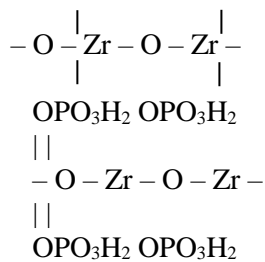


15- Дәріс. Ионалмасу хроматографиясы

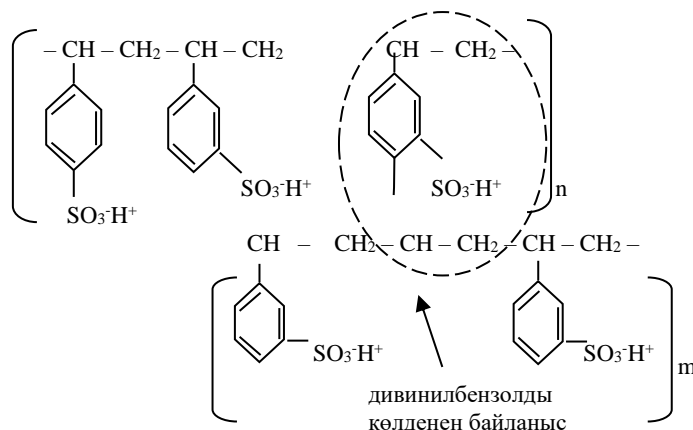
Ионалмасу хроматография әдісінің негізіне қозғалмалы сұйық фазаның, яғни ерітіндінің құрамындағы иондардың қозғалмайтын қатты фазаның иондарымен қайтымды стехиометриялық алмасуы жатады. Құрамында қозғалмалы, алмасуға қабілетті иондары бар қатты заттарды иониттер дейді. Алмасатын иондардың зарядына қарай иониттер катиониттер не катионалмасқыштар және аниониттер не анионалмасқыштар болып бөлінеді. Катиондармен де, аниондармен де алмаса алатын амфотерлі иониттер де кездеседі, мұндай иониттерді амфолиттер деп атайды.

Иониттік қасиетті көптеген табиғи және синтетикалық қосылыстар көрсетеді. Табиғи иониттерге катиондармен алмасқыш қасиет көрсететін цеолиттер жатады, бұл алюмосиликаттық минералдар. Синтетикалық (жасанды) бейорганикалық иониттерге гидратталған алюмосиликаттар – пермутиттер, негізінде IV-топтың элементтері – цирконий мен титан бар иониттер жатады. Мысалы, құрамында цирконий бар иониттерді алу үшін көпнегізді қышқылдарды (фосфор қышқылы, қымыздық қышқылы және т.б. қышқылдар) цирконийдің құрамында полимерлік тізбегі бар тұздарымен әрекеттестіреді:



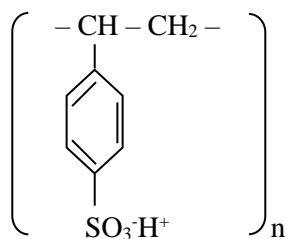
Нәтижесінде полимерлі тізбектер торға айналады. Мұндай синтетикалық иониттер тұрақты және иондарға қатысты жоғары тандамалылық қасиет көрсетеді.

Тәжірибеде жиі қолданылатын синтетикалық иониттер – полимерлік заттардың негізінде алынған синтетикалық жоғарғы молекулалық шайырлар. Көптеген жоғарғымолекулалық полимерлердің негізі стиролдан ($C_6H_5-CH=CH_2$) тұрады. Алдымен стиролды полимеризациялап полистирол алады. Полистиролға оның ұзын тізбектерін “тігу” үшін көлденең байланыстар түзетін дивенилбензол (ДВБ, $CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$) қосылады. Полимеризацияланатын қоспадағы ДВБ-ның пайыздық мөлшері шайырдағы көлденең байланыстың пайыздық мәнін белгілеуге қолданылады. Көлденең байланыстың пайыздық мөлшері иониттің қасиетіне әсер етеді. 1-2 % көлденең байланысы бар иониттер сумен жанасқанда өте күшті ісінеді, яғни көлемі көп өзгереді. Аналитикалық және өндірістік ионалмасу колонкаларында жиі көлемі аз дәрежеде өзгеретін, көлденең байланысы 8% шамасындағы иониттер қолданылады. Ионалмасқыш шайыр алу үшін полимерлік торға ионогенді топшалар еңгізіледі. Мысалы, стирол мен дивенилбензолдың полимерін сульфирлеп, катионалмасқыш ионит алуға болады. Бұл ионитте ионалмасқыш топшаның ролін қышқылды сульфотопшалары атқарады $-SO_3^-H^+$.

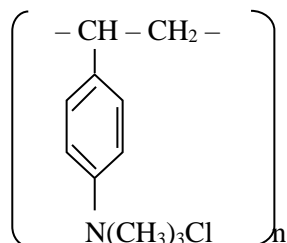


Сульфотопшалар шайырдың молекулаларымен химиялық байланысқан, оның құрамындағы қозғалмалы H^+ иондары басқа катиондармен орын алмастыра алады. Сонымен, синтетикалық ионалмасқыш шайырлар – құрамында көп мөлшерде ионды функционалды топшалары бар жоғарғымолекулалы полимерлі материалдар:

$-SO_3H$ не $-N(CH_3)_3Cl$ – ионогенді функционалды топшалар, осы топшалардың ішінде алмасуға қабілетті иондар H^+ пен Cl^- . Сондықтан олардың жалпы түрін RH , RCl деп жазуға болады.



-күшті қышқылды КУ-2
ионитінің қарапайым буыны –
RSO₃H не RH

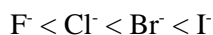


-күшті негізді АВ-17 ионитінің
қарапайым буыны –RN(CH₃)₃Cl,
не RCl

Иониттердегі функционалды топшалардың табиғатына қарай катиониттер күшті қышқылды (құрамында -SO₃H топшасы бар) және әлсізқышқылды (құрамында -COOH, -ОН топшалары бар) болып бөлінеді. Күшті қышқылды иониттер ерітіндідегі рН-тың кең (1-ден 14-ке дейінгі) аралығында қолданылады, ал әлсізқышқылды катиониттер ерітіндінің рН > 7 болғанда алмасу реакциясына қатысады. Күшті қышқылды катиониттермен алмасатын иондардың заряды неғұрлым үлкен болса, соғұрлым оның алмасуы толық жүреді: M³⁺ > M²⁺ > M⁺. Зарядтары бірдей иондардың алмасу қабілеттігі олардың иондық радиусы өскен сайын артады. Сілтілік және сілтілік жер металдары иондарының алмасу қабілеттігі бойынша орналасуы:

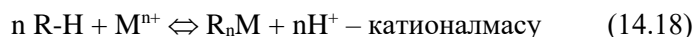


Сол сияқты аниониттер де күшті негізді және әлсіз негізді болып бөлінеді. Күштінегізді аниониттердің функционалды топшалары –NH₃Cl, -NH₃OH, -N(CH₃)₃Cl т.б., бұл иониттер рН-тың кең (1 ÷ 14) аралығында жұмыс жасайды. Әлсіз негіздік аниониттердің функционалды топшалары –NH₂, =NH, ≡N т.б. тек қышқыл ортада ионизацияланады (рН = 1 ÷ 9). Аниондардың да ионалмасу дәрежесі олардың заряды мен иондық радиусына байланысты. Анионның заряды өскен сайын алмасу қабілеттігі артады: An³⁻ > An²⁻ > An⁻. Иондық радиустарына қарай галогениттердің алмасу қатары:

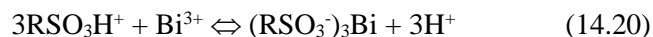


Иониттердің алмасу қабілеттігі алмасу сыйымдылығымен сипатталады, ал алмасу сыйымдылығы олардың құрамындағы ионгендік топшалардың сандық мөлшерімен анықталады. Статикалық алмасу сыйымдылығы 1 г құрғақ иониттің неше миллиэквивалент ионмен (ммэкв/г) алмасатынын көрсетеді. Өндірістік иониттердің алмасу сыйымдылығы 2-6 ммэкв/г сәйкес.

Ионалмасу реакциясын былай жазуға болады:



Мысалы:



Ионалмасу реакциясы қайтымды болғандықтан әрекеттесуші массалар заңы бойынша тепе-теңдік константасын жазуға болады. (14.18) және (14.19) реакциялары үшін:

$$K = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{ионит}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ерітінді}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{ерітінді}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ионит}}^n}$$

$$K = \frac{[A^{n-}]_{\text{ионит}} \cdot [Cl^-]_{\text{ерітінді}}^n}{[An^{n-}]_{\text{ерітінді}} \cdot [Cl^-]_{\text{ионит}}^n}$$

Келтірілген константаларды іріктелу коэффициенті деп атайды.

$$D = \frac{[M^{n+}]_{\text{ионит}}}{[M^{n+}]_{\text{жалпы (ерітіндіде және ионитте)}}$$

Иониттердің иондарды алмастыру қабілеттігі таралу коэффициентінің (D) мәнімен анықталады:

$$D = \frac{[An^{n-}]_{\text{ионит}}}{[An^{n-}]_{\text{жалпы (ерітіндіде және ионитте)}}$$

D мәні қаншалықты үлкен болса, соншалықты иондар ионитпен жақсы ұсталынып қалады. Егер D мәні аз болса, керісінше иондар ерітіндіге ауысады.

Екі ионның бір-бірінен бөліну қабілеттігі ажырату коэффициентінің K_A мәнімен анықталады. Ажырату коэффициенті екі ионның таралу коэффициенттерінің қатынасына тең:

$$K_A = \frac{D_1}{D_2}; K_A \neq 1$$

Келтірілген мысалдарда алмасу реакциясы қайтымды болғандықтан, H^+ , Cl^- иондарының концентрациясын өзгертіп тепе-теңдікті қажетті жаққа қарай ығыстыруға болады. Құрамында мыс иондары бар 4M HCl ерітіндісінде мыс $CuCl_4^{2-}$ анионы түрінде жүреді. Осы ерітіндіні АВ-17 анионитінің бойынан өткізсе, (14.20) реакцияның теңдігі бойынша мыстың комплексі ионитке ауысады. Енді осы иониттен 2,5M HCl өткізсе, мыстың хлоридті комплексі бұзылып, мыс катиондары керісінше ерітіндіге ауысады:



Ионитпен алмасқан иондарды кері ерітіндіге ауыстыру процесін элюирлеу процесі деп атайды.

Ионалмасу реакциясын екі жолмен жүргізуге болады: статикалық және динамикалық. Статикалық әдісте колбада иониттің белгілі мөлшерін ерітіндімен тепе-теңдік орнағанша шайқап, ерітіндіні иониттен бөліп алады. Бұл әдіспен иониттің толық алмасу сыйымдылығын анықтайды. Аналитикалық мақсатта ионалмасу процесін динамикалық жағдайда жүргізген тиімді. Ол үшін ионитпен толтырылған колонкадан ерітіндіні өткізеді. Алмасу реакциясы екі фазаның бір-бірімен салыстырмалы қозғалу жағдайында жүреді. Ионитпен жұтылатын иондардың мөлшері иониттің алмасу сыйымдылығына байланысты алынады. Бұл мөлшер иониттің бойынан өткізілген ерітіндідегі қажетті иондардың толық жұтылуына сәйкес болуы керек. Тәжірибеде анықталғандай алмасатын иондардың концентрациясы иониттің алмасу сыйымдылығының 7-8 %-нан аспауы керек.

Ионалмасу хроматография әдісінің аналитикалық химияда қолданылуы әртүрлі. Мысалы, ерітіндідегі тұздардың жалпы мөлшерін анықтау. Ол үшін анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттің бойынан өткізеді. Катиондар ионитпен ұсталып қалады да, протонның эквивалентті мөлшері ерітіндіге ауысады. Ерітіндідегі протонның мөлшерін сілтімен титрлеп табуға болады. Сол сияқты қышқылдық түрдегі катиониттен өтетін тұздың мөлшері анық белгілі болса (мысалы, хлорлы натрийдің), ерітіндіге осы тұзға эквивалентті, концентрациясы белгілі тұз қышқылы ауысады, яғни қышқылдың стандартты ерітіндісі алынады.

Ерітіндідегі анықтайтын иондарға кедергі жасайтын қарсы – зарядталған иондарды бөлу. Сульфаттарды гравиметриялық әдіспен $BaSO_4$ түрінде анықтауға осы тұнбамен қосарласа түсетін $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Al(III)$ иондары әсер етеді. Егер анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттен өткізсе, кедергі жасайтын катиондар катионитпен ұсталынады да, ерітіндіге бос күйіндегі күкірт қышқылы ауысады. Бұл ерітіндіден SO_4^{2-} анионын үлкен дәлдікпен анықтауға болады. Сол сияқты катиондардың анықталуына кедергі жасайтын фосфат-ионын ерітіндіні аниониттің бойынан өткізіп бөліп алуға болады.

Ионалмасу хроматография әдісі анализдейтін ерітіндідегі бірдей мөлшерде жүрген металл иондарын бөлуде нәтижелі қолданылады. Мысалы, таралу коэффициенттерінде үлкен айырмашылық бар K^+ және Mg^{2+} жүрген ерітіндіні күшті қышқылды катионитпен толтырылған колонкаға құйып, колонканы тұз қышқылымен жуса, алдымен элюатқа калий иондары ауысады. Калий-ионы толық жуылып болғаннан кейін элюатқа магний-иондары ауыса бастайды.

Металл иондарын бір-бірінен бөлуге кең пайдаланылатын әдіс – оларды тұрақтылығында айырмашылық бар, осыған байланысты анионитпен әртүрлі дәрежеде жұтылатын, анионды хлор-комплексстерге айналдыру. Мысалы, Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} иондарын алсақ, 4М тұз қышқылының ерітіндісінде кадмий мен мырыш хлоркомплекс ($CdCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$) түрінде жүреді, ал никель комплекс түзбейді. Осы ерітіндіні хлор-формалы анионитпен толтырылған колонканың бойынан өткізсе, хлоркомплексстер жұтылып, Ni^{2+} ерітіндіге өтеді. Колонканы 4М HCl ерітіндісімен жуып Ni^{2+} ионын толық бөліп алуға болады. Содан кейін колонкадан 0,25М HCl ерітіндісін өткізсе осы жағдайда $CdCl_4^{2-}$ комплексі бұзылып, элюатқа Cd^{2+} иондары ауысады. Тұрақтылықты басым $ZnCl_4^{2-}$ комплексіндегі мырышты элюирлеу үшін өте сұйытылған 0,02 М HCl ерітіндісі қолданылады.

Ионалмасу хроматография әдісі сұйытылған ерітінділерді концентрлеуге де тиімді қолданылады. Мысалы, көп көлемді табиғи сулардағы металл иондарын концентрлеу үшін суды катиониттің бойынан өткізеді. Содан кейін жұтылған иондарды қышқылдың аз көлемдегі мөлшерінен элюирлейді, нәтижесінде әлдеқайда концентрленген ерітінді алынады. Бұл әдіс өте таза су алуға, құрамында карбонат-иондары жоқ сілтінің ерітіндісін алуға және т.б. жағдайларда қолданылады.

Бақылау сұрақтары

1. Ионалмасу хроматография әдісінің негізі қандай?
2. Қандай заттарды иониттер ретінде пайдалануға болады?
3. Ионалмасу әдісін пайдаланып мөлшері белгілі алюминий хлориді ерітіндісіндегі бос тұз қышқылын анықтау жолын көрсетіңіз.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А., Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Оқу құралы. 2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник. Т.1,2. М.: Бинوم, 2009, 623 с.
МООК. Минажева Г.С. Аналитикалық химия.