

Лабораторная работа № 2 «Хроматографические методы анализа»

А. Осадочная бумажная хроматография (вариант1)

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

Цель работы: Ознакомиться эмпирически с осадочной бумажной хроматографией на примере разделения смеси ионов и их идентификации

Реактивы:

1. Нитрат серебра, $AgNO_3$, 0,25 М
2. Нитрат ртути (II), $Hg(NO_3)_2$, 0,25 М
3. Нитрат свинца (II), $Pb(NO_3)_2$, 0,25 М
4. Иодид калия, KI, 5 %-ный р-р
5. Гидроксид натрия, NaOH, 0,05 М

Посуда и принадлежности

1. Фильтровальная бумага, $\varnothing = 45$ мм, «синяя лента»
2. Мерная пипетка, 1 мм, 3 шт.
3. Чашка Петри, $\varnothing = 70$ мм, 35 мм
4. Пинцет
5. Пипетка или стеклянная трубочка

Введение: Осадочная бумажная хроматография

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

Ход работы:

Готовится фильтр для бумажной осадочной хроматографии и анализируемая смесь ионов (первая смесь - Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+}). 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.

1. Подготовка фильтровальной бумаги

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

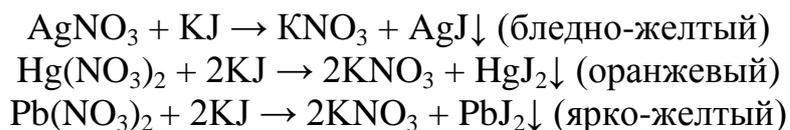
2. Подготовка анализируемой смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

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

йодидом 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 выпитывания 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.

Место для первичной хроматограммы Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

Первичная хроматограмма смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

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

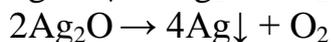
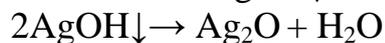
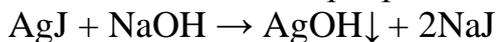
Анализируя первичную хроматограмму, легко определить катионы Hg^{2+} (оранжевая зона в центре) и Pb^{2+} (ярко-желтая зона по периферии). Бледно-желтая же окраска AgJ , принадлежащая иону Ag^+ , обладающего самой лучшей адсорбцией среди данных трех ионов, либо видна плохо (вследствие маскировки её окраски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

Место для проявленной хроматограммы Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

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:



Вторичная (проявленная) хроматограмма смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

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

Осадочная бумажная хроматограмма может быть использована для проверки правильности результатов качественного анализа смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} .

Б. Лабораторная работа «Осадочная бумажная хроматография» (вариант 2)

• Хроматографирование смеси Pb^{2+} и Fe^{3+}

Цель работы: Ознакомиться эмпирически с осадочной бумажной хроматографией на примере разделения смеси ионов и их идентификации

Введение: Осадочная бумажная хроматография

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

Суть работы: Готовится фильтр для бумажной осадочной хроматографии и анализируемая смесь ионов (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.

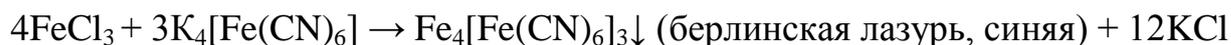
В химических стаканах на 50 мл приготовить по 10 г 10%-ных растворов KJ, Pb(NO₃)₂ и FeCl₃. Навески растворенных веществ взвешивать на технико-химических весах в чашках Петри, воду отбирать мерной пробиркой на 20 мл или взвешивать в химическом стакане. Расчеты масс растворенных веществ и воды:

- $m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{\omega \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{100 \cdot M_{\text{FeCl}_3}} = \frac{10 \cdot 10 \cdot 270,30}{100 \cdot 162,21} = 1,67 \text{ г}$
- $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 10 - 1,67 = 8,33 \text{ г}$
- $m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = \frac{\omega \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{10 \cdot 10}{100} = 1 \text{ г}$ $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = 10 - 1 = 9 \text{ г}$
- $m_{\text{KJ}} = \frac{\omega \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{10 \cdot 10}{100} = 1 \text{ г}$ $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{KJ}} = 10 - 1 = 9 \text{ г}$

В чашке Петри смешать по 1 мл растворов Pb(NO₃)₂ и FeCl₃. Тщательно перемешав смесь, пипеткой нанести одну каплю в центр фильтра. Когда капля впитается, нанести в центр пятна каплю раствора KJ. Буроватая окраска возникает из-за образования J₂, желтая – PbJ₂:



На зону буроватой окраски нанести каплю раствора K₄[Fe(CN)₆], наблюдать образование синей окраски берлинской лазури:



Какие ионы, Pb²⁺ и Fe³⁺, лучше адсорбируются на бумаге?

Заполнить таблицу:

Таблица

Место для хроматограммы
Pb²⁺ и Fe³⁺

Адсорбция	Цвет зоны	Ион
1. Лучшая		
2. Худшая		

Сделайте выводы по лабораторной работе.

В. Хроматографическое разделение ионов железа (III) и меди (II) на бумаге

Цель работы: разделить и идентифицировать ионы железа и меди методом круговой бумажной хроматографии.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор соли Fe³⁺, 1 мг/мл
2. Стандартный раствор соли Cu²⁺, 1 мг/мл
3. Раствор K₄[Fe(CN)₆], 10% -ный
4. Подвижная фаза – смесь этанола с 5М HCl (9:1) по объему
5. Обеззоленая фильтровальная бумага «синяя лента»
6. Капилляры стеклянные
7. Хроматографическая камера

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом фильтровальная бумага.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (см. рис.1).

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см;
 L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

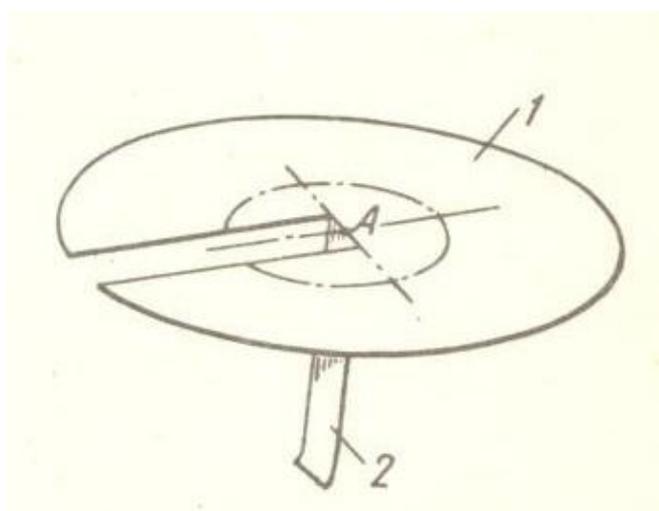


Рис.1. Круговая хроматограмма

1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора

Величина R_f каждого катиона не зависит от концентрации определяемого

катиона, температуры, присутствия других катионов и природы аниона, с которым связан изучаемый катион, но зависит от состава и свойств используемой ПФ, а также сорта хроматографической бумаги. У катионов железа (III) и меди (II) значения R_f значительно отличаются по величине. Поэтому удается их четкое разделение на бумаге.

Выполнение работы

1. На круглом обеззоленном фильтре «синяя лента» диаметром 12,5 см простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.2).

2. На центр фильтра с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят простым карандашом, т.е. фиксируют его положение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. Кислоту добавляют к органическому растворителю, чтобы предотвратить адсорбцию ионов бумагой. На кристаллизатор сверху помещают фильтр, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет заданное расстояние, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} фильтр опрыскивают раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ из стеклянного пульверизатора (*металлический непригоден!*). В результате на хроматограмме проявляется синяя зона $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и коричневая зона $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

5. Рассчитывают для обоих катионов значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения катионов.