

1. CHROMATOGRAFICKÉ DĚLENÍ ANIONTŮ NA IONEXECH

TEORIE:

Uplatnění iontoměníčů v analytické chemii je založeno na vratné výměně iontů mezi mobilní kapalnou fází a stacionární iontovou fází. Stacionární fáze se skládá z nerozpustné, avšak propustné polymerní sítě, která obsahuje vázané skupiny s nábojem a pohyblivé protiionty opačného náboje. Tyto protiionty mohou být vyměněny za jiné ionty z mobilní fáze.

Jako vázané skupiny (*active groups*) se uplatňují:

- u silně kyselých měničů kationtů, katexů (DOWEX 50WX) -SO₃H⁺
- u slabě kyselých katexů (DOWEX CCR2) -COOH
- u silně bazických měničů aniontů, anexů (DOWEX 1X) -[N(R)₃]⁺ Cl⁻

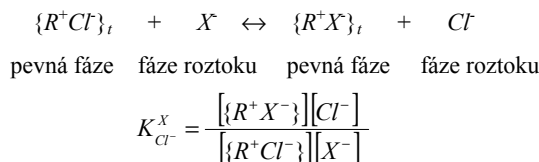
Výměnné reakce jsou téměř úplně vratné a rovnovážný stav nezávisí na směru, ze kterého byl dosažen.

V dokumentaci k ionexům určeným pro použití v klasické kolonové nízkotlaké (gravitační) chromatografii nalezneme údaje rozhodující pro jejich používání (v {} závorkách jsou uvedeny údaje platné pro silně bazický anex DOWEX 1X8 se strukturou polystyrenu kopolymerovaného s divinylbenzenem s funkčními skupinami trimethylbenzylamonium, se kterým budeme pracovat):

- velikost částic {50–100 mesh} (mesh je pomocná jednotka, odvozená od rozměrů ok ve standardních sítích, používaných k dělení velikostních frakcí: 50 mesh – otvor 0,29 mm; 100 mesh – otvor 0,14 mm)
- zesíťení (*crosslinkage*) – % divinylbenzenu {8}
- sypná hmotnost (*shipping density*) - k určení množství ionexu pro naplnění kolony určitého objemu {0,7 kg/dm³}
- obsah vody (*moisture*) – voda na 1 g suchého ionexu. Přijímáním vody se gelová struktura rozpíná, bobtná a zvětšuje svůj objem. Ionexy jsou zpravidla dodávány v nabobtnalém stavu. {43 %}
- celková výměnná kapacita (odpovídá počtu funkčních skupin v hmotnostní jednotce sušiny a závisí na iontové formě ionexu) – vyjadřuje se jako „g of CaCO₃/dm³ec {66}
- celková hmotnostní kapacita (mol chem. ekvivalentů na 1 g sušiny) {3,5 mmol chem. ekv./1 g}
- celková objemová kapacita (mol chem. ekvivalentů v 1 ml usazené nabobtnalé vrstvy) {1,33 mmol chem.ekv./1 ml}
- užitková výměnná kapacita (kapacita do průniku iontu) – jde o skutečnou pracovní kapacitu pro určitou velikost částic, teplotu kolony, pro určitou průtokovou rychlost, určitý stupeň plnění a určitou koncentraci přiváděného roztoku

Pro vyhodnocování výsledků měření, zejména určování tzv. **mrtvého objemu**, je důležitým údajem poměr $\epsilon = V_o/V_c$ označovaný jako relativní porozita kolony (V_c je celkový objem náplně v koloně, V_o je objem mezer mezi zrnky ionexu). Hodnota tohoto poměru pro polystyrendivinylbenzenový typ ionexu je zpravidla $\epsilon = 0,40$.

SELEKTIVITA charakterizuje rozdíly v afinitě iontů k příslušnému měničovi iontů. Je vyjadřována selektivitním koeficientem, který určuje mol chem. ekvivalentů iontů sorbovaných z 1 ml roztoku na 1 g sušiny pryskyřice, u anexu v chloridové, u katexu ve vodíkové formě. Selektivitní koeficient je označován také jako koncentrační výměnná konstanta, charakterizující výměnnou rovnováhu

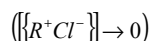


Selektivitní koeficient není konstantou, závisí na velikosti obou vyměňovaných iontů i na celkové koncentraci a pro daný typ ionexu se mění se stupněm zesíťení. Dává však dobrou informaci pro rozhodování o separaci iontů. Například pro silně bazický anex Cl⁻ cyklu má selektivitní koeficient pro některé anionty tyto hodnoty:

$K_{Cl^-}^X$

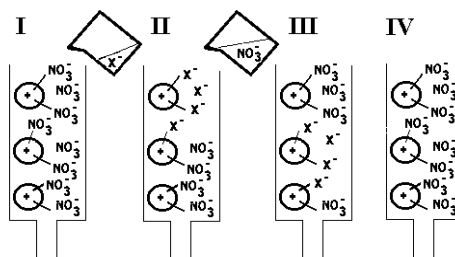
OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	I ⁻
0,09	0,09	1,00	2,8	3,8	8,7

Čím je $K_{Cl^-}^X$ větší, tím lépe nahrazuje ion X⁻ v roztoku ion Cl⁻ v ionexu. Za rovnováhy (zastavený tok v koloně) nelze vyměnit 100 % iontu X⁻ (rovnovážná reakce). Kvantitativní výměnu lze realizovat dynamicky - stálým průtokem mobilní fáze. Tento děj si lze představit jako opakované ustavování rovnováh se stále klesající $[\{R^+Cl^-\}]$



Velikost koeficientu je $K_{Cl^-}^X$ určující pro rychlost výměny, velikost poměru $K_{Cl^-}^{X2}/K_{Cl^-}^{X1}$ určuje možnost separace iontů $X2^-$ a $X1^-$.

Na rozdílech afinit iontů k sorbentu jsou založeny postupy chromatografického dělení iontů, kdy lze separace iontů ze směsi dosáhnout vhodnou volbou typu a koncentrace elučního činidla.

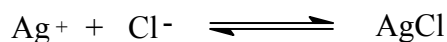


Obr. 1.1: Fáze práce s kolonou

1.1. Přípravné práce

1.1.1. Faktorizace odměrného roztoku 0,02 M $AgNO_3$

Provádí se titrací standardního roztoku NaCl na indikátor chroman draselný.



$$1 \text{ ml } 0,02M \text{ AgNO}_3 \approx 1,1688 \text{ mg NaCl} \approx 0,70906 \text{ mg Cl}^- \quad M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g/mol}$$

Na analytických váhách navážit přibližně 0,1 g NaCl, navážku zapsat s přesností na 4 desetinná místa, rozpustit ve 100 ml odměrné baňce a doplnit po rysku destilovanou vodou.

Do titračních baněk napipetovat 10 ml roztoku NaCl, titrovat 0,02 M $AgNO_3$ po přidání 3 kapek roztoku K_2CrO_4 až do první pozorovatelné změny zbarvení ze žlutého do oranžového (podle množství přidaného indikátoru béžového až červenohnědého). Titraci provést 3x.

Z výsledků titrací vypočítat přesnou koncentraci odměrného roztoku $AgNO_3$.

1.1.2. Příprava peristaltického čerpadla k dopravě mobilní fáze

Peristaltické čerpadlo k dopravě mobilní fáze na kolonu a k eluci solutů zaručuje konstantní objemový průtok mobilní fáze kolonou.

1.1.3. Převedení ionexu do NO_3^- cyklu

Sací hadičku ponořit do roztoku 2 M $NaNO_3$ v kádince, spustit čerpadlo a kolonu 10 minut promývat. Po uplynutí této doby čerpadlo zastavit.

POZOR! Kolona s náplní(s bazickým anexem) musí být stále naplněna kapalinou. Proto je třeba kontrolovat nasávání kapaliny. Nesmí dojít k nasátí vzduchu do kolony!

POZOR! Průběžně sledovat hladinu promývací kapaliny v chromatografické koloně nad ionexem, pokud bude průtok příliš rychlý, hrozí nebezpečí protečení kapaliny kolem zátky. V případě nutnosti snížit rychlost průtoku.

1.2. Ekvilibrace kolony

Po promytí chromatografické kolony 2 M NaNO₃ ponořit hadičku přívodu čerpadla do roztoku 0,08 M NaNO₃, spustit čerpadlo a kolonu 10 minut promývat 0,08 M NaNO₃. Po uplynutí této doby čerpadlo zastavit.

1.3. Příprava modelového roztoku vzorku

Do 100 ml odměrné baňky napipetovat 2,5 ml zásobního roztoku Cl⁻ a 2,5 ml zásobního roztoku Br⁻, odměrnou baňku doplnit destilovanou vodou po rysku.

1.4. Dávkování modelového roztoku na kolonu

Po protečení veškerého 0,08 M roztoku NaNO₃ a srovnání hladiny v chromatografické koloně nadávkovat na kolonu modelový vzorek, tj. pod ústí kolonky postavit 5 ml odměrný válec, dále napipetovat 5 ml připraveného modelového vzorku a toto množství nanést na kolonu. Zaznamenat čas (čas nátoku) nanesení kapaliny na kolonu.

POZOR! Veškeré množství lze nanést na kolonu pouze 1x, Cl⁻ a Br⁻ se vymývají postupně.

Po natečení 5 ml kapaliny do odměrného válce, přelítého obsah do titrační baňky a válec vypláchnout 5 ml destilované vody do téže titrační baňky (pořadové číslo 0).

1.5. Postupná eluce aniontů a jímání frakcí. Stanovení obsahu analytu ve frakcích eluátu.

Eluce chloridů a stanovení obsahu chloridů ve frakcích eluátu

Sací hadičku čerpadla ponořit do kádinky s elučním roztokem (0,08 M NaNO₃), pod výtok z kolonky postavit 5 ml odměrný válec a spustit čerpadlo. Po natečení 5 ml odměrný válec odstavit, nahradit dalším odměrným válcem a pokračovat v jímání eluátu.

První frakci přelít do titrační baňky, odměrný válec propláchnout 5 ml destilované vody do téže titrační baňky a odměrný válec připravit k jímání další frakce. Tento postup stále opakovat.

V titračních baňkách stanovovat halogenid titrací odměrným roztokem 0,02 M AgNO₃ Mohrovou metodou na chroman draselný jako indikátor. Do titrační baňky přidat 3 kapky indikátoru K₂CrO₄ a titrovat roztokem 0,02 M AgNO₃, dokud se původně nažloutlý zakalený roztok nezmění první kapkou zbarvení do červenohnědého tónu chromanu stříbrného.

Celkovou spotřebu odměrného roztoku porovnat s hodnotou teoretické maximální spotřeby 0,02 M AgNO₃ na stanovovaný halogenid. Je třeba si předběžně spočítat celkové teoretické látkové množství Cl⁻ /Br⁻ a množství Cl⁻ /Br⁻, které byly vneseny na kolonu.

Při titracích zaznamenávat postupný růst obsahu halogenidů v titračních baňkách a jejich následný pokles. Pořadí baněk, kdy začíná a vrcholí eluce, závisí při konstantním toku mobilní fáze na koncentraci NaNO₃ v elučním roztoku. Eluci je třeba provádět tak dlouho, až se při titracích minimalizují spotřeby AgNO₃ (**POZOR!** neklesnou na původní hodnotu, hodnoty se pouze ustálí). Po dosažení tohoto stavu čerpadlo zastavit.

Po klesnutí hodnoty spotřeby titračního činidla 0,02 M AgNO₃ na frakci stanovovaných halogenidů (tj. chloridů) na konstantní hodnotu, změnit eluční činidlo na 1 M NaNO₃. Dále pokračovat v eluci Br⁻.

Eluci provádět tak dlouho, až se při titracích minimalizují spotřeby AgNO₃ na úroveň jako v baňkách na začátku eluce. Po dosažení tohoto stavu čerpadlo zastavit.

PRŮBĚŽNÝ KONTROLNÍ VÝPOČET:

Výsledky titrací zaznamenávat do tabulky, počítat celkovou spotřebu 0,02 M AgNO₃ od první pozitivní frakce:

frakce č.	V _{frakce}	V _(spotřeba 0,02 M AgNO₃ na frakci)	V _{celková spotřeba}	n stanoveno Cl ⁻ / Br ⁻	m stanoveno Cl ⁻ / Br ⁻
	[ml]	[ml]	[ml]	[mmol]	[mg]
n	5	0,11	0,11		
n + 1	5	1,1	1,21		
n + 2	5				
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					
37					
38					
39					
40					
atd.					

1.6. Příprava kolony k další analýze

Hadičku čerpadla ponořit do roztoku 2 M NaNO₃ a 10 minut kolonu promývat.

1.7. Sestrojení eluční křivky

Z naměřených dat sestavit eluční křivku, tj. závislost obsahu Cl⁻ a Br⁻ v eluátu na objemu elučního činidla.

Do grafu vynést na osu x celkový objem eluátu, naměřený na výstupu z kolony od frakce označené 0, vytlačené při nanášení vzorku, a na osu y spotřebovaný objem titračního činidla AgNO_3 , tj. hodnoty přímo úměrné obsahu Cl^- a Br^- ve frakci.

Do grafu uvést i hodnotu objemové rychlosti průtoku mobilní fáze kolonou, vypočítanou z údajů o čase a objemu (odst. 1.4). Průměr kolony je 0,9 cm, výšku náplně je třeba změřit.

V grafu označit změnu koncentrace elučního činidla.

1.8. Vyhodnocení

Při vyhodnocení chromatografického dělení aniontů na ionexech uvést do protokolu:

- **mrtvý objem V_M** , tj. objem, v němž se eluuje látka nezadržovaná na koloně, a **stanovení předpokládané první frakce, v níž bude stanoven Cl^-** , tj. vypočítat objem náplně z hodnoty poloměru kolony a výšky sloupce sorbentu h podle vzorce vztahu

$$V_s = \pi r^2 h$$

z tohoto objemu 40 % zaujímá roztok vně mezi zrny ionexu a tento objem je minimálním objemem, který opustí kolonu, než začne vytékat analyt, pokud není na koloně zadržován.

V_M vyznačit do sestrojeného elučního grafu. Pokud se analyt bude zadržovat, objeví se až v následujících frakcích.

- **určit látkové množství Cl^- a Br^- v mmol, obsah Cl^- a Br^- v mg a porovnat je s vneseným známým množstvím Cl^- a Br^- .**
- **celkovou spotřebu odměrného roztoku porovnat s hodnotou teoretické maximální spotřeby 0,02 M AgNO_3 vypočítanou jako objem titračního činidla, odpovídající celkovému látkovému množství Cl^- a Br^- vnesenému na kolonu.**
- **přiložit grafické zobrazení eluční křivky s vyznačeným mrtvým objemem, hodnotou objemové rychlosti průtoku mobilní fáze kolonou. V grafu vyznačit také změnu koncentrace elučního činidla.**