMA} = \frac{K_{wMA}}{\sigma^{(z-p)}} \qquad (5)$$

де σ — вага сухої смоли (г) у 1 мл об'єму стовпчика, а z і p — заряди іонів M та A відповідно (σ зазвичай складає 0,3— 0,4 г/мл). Рівняння (5) варто використовувати дуже обережно, оскільки величина σ залежить від природи іонів і концентрації розчину.

Константи іонообмінної рівноваги звичайно залежать від відношення кількостей іонів, що беруть участь у іонообмінній рівновазі. Значення *Kx* змінюються особливо сильно при зміні заряду іонів. З термодинамічного точки зору і результатів практичних робіт із хроматографії випливає, що значеннями *Kx* є сенс використовувати при вивченні систем, у яких слідові кількості іону,

що нас цікавить, знаходяться в рівновазі з великою кількістю іншого іону (H^+, Na^+ чи Cl^-), узятого як стандарт.

Рінгбом [15] застосував для опису рівноваг іонного обміну α-функції. У присутності комплексоутворюючих іонів L^{a-}, що утворюють з іоном M^+ тільки незаряджені чи аніонні комплекси, що не взаємодіють зі смолою, рівняння (4) прийме вигляд:

$$D_M = \frac{(M)}{[M']} \cong \frac{K_x}{\sigma_{M(L)}} Q^z [A]^{z-}, \qquad (6)$$

$$\lg D_M \cong \lg K_x - \lg \alpha_{M(L)} + z \lg Q - z \lg[A] = \lg K'_x + z \lg Q - z \lg[A]$$

У цьому випадку коефіцієнт розподілу менше, ніж під час відсутності комплексоутворюючого реагенту, тому що [M'] > [M], а *K'x* (умовна константа рівноваги іонного обміну) менше *Kx*. Якщо іон металу утворить тільки комплекс сполуки ML_n і $[L]^n\beta_n > 1$, то рівняння (6) можна записати наступним чином:

$$\lg D_M \cong \lg K_x - \lg \beta_n - n \lg[L] + z \lg Q - z \lg[A] \qquad (7)$$

1.1.1. Хроматографічне розділення іонів металів на катіонообмінних колонках

При виділенні невеликої кількості іонів металу його сорбують у верхній частині стовпчика, а потім елюють розчином електроліту придатного складу. У процесі елюювання іони рухаються уздовж стовпчики з різними швидкостями, що залежать від їхніх коефіцієнтів розподілу, і попадають у елюат у виді послідовних фракцій.

Швидкість міграції елюйованого іона в колонці можна описати за допомогою основного рівняння хроматографії:

$$\left(\frac{dx}{dv}\right)_M = \frac{[M]}{(M)} = \frac{1}{D_M} \qquad (8)$$

де dx — нескінченно малий об'єм стовпчика, через який проходить іон М після додавання dv мл елюента. З рівняння видно, що швидкість міграції іона М обернено пропорційна його коефіцієнту розподілу. Розділивши змінні, провівши інтегрування у відповідних межах і розв'язавши рівняння відносно v, одержимо об'єм елюента, необхідний для вимивання іонів, що нас цікавлять, зі стовпчика даного розміру. Якщо, навпаки, розв'язати рівняння відносно x, то одержимо довжину шляху, пройденого іоном у колонці при пропусканні через неї даного обґєму елюента:

$$\int_0^v \frac{1}{D} dv = \int_0^x dx \qquad (9)$$

Якщо верхня межа в правій частині рівняння дорівнює обґєму стовпчика $(x = X)$, то істинний обґєм елюента

$$v = XD \qquad (10)$$

Додавши істинний обґєм елюента до мертвого обґєму стовпчика v_0, одержимо загальний обґєм елюента v_{max} (утримуваний обґєм), значення якого використовуються на практиці:

$$v_{max} = v + v_0 = XD + Xa = X(D + a) \qquad (11)$$

де X — обґєм стовпчика в мл, a — частка мертвого обґєму стовпчика (~0,4). Для того щоб концентрація розглянутого іона в елюаті досягала максимального значення, необхідно пропустити через стовпчик v_{max} мл елюента (рис. 2).

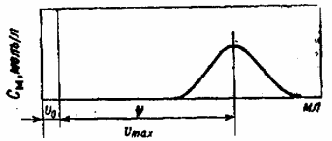

Рис.2 . Крива хроматографічного елюювання; v_0 – мертвий об'єм колонки, v – істинний об'єм елюенту, v_{max} - об'єм елюенту до максимуму піку.

Ефективність розділення іонів двох металів залежить, по-перше, від сталих у системі рівноваг (тобто від коефіцієнтів розподілу) і, по-друге, від швидкості досягнення рівноваги, тобто від кінетичних параметрів. З погляду хімічних рівноваг ефективність розділення іонів двох металів, що мають однаковий заряд, залежить від відношення їхніх коефіцієнтів розподілу. Фактор поділу K_d іонів М и N дорівнює:

$$K_d = \frac{D_N}{D_M} \qquad (12)$$

Якщо K_d > 100, виборча сорбція чи виборче елюювання дозволяє провести поділ на одній іонообмінному стовпчикові. Якщо K_d <. 10, то для одержання досить чистих продуктів необхідно строго дотримувати умови, що рекомендуються для іонообмінного розділення. У цьому випадку важливим фактором стає роздільна здатність стовпчика (число теоретичних тарілок).

На практиці ефективність розділення залежить не тільки від відношення, але і від абсолютних значень коефіцієнтів розподілу. Важливо, щоб коефіцієнт розподілу іона, елюйованого першим, мав низьке значення (<1). У той же час коефіцієнт розподілу наступного елюйованого іона повинний бути більше 1 [як випливає з рівняння (11), у протилежному випадку другий ион може проходити через стовпчик не сорбуючись].

Для оцінки ефективності розділення краще використовувати відношення:

$$\Theta = \frac{v_{max,N}}{v_{max,M}} = \frac{D_N + a}{D_M + a} \qquad (13)$$

При розділенні іонів металів однакового заряду це відношення розраховують за рівняннями [12, 13]:

$$\frac{D_N + a}{D_M + a} = \frac{K'_{xNA} Q^z [A]^{z^-} + a}{K'_{xMA} Q^z [A]^{z^-} + a} \qquad (14)$$

[див. рівняння (6)].

Як випливає з рівняння (14), ефективність розділення залежить від значень K_{x}; на нього мало впливає концентрація елююючих іонів.

Значення K_x для іонів однакового заряду розрізняються незначно. Однак у присутності комплексоутворюючого реагента ефективність розділення можна істотно збільшити; у цьому випадку замість Kx варто застосовувати умовні константи.

Якщо перші члени чисельника і знаменника набагато більше, ніж 0,4, то

$$\Theta \cong K_d \cong \frac{K'_{xNA}}{K'_{xMA}} = \frac{K_{xNA\alpha M(L)}}{K_{xMA\alpha N(L)}} \qquad (15)$$

При використанні придатного комплексоутворюючого реагенту, значення Θ відповідно до рівняння (13) збільшується з ростом концентрації ліганду, досягаючи максимального значення, а потім поступово зменшується приблизно до 1.

Концентрацію вільних лігандів можна збільшити за рахунок збільшення загальної концентрації комплексоутворюючого реагенту чи зміни pH (якщо реагент-слабка кислота). З ростом загальної концентрації комплексоутворюючого реагенту зростає концентрація не тільки ліганду, але і його протиіона (іонів натрію, водню і т.д.), що приводить до посилення ефекту заміщення. Оскільки для іонів металів однакового заряду величина цього ефекту змінюється симбатно концентрації [див. рівняння (4)], починаючи з деякого значення загальної концентрації комплексоутворюючого реагенту, її збільшення приводить до зниження вибірковості.

Однак у загальному випадку концентрацію вільних лігандів можна змінювати в широких межах переважно за рахунок зміни pH елюючого розчину. Оскільки концентрація елюйованих іонів металу звичайно значно нижче загальної концентрації комплексоутворюючого реагенту, концентрацію вільних лігандів можна розрахувати, використовуючи тільки рівняння $L = \frac{C_L}{\alpha_{L(H)}}$, якщо відомі константи протолізу ліганду:

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \left[\frac{C_L}{\alpha_{L(H)}}\right]\beta_1 + \left[\frac{C_L}{\alpha_{L(H)}}\right]^2 \beta_{2+\ldots\ldots} \qquad (16)$$

При розрахунку значень коефіцієнта розподілу при одній і тій же загальній концентрації комплексоутворюючого реагенту, але при різних значеннях pH варто враховувати, що з ростом pH міняється природа противоіонів A. Замість іонів водню в розчині з'являються іони лужних металів (чи амонію), кількість яких залежить від ступеня нейтралізації слабкої кислоти.

З використанням рівнянь (6), (14) і (16) і рівноважних даних проведена оцінка ефективності розділення кальцію і магнію, елюйованих 10^{-2} М розчином ЕДТА при різних значеннях pH. Результати розрахунків показані в логарифмічній формі на рис. 3. При низьких значеннях pH $\alpha_{Ca(ЕДТА)}$ і $\alpha_{Mg(ЕДТА)}$

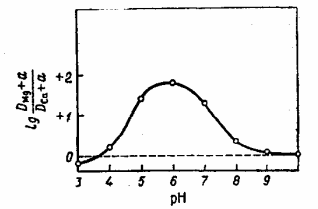

Рис.3 . Залежність ефективності розділення іонів кальцію і магнію від pH при їх елююванні 0,01 розчином ЕДТА; k_{xCaNa}=2,54; k_{xMgNa}=1,65.

приблизно рівна 1 і ефективність розділення залежить від значень K_x. З ростом pH збільшується ступінь комплексоутворення й основним фактором, що

впливає на розділення, стає відношення значень α-функцій. При подальшому збільшенні pH коефіцієнти розподілу зменшуються доти, поки їхні значення не стають порівнянними з часткою вільного обєму стовпчика. Ефективність розділення швидко погіршується, а величина Θ наближається до 1. Найкраще розділення досягається при pH 6. Розрахункові значення узгоджуються з експериментальними даними .

При розділенні іонів металів, що знаходяться в різних ступенях окислення, фактор розділення залежить від концентрації елююючих іонів. Наприклад, фактор розділення тривалентного і двовалентного іонів (N^{3+} і M^{2+})

$$K_{dNM} = \frac{D_N}{D_M} = \frac{K_{xNA\alpha M(L)}}{K_{xMA\alpha N(L)}} \cdot Q[A]^{-1} \qquad (17)$$

Вище вже говорилося про те, що розрахунки, що грунтуються на рівноважних співвідношеннях, дозволяють лише приблизно оцінити коефіцієнти розподілу і положення хроматографічних піків для стовпчика даного розміру. Такі розрахунки не дають інформації про форму піків і наявність хвостів, що залежать від кінетичних і гідродинамічних параметрів. Криві, що описують концентраційний розподіл усередині піків, можуть бути отримані за допомогою теорії хроматографічних тарілок.

Розмір іонообмінного стовпчика, необхідного для кількісного розділення двох компонентів із близькими властивостями, можна оцінити за допомогою наступних співвідношень. Якщо коефіцієнти розподілу двох іонів, що розділяються рівні D_{II} і D_I ($D_{II} > D_I$), необхідне для розділення мінімальне число теоретичних тарілок

$$N \geq 2\pi \left[\frac{\frac{D_{II}+a}{D_I+a}+1}{\frac{D_{II}+a}{D_I+a}-1} \right]^2 \qquad (18)$$

Використовуючи рівняння, виведене Глюкауфом, можна з гарним наближенням розрахувати для простого випадку висоту, еквівалентну одній теоретичній тарілці h. Однак при розрахунку варто враховувати, що в присутності великих по розміру молекул комплексоутворюючого реагенту не можна користатися середніми константами дифузії для простих неорганічних іонів. При використанні в якості елюента хелатоутворюючого реагенту удавані коефіцієнти дифузії і коефіцієнти дифузії для простих іонів можуть розрізнятися на 1—2 порядки величини.

Значення h визначають експериментально за допомогою даних, отриманих із кривої злюювання:

$$h = \frac{Lb^2}{8v_{max}^2} \qquad (19)$$

де *L-висота* іонообмінного стовпчика (см), v_{max} — об'єм елюента до появи піка (мл), b — ширина піка (мл) при висоті $0{,}368C_{max}$ (див. рис. 2).

Варто пам'ятати, що h залежить від природи елююючих іонів, навіть якщо експерименти виконуються в ідентичних умовах.

Якщо значення h відомо, необхідну для розділення висоту стовпчика можна одержати, множачи h на значення N, розраховане за рівнянням (18).

1.1.2. Хроматографічне розділення органічних основ на катіонообмінних колонках

Незаряджені органічні основи (аміни) приєднують у водному розчині протони:

$$B + H^+ \Leftrightarrow BH^+ \qquad (20)$$

Ступінь протолізу залежить від pH розчину. Сорбція органічної основи катіонообмінною смолою залежить від ступеня протолізу, оскільки

електростатична взаємодія може в принципі відбуватися тільки між катіонообмінником і протонованою основою. Коефіцієнт розподілу описується виразом:

$$D_B = \frac{(BH^+)}{C_B} = \frac{K_{xBNA}}{\alpha_{BH(H)}} Q[A]^{-1}, \qquad (21)$$

$$\alpha_{BH(H)} = \frac{C_B}{[BH^+]} = 1 + \frac{1}{K[H^+]}$$

Де К - константа протолізу основи, K_{xBHA} — константа рівноваги іонного обміну між BH+ і A^+. Якщо константи відомі, ці рівняння дозволяють розрахувати значення *D* при різних значеннях pH. Для визначення оптимальної для розділення амінів концентрації елюента можна використовувати той же спосіб, що застосовується при розділенні іонів металів. Якщо pH>lgK+2, амін практично не сорбується на іонообміннику.

Необхідно враховувати, що якщо в реакції іонного обміну беруть участь іони натрію (A+), то при низьких значеннях pH концентрація іонів водню стає співмірною з концентрацією іонів натрію і для розрахунків не можна використовувати константу K_{xBHNa}. На рис. 4 приведена експериментальна залежність коефіцієнтів розподілу деяких органічних основ від pH. У цих експериментах концентрація натрію була постійною, рівною $2 \cdot 10^{-2}$ М. Форма

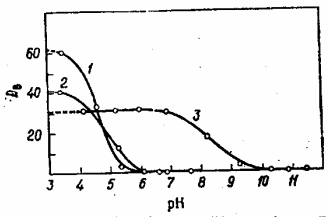

Рис. 4. Залежність коефіцієнтів розподілу піридину (1), п-толідину (2) и бензиламіну (3) між смолою леватит SP-100 в натрієвій формі і 50%-ним етанольним розчином NaCl від pH. [Na+] = $2 \cdot 10^{-2}$ М. Логарифми констант протолізу основ в 50%-ному етанольному розчині рівні відповідно 5; 5,1 и 9

експериментальних кривих описується рівнянням (21), однак ці криві звичайно трохи зсунуті в область більш низьких значень pH у порівнянні з розрахунковими кривими. Це пояснюється тим, що активність протонів у смолі небагато відрізняється від їхньої активності в розчині. Незважаючи на це, рівняння (21) у більшості випадків можна застосовувати для оцінки умов хроматографічного розділення.

Амінокислоти поводяться в кислих розчинах подібно до амінів. У таких розчинах вони знаходяться у виді катіонів, частка яких залежить від константи протолізу (у випадку нейтральних і основних амінокислот — від другої константи протолізу). Протоновані амінокислоти сорбуються катіонообмінною смолою, і потім їх розділяють хроматографічним методом, використовуючи елюент із придатним значенням pH. Звичайні хроматографічні методики розділення амінокислот засновані головним чином на цьому принципі. Щоб підвищити ефективність розділення амінів і амінокислот, на катіонообмінному стовпчикові попередньо сорбують іони металів-комплексоутворювачів, наприклад цинк (II) чи нікель (II). У розглянутому вище випадку сорбція аміну іонообмінною смолою збільшується з ростом ступеня його протолізу, тоді як у присутності металу-комплексоутворювача ступінь сорбції визначається реакцією непротонованого аміну з іоном металу:

$$RM + B \Leftrightarrow RMB \qquad (23)$$

Отже, для коефіцієнту розподілу аміну (основи) можна записати наступне рівняння:

$$D_B = \frac{(MB)+(B)}{C_B} = \frac{(M)(B)\beta_1 + (B)}{[M][B]\beta_1 + [B]} \qquad (24)$$

Оскільки смола насичена іонами металу M, величину (M) у першому наближенні можна прирівняти до ємності *Q*. Якщо молекули основи взаємодіють зі смолою як ліганди, то $Q\beta_1 >> 1$ і рівняння (24) приймає більш простий вигляд:

$$D_B \cong Qd_B \frac{\overline{\beta_1}}{\alpha_{B(M)}} (pH > 1 + \lg K) \qquad (25)$$

де d_B = (B)/[B]-константа розподілу непротонованої нейтральної молекули основи; $\overline{\beta_1}$ —константа рівноваги реакції комплексоутворення у фазі смоли (у першому наближенні $\overline{\beta_1} \approx \beta_1$); $\alpha_{B(M)}$ — функції для побічної реакції основи у водній фазі:

$$\alpha_{B(M)} = 1 + [M]\beta_1 \qquad (26)$$

З рівнянь (25) і (26) випливає, що для зміни коефіцієнта розподілу потрібно змінити значення $\alpha_{B(M)}$, тобто концентрацію іонів М. Однак оскільки $[M]\beta_1 << 1$, тобто $[M] << 1/\beta_1$, то $\alpha_{B(M)} \sim 1$ і коефіцієнт розподілу не залежить від концентрації іонів металу. У розглянутій системі $C_м >> C_B$, і вище було зроблене допущення, що утвориться тільки комплекс складу 1:1.

Якщо pH>1+lgK, за допомогою рівнянь (25) і (26) можна досить точно розрахувати значення коефіцієнта розподілу органічної основи між розчином і катіонообмінною смолою, що містить іони метала-комплексоутворювача. При підкисленні розчину комплекс розкладається, амін протолізується, і коефіцієнт розподілу визначається рівновагою іонного обміну між протолізованим аміном (катіон) і іоном металу М. Однак при розрахунку варто враховувати, що при підвищенні pH іони металу можуть утворювати гідроксокомплекси.

1.2. РІВНОВАГИ АНІОННОГО ОБМІНУ

Запишемо рівновагу обміну аніонів L^{z-} *та* B^- на сильноосновній аніонообмінній смолі

$$zR - B + L^{z-} \Leftrightarrow Rz - L + zB^- \qquad (27)$$

Константа рівноваги іонного обміну, виражена через концентрації, така:

$$K_x = \frac{(L)[B]^z}{[L](B)^z} \qquad (28)$$

Заряди для простоти опущені.

При хроматографічному розділенні (L) << (B), [L] << [B] і (B)~Q. Рівняння для розрахунку приблизного значення коефіцієнта розподілу має такий же вид, як рівняння (4):

$$D_L = \frac{(L)}{[L]} \cong K_x Q^z [B]^{-z} \qquad (29)$$

Якщо іони L^{z-} беруть участь також у побічних реакціях (протолізу або утворення комплексів з іонами металу), у результаті яких не утворяться інші негативно заряджені іони, рівняння (29) приймає вигляд

$$D_L = \frac{(L)}{[L']} \cong \frac{K_x}{\alpha_L} Q^z [B]^{-z},$$

$$\lg D_L = \lg K_x - \lg \alpha_L + z \lg Q - \lg[B] = \lg K_x' + z \lg Q - z \lg[B], \qquad (30)$$

де $\alpha_L = \alpha_{L(H)} + \alpha_{L(M)} - 1$

Протоліз багатозарядних аніонів може приводити до утворення іонних сполук іншого складу. Так, у розчинах, що містить іони L^{z-}, можуть бути присутнім також іони HL^- (їхня частка залежить від pH і константи протолізу), причому міцність зв'язку цих іонів зі смолою неоднакова. У цьому випадку коефіцієнт розподілу

$$D_L = \frac{(L^{2-}) + (HL^-)}{[L']} \qquad (31)$$

залежить від двох констант, а також від констант протолізу:

$$D_L = \frac{d_L + d_{HL}[H^+]K_1}{1+[H^+]K_1+[H^+]^2K_1K_2} \qquad (32)$$

Константи розподілу d_L і d_{HL} можна розрахувати за рівняннями

$$d_L = \frac{(L)}{[L]} \cong K_{xLB}Q^2[B]^{-2}, \qquad (33)$$

$$d_{HL} = \frac{(HL)}{[HL]} \cong K_{xHLB}Q[B]^{-1} \qquad (34)$$

якщо відомі значення K_{xLB} і K_{xHLB}.

При орієнтовних розрахунках часто роблять два допущення:

1) По константах протолізу передбачають, який із двох аніонів є домінуючим у даному інтервалі pH; концентрацію іншого аніона виключають з розгляду.

2) Для того інтервалу pH, у якому присутні обидва аніони, звичайно справедливий умова: $K_{xHL} > K_{xL}$.

Значення d_L і d_{HL} знаходять експериментально і за допомогою рівняння (32). Визначають значення коефіцієнта розподілу D_L при різних значеннях pH, розраховують значення функцій $\alpha_{L(H)}$ і будують залежність добутку $D_L\alpha_{L(H)}$ від концентрації іонів водню. У результаті виходить пряма лінія, по точці перетину якої з віссю ординат можна оцінити значення d_L. Якщо відомі значення d_L і d_{HL}, а також нахил $d_{HL}K_1$ рівняння (33) і (34) дозволяють розрахувати значення K_{xLB} і K_{xHLB}.

1.2.1. Розділення аніонів і органічних кислот на колонках з аніонообмінною смолою

Оптимальні значення концентрації елюента і pH, які варто застосовувати при розділенні двох слабких одноосновних кислот, розраховують по рівнянню

$$\Theta = \frac{D_{II} + a}{D_I + a} = \frac{K'_{xL_{II}B}Q[B]^{-1} + a}{K'_{xL_IB}Q[B]^{-1} + a} \qquad (35)$$

На рис. 5 приведена залежність логарифма Θ від pH, що дозволяє

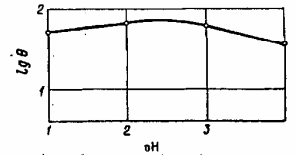

Рис. 5. Залежність ефективності розділення оцтової и трихлороцтової кислот від pH при елююванні 0,1 М розчином NaCl

оцінити умови розділення оцтової і трихлороцтової кислот; значення Θ розраховані по рівняннях (30) і (35). Відповідно до розрахункових даних найкраще розділення повинно спостерігатися при використанні в якості елюента 0,1 М розчину хлориду натрію з pH 2,4.

Аналогічні розрахунки дають можливість пророкувати оптимальні умови розділення багатозарядних аніонів чи органічних кислот. За допомогою рівнянь (58) чи (60) обчислюють коефіцієнти розподілу, по яких потім розраховують Θ.

Додаванняв в елюент придатних іонів металів-комплексоутворювачів у сполученні з элююванням при різних значеннях pH дозволяє збільшити ефективність розділення простих неорганічних аніонів (роданіду, сульфату й ін.) і багатоосновних органічних кислот.

1.2.2. Хроматографічне розділення іонів металів на колонках з аніонообмінною смолою

Іони металів у присутності комплексоутворюючих реагентів здатні сорбуватися аніонообмінною смолою. Це можливо за умови, що іони утворять аніонні комплекси, розмір яких не перешкоджає сорбції.

Більшість іонообмінних методів розділення іонів металів засновано на різній стійкості галогенідних комплексів металів. Галогенідні системи володіють рядом переваг.

1. Галогенідні комплекси металів сорбуються смолою більш вибірково, чим відповідні галогенід-іони (K_x — велика величина), що дозволяє працювати з високими концентраціями лігандів.

2. Завдяки порівняно невеликим розмірам галогенід-іонів і галогенідних комплексів швидкість досягнення рівноваги досить велика.

Якщо іон M^{z+} утворить з галогенід-іонами L^- в основному комплекси сполуки $ML_n^{(n-z)-}$, вираз для коефіцієнта розподілу має вид

$$D_M = \frac{(ML_n)}{[M']} = K_x \phi_n \left[\frac{(L)}{[L]}\right]^{n-z} \qquad (36)$$

де K_x - константа рівноваги іонного обміну між $ML_n^{(n-z)-}$ та L^-

$$K_x = \frac{(ML_n)[L]^{n-z}}{[ML_n](L)^{n-z}} \qquad (37)$$

а Φn — мольна частка комплексу $ML_n^{(n-z)-}$ у розчині, яку можна розрахувати за рівнянням $\Phi_i = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i [L]^i}$, виходячи з концентрації галогенід-іонів і констант стійкості. Якщо $C_м << C_L$, то

$$D_M \cong K_x \phi_n Q^{n-z} [L]^{-(n-z)} \qquad (38)$$

Якщо розглядається сорбція двох чи декількох аніонних комплексів, загальний коефіцієнт розподілу дорівнює сумі коефіцієнтів розподілу окремих комплексів:

$$D_M = \frac{(ML_n)}{[M']} + \frac{(ML_{n-1})}{[M']} + \ldots \qquad (39)$$

Однак у більшості систем один із членів має набагато велику величину, чим інші, і останніми при розрахунках можна зневажити. При хроматографічному розділенні на катіонообмінному стовпчикові збільшення концентрації лігандів і протиіонів приводить до зменшення коефіцієнтів розподілу. При аніонообмінному хроматографічному розділенні спостерігаються два протилежних ефекти: зі збільшенням концентрації лігандів зростає частка аніонних комплексів, сорбованих смолою, але одночасно підсилюється ефект заміщення аніонних комплексів лігандами, що грають роль протиіонів. Тому крива залежності коефіцієнта розподілу від концентрації ліганду проходить через максимум. Коефіцієнт розподілу досягає максимальної величини при такій концентрації ліганду, при якій заряд іона металу дорівнює середньому лігандному числу (z = n) і в системі переважає нейтральний комплекс.

Як і у випадку систем з катіонообмінниками, оптимальні умови розділення іонів металів методом аніонного обміну можна передбачити за допомогою рівнянь (13) і (38). Однак при аніонообмінному розділенні точність розрахунків нижче й отримані результати варто розглядати тільки як орієнтовні.

Більшість сильнокислотних зшитих полімерних смол (8% дивінілбензолу), що випускаються різними фірмами, має близькі властивості. Інакше є справа з аніонообмінними смолами. Випускаються два типи сильноосновних аніонообмінників, що використовуються найбільше широко. Смоли одного типу містять четвертинні амонієві угруповання, що містять три метильні групи (дауекс 1, амберліт 400), смоли іншого типу — четвертинні етоксидиметиламонієві угрупування (дауекс 2, амберліт 410). Смоли цих двох типів сильно відрізняються одна від одної по вибірковості і відповідно за значеннями констант іонообмінної рівноваги для окремих іонів. Якщо концентрація іонів у розчині перевищує 1 М, значна кількість електроліту проникає у фазу смоли. Минаючі при цьому реакції утворення іонних асоціатів спотворюють результати наближених розрахунків.

1.3 РОЗДІЛЕННЯ ДЕКІЛЬКОХ ІОНІВ ОДНАКОВОГО ЗАРЯДУ

1.3.1. Розділення іонів методом ступеневої зміни складу елюента

При проведенні ступеневого елюювання склад елюенту змінюють з таким розрахунком, щоб знизити коефіцієнт розподілу злюйованого іона D до <2. При цьому коефіцієнт розподілу іона, злюйованого наступним, не повинний бути менше ніж 5. Для розрахунку складу елюента на послідовних ступенях елюювання можна скористатися описаним вище способом (див. разд. 1.1.1).

Уздовж стовпчика мігрує не тільки злюйований іон, але й інші іони, що знаходяться в ній. Тому при розрахунку обґємів елюента, необхідних для вимивання другого, третього і всіх інших іонів (v_{max}), варто враховувати їхню міграцію з попередніми порціями злюента. Для цього скористаємося рівнянням

$$x = \frac{v}{D + a} \qquad (40)$$

Для підвищення ефективності хроматографічного розділення сумішей декількох компонентів ступенево або безперервно змінюють концентрацію елюента. Зміна сполуки злюента виправдано навіть у тих випадках, коли розділяються тільки два іони, коефіцієнти розподілу яких розрізняються на кілька порядків величин.

При пропущенні v мл елюента іон проходить через обґєм стовпчика, рівний x мл. При розрахунку кожного ступеня з загального обґєму стовпчика варто віднімати значення x для попереднього ступеня.

1.3.2. Розділення іонів методом градієнтного елюювання

З теоретичного огляду і практичного досвіду випливає, що найбільш ефективне розділення близьких по властивостях компонентів багатокомпонентної системи досягається при використанні градієнтного злюювання.

Метод градієнтного елюювання заснований на безупинній зміні складу елюента в ході розділення. В міру зміни складу елюента в процесі елюювання змінюються також коефіцієнти розподілу розділюваних іонів.

В цьому розділі розглянуті способи розрахунку для найбільш простих випадків, коли на катіонообмінному стовпчикові розділяються іони однакового заряду, а концентрація чи pH елюента змінюється лінійно (тобто в процесі елюювання градієнт залишається постійним).

Якщо на катіонообмінному стовпчикові розділяються двозарядні іони металів і в процесі елюювання концентрація однозарядних елююючих іонів безупинно збільшується, то необхідні для розділення іонів обґєми елюенту можна розрахувати в такий спосіб.

Зі збільшенням об'єму елюента концентрація елюючого іона А лінійно зростає (від нуля):

$$[A] - vb \qquad (41)$$

де v - обґєм елюента в мл, b - постійний градієнт концентрації.

Отже,

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta v} = b \text{ (зміна концентрації/мл)}$$

З рівнянь (41) і (4) випливає, що

$$\frac{1}{D_M} = \frac{b^2 v^2}{K_{xMA} Q^2} \qquad (42)$$

Для того щоб розрахувати об'єм елюента, проінтегруємо рівняння (9) у межах від v=0 до v=V і x=0 до x=X, враховуючи при цьому, що відповідно до рівняння (42) коефіцієнт розподілу D_M є функцією обґєму елюента:

$$\frac{b^2}{K_{xMA} Q^2} \int_0^v v^2 dv = \int_0^x dx,$$

$$\frac{b^2}{K_{xMA} Q^2} \cdot \frac{V^3}{3} = X \qquad (43)$$

Додаючи до V мертвий обґєм стовпчика, за рівнянням (43) одержимо загальний обґєм елюента

$$v_{max} = \left(\frac{3XK_{xMA}Q^2}{b^2} \right)^{1/3} + Xa \qquad (44)$$

Чим вище градієнт концентрації, тим менший об'єм елюента необхідний для вимивання іона зі стовпчика. Якщо відомі значення *Kx* для розглянутого іона і параметри стовпчика, рівняння (44) дозволяє розрахувати v_{max}.

На основі таких же міркувань можна вивести рівняння для розрахунку об'ємів елюента, необхідних для елюювання одно- чи тризарядних іонів.

Однак зміна концентрації елююючого іона рідко дозволяє розділити іони однакового заряду, якщо не використовуються комплексоутворюючі реагенти. Значення *Kx* для розділюваних іонів рідко розрізняються в достатньому ступені, і збільшення чи зменшення градієнта концентрації *b* майже не впливає на ефективність розділення.

Тепер розглянемо розділення двозарядних іонів металів на катіонообмінному стовпчикові за допомогою елюенту, що містить комплексоутворюючий реагент, при зміні pH у ході елюювання.

Якщо використовуваний ліганд є слабкою основою, коефіцієнт розподілу зв'язаний із pH досить складною залежністю [див. рівняння (6) і (16)] навіть при постійній загальній концентрації ліганду.

Однак, розрахувавши за допомогою цих рівнянь значення коефіцієнтів розподілу іонів при постійній загальній концентрації ліганду і різних значеннях pH і побудувавши залежності $\lg D_M$ від pH, ми переконаємося, що всі залежності будуть мати прямолінійні (у першому наближенні) ділянки.

На рис. 6 наведені залежності коефіцієнтів розподілу деяких двозарядних іонів металів від pH, отримані при використанні в якості елюенту розчину щавлевої кислоти, що містить оксалат натрію; значення D_M розраховані по рівняннях (6) і (16). З цього рисунка легко бачити, що найбільш зручні з

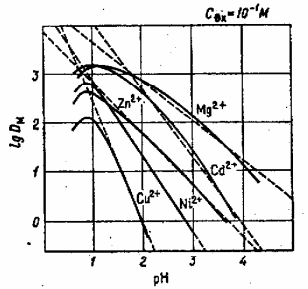

Рис. 6. Залежність логарифмів коефіцієнтів розподілу деяких двозарядних іонів металів від pH при елююванні 0,1 М розчином суміші щавлевої кислоти і оксалату натрію, розрахованих за рівнянням (6)

погляду розділення ділянки залежностей можуть бути апроксимовані прямими лініями.

Рівняння прямих можна одержати, виходячи з довжини відрізків, що відтинаються ними на осі ординат B, і нахилів цих прямих A:

$$\lg D_M = B - ApH \qquad (45)$$

Якщо розділення проводити за допомогою елюенту, pH якого лінійно збільшується, починаючи з pH 2, то

$$pH = 2 + bv \qquad (46)$$

де *v* — об'єм введеного в стовпчик елюенту (мл), *b* — постійний градієнт pH (ΔpH/мл).

Комбінуючи рівняння (45) і (46), одержимо

$$\frac{1}{D_M} = 10^{bAv} \cdot 10^{(2A-B)} \qquad (47)$$

Підставляючи отриманий вираз в рівняння (9) і інтегруючи його у відповідних межах, приходимо до рівняння

$$10^{(2A-B)} \int_0^V 10^{bAv}\, dv = \int_0^X dx \qquad (48)$$

Розв'язуючи це рівняння відносно V і підставляючи значення $V_0=X_a$, одержимо

$$v_{\max,M} = \frac{\lg\left(2{,}3\cdot 10^{B}\cdot 10^{-2{,}4\,bAX}+1\right)}{bA} + Xa \qquad (49)$$

За рівнянням (49) можна проводити попередній розрахунок об'ємів елюенту при різних градієнтах pH.

Для того щоб одержати оптимальний градієнт pH, об'єми елюенту, необхідні для вимивання двох компонентів, що слідують один за одним, повинні відповідати умові

$$N \geq 2\pi\left[\frac{\frac{v_{\max,II}}{v_{\max,I}}+1}{\frac{v_{\max,II}}{v_{\max,I}}-1}\right]^2 \qquad (50)$$

де *N- число* теоретичних тарілок стовпчика.

Слід зазначити, що іонообмінні процеси на практиці іноді супроводжуються адсорбційними явищами, роль яких особливо велика при сорбції з розчинів, що містять органічні іони чи молекули. Описані вище способи розрахунку справедливі тільки для іонообмінних рівноваг, а супутні адсорбційні явища можуть спотворити результати.

1.3.3. Вилучення іонів рідкими іонообмінниками

У якості рідких іонообмінників використовуються високомолекулярні органічні кислоти (катіонообмінники) чи основи (аніонообмінники), що погано розчиняються у воді і добре — в органічних розчинниках. Розчини таких сполук в органічних розчинниках можуть екстрагувати іони з водних розчинів .

Значне розходження між рідкими іонообмінниками і іонообмінними смолами (крім різниці в їх фізичному стані) полягає в тім, що рідкі іонообмінники звичайно є слабкокислотними чи слабкоосновними сполуками (тобто їхня ємність залежить від pH). Крім того, вони утворять іонні пари, що

асоціюють з утворенням іонних чи молекулярних агрегатів. Ступінь асоціації залежить від природи органічного розчинника, у тому числі і від його діелектричної проникності.

1.3.4. Рівноваги катіонного обміну

Одним з найбільш розповсюджених рідких катіонообмінників є розчин ди-(2-этилгексил) фосфорної кислоти (Д2ЕГФК) у толуолі. У цьому розчиннику Д2ЕГФК димеризована. Константу рівноваги іонообмінного процесу

$$2(HL)_{2(орг)} + M^{2}_{(водн)} \Leftrightarrow M(HL_2)_{2(орг)} + 2H^{+}_{(водн)} \qquad (51)$$

можна виразити через концентрації:

$$K_x = \frac{(M(HL_2)_2)[H^+]^2}{[M^{2+}](H_2L_2)^2} \qquad (52)$$

Якщо кількість іонів металу M мала в порівнянні з кількістю іонообмінника, то замість (H_2L_2) можна підставити Q/2 (половина загальної концентрації іонообмінника); тоді вираз для D має вид

$$D_M = \frac{(M(HL_2)_2)}{[M^{2+}]} \cong K_x\left(\frac{Q}{2}\right)^2[H^+]^{-2}, \qquad (53)$$

$$\lg D_M \cong \lg K_x + 2\lg(Q/2) + 2pH$$

З рівняння (53) випливає, що

$$K_x = \frac{K_{MdM}}{K^2_{Hd^2H}} \qquad (54)$$

де K_M і K_H — константи стійкості іонних асоціатів в органічній фазі, а d_M і d_H — константи розподілу іонів металу і водню. Величина константи іонообмінної рівноваги в значній мірі залежить від констант стійкості сполук,

утворених іонами, що обмінюються, що у свою чергу залежить від природи розчинника.

Якщо у водній фазі присутні ліганди X, що утворять з M неекстрагований комплекс, то рівняння (81) для коефіцієнта розподілу приймає вид

$$\lg D_M \cong \lg K_x - \lg \alpha_{M(X)} + 2\lg(Q/2) + 2pH,$$

$$\lg D_M \cong \lg K_x' + 2\lg(Q/2) + 2pH \qquad (55)$$

Як і при екстракції іншими екстрагентами, рівняння (53) і (55) дозволяють оцінити оптимальні умови розділення іонів металів за значеннями *Kx* і α-функцій.