

Прямая и обратная задачи моделирования градиентной ионной хроматографии

А.М.Долгоносков, А.Г.Прудковский, Н.К.Колотилина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, 117975 Москва, ул.Косыгина,19, e-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию

Выведены основные соотношения для кинетических и равновесных характеристик градиентной ионной хроматографии. Создана новая модификация компьютерной программы IonChrom, которая позволяет решать прямые и обратные задачи моделирования ионной хроматографии для различных систем, как с изократическим, так и с градиентным режимами элюирования. Применение метода исследовательской обратной задачи для обработки данных, приведенных в каталоге фирмы Dionex, позволило классифицировать сорбенты Dionex по селективности.

В работах [1,2] рассмотрены принципы и возможности подхода к моделированию ионной хроматографии (ИХ), базирующегося на достижениях теории динамики сорбции, адаптированной к особенностям ионной хроматографии. В результате компьютерного моделирования с применением современного алгоритмического языка DELPHI была разработана программа **IonChrom**[©] [3]. С ее помощью были рассмотрены прямая, оптимизационная и обратная задачи многоколоночной ИХ с изократическим элюированием [4]. Современные технические средства позволяют с достаточной воспроизводимостью характеристик удерживания осуществлять градиентное элюирование, являющееся удобным способом анализа смесей, сильно различающихся по удерживанию компонентов [1]. В работах по моделированию градиентной ИХ [5] разрабатываются простые модели удерживания, позволяющие рассчитывать только однокомпонентные элюенты. Кроме того, в них совсем не рассматриваются вопросы кинетического описания. Следовательно, исключается из рассмотрения достигаемая степень разделения компонентов пробы, что сильно обесценивает моделирование при разработке методик и при анализе (соответственно при решении прямой и обратной задач).

В настоящей работе приводятся основные соотношения для равновесных и кинетических характеристик градиентной ИХ, даны примеры решения прямой и обратной задач для систем ионных хроматографов фирмы Dionex, использующих как изократическое, так и градиентное элюирование.

Теоретическая часть

В градиентном режиме хроматографии состав элюента зависит от времени, причем обычно ограничиваются режимами с монотонно нарастающей элюирующей силой. Описание ИХ с градиентной граничной задачей вследствие условия электронейтральности элюента характеризуется жестким влиянием фронта коионов (например, катионов в анионной хроматографии) на движение суммарного фронта противоионов. В разработанной ниже модели это условие учитывалось упрощенно – в задании скорости распространения состава элюента, равной скорости элюента, т.е. в пренебрежении эксклюзионными и электрокинетическими эффектами. Погрешность имеет порядок ширины пика неудерживаемого компонента, т.е. крайне мала.

Алгоритм решения прямой задачи включает в себя расчет динамической карты хроматографической системы (ДКХС), на которой каждый компонент разделяемой смеси представлен полосой. Средняя линия полосы определяется равновесными свойствами компонента в данной системе, а ширина полосы – кинетическими характеристиками компонента и требуемой степенью его разделения с соседями [1]. Динамическая карта – это диаграмма, построенная в логарифмических координатах: коэффициент селективности компонента пробы по отношению к опорному иону (y) как функция от силы элюента (x) – интегральной характеристики многокомпонентного элюента, зависящей от концентраций, зарядов, констант обмена и диссоциации компонентов элюента. Таким образом, перемещение снизу-вверх по диаграмме соответствует переходу от менее удерживаемых компонентов пробы к более удерживаемым компонентам.

По поведению в ионообменном процессе различают простые и полиморфные компоненты. Простые компоненты – это ионы, не диссоциирующие в условиях хроматографического разделения. Полиморфные компоненты – это вещества, образующие в условиях хроматографического разделения различно протонированные ионные формы. В логарифмических координатах, в которых строится диаграмма, средние линии полос для простых ионов представляют собой прямую, наклон которой связан с зарядом иона. На форму полос полиморфных компонентов влияет распределение ионных форм, зависящее от рН элюента, поэтому рН элюента является еще одной, помимо силы элюента, независимой переменной. Для удобства вместо построения трехмерного графика в методе ДКХС выбирается секущая поверхность с образующими, параллельными вертикальной оси y , а линия пересечения с горизонтальной плоскостью (pH, x) отвечает хронологическим последовательностям для концентраций компонентов элюента при

заданном градиентном режиме (рис.1). В случае изократического режима берется плоскость, параллельная плоскости (x, y) и пересекающая ось рН в точке, соответствующей элюенту.

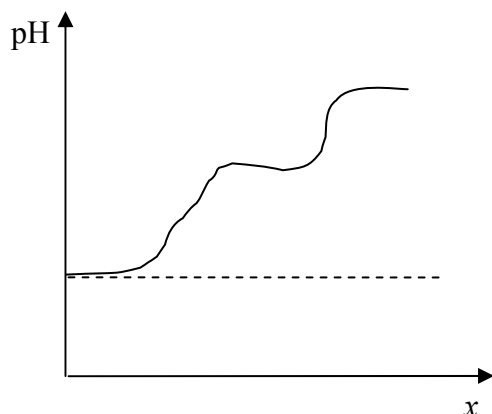


Рис.1. Линия пересечения секущей поверхности с плоскостью (pH, x) в общем случае (сплошная) и в случае изократического режима (пунктир)

Условию достижения требуемых степеней разделения соответствует непересечение полос компонентов пробы. Это условие в изократическом режиме может выполняться для нескольких («разрешенных») интервалов на оси абсцисс. Так как «разрешенные» интервалы разделены областями пересечения полос, в которых порядок компонентов меняется, то различным «разрешенным» интервалам соответствует различный порядок элюирования компонентов смеси. Более сильным элюентам, т.е. более правым точкам на оси абсцисс, отвечают меньшие времена удерживания и меньшая продолжительность анализа в целом. Если оптимальное разделение определить как достижение минимума продолжительности разделения при заданных критериях разделения, то оптимальным элюентам в изократической хроматографии соответствуют крайние правые точки разрешенных интервалов. На рис. 2 приведен пример динамической карты для хроматографической системы из каталога Dionex [6], которая будет рассмотрена ниже.

При изображении на ДКХС градиентного режима элюирования $x = const$ заменяется траекторией $x = \lg \varphi(t)$, а отображение условий градиентного элюирования на плоскость (pH, x) отвечает функции $pH(x)$. Соответственно усложняется задача оптимизации разделения смеси: вместо поиска пар значений pH_o, x_o , удовлетворяющих оптимуму, необходимо определить пары функций $pH_o(t), x_o(t)$. С другой стороны,

появляется степень свободы в выборе режима: траекторию можно провести через произвольные точки локальных «разрешенных» интервалов. Очевидно, что осуществление такого алгоритма при описании сложной системы должно опираться на строгую количественную теорию.

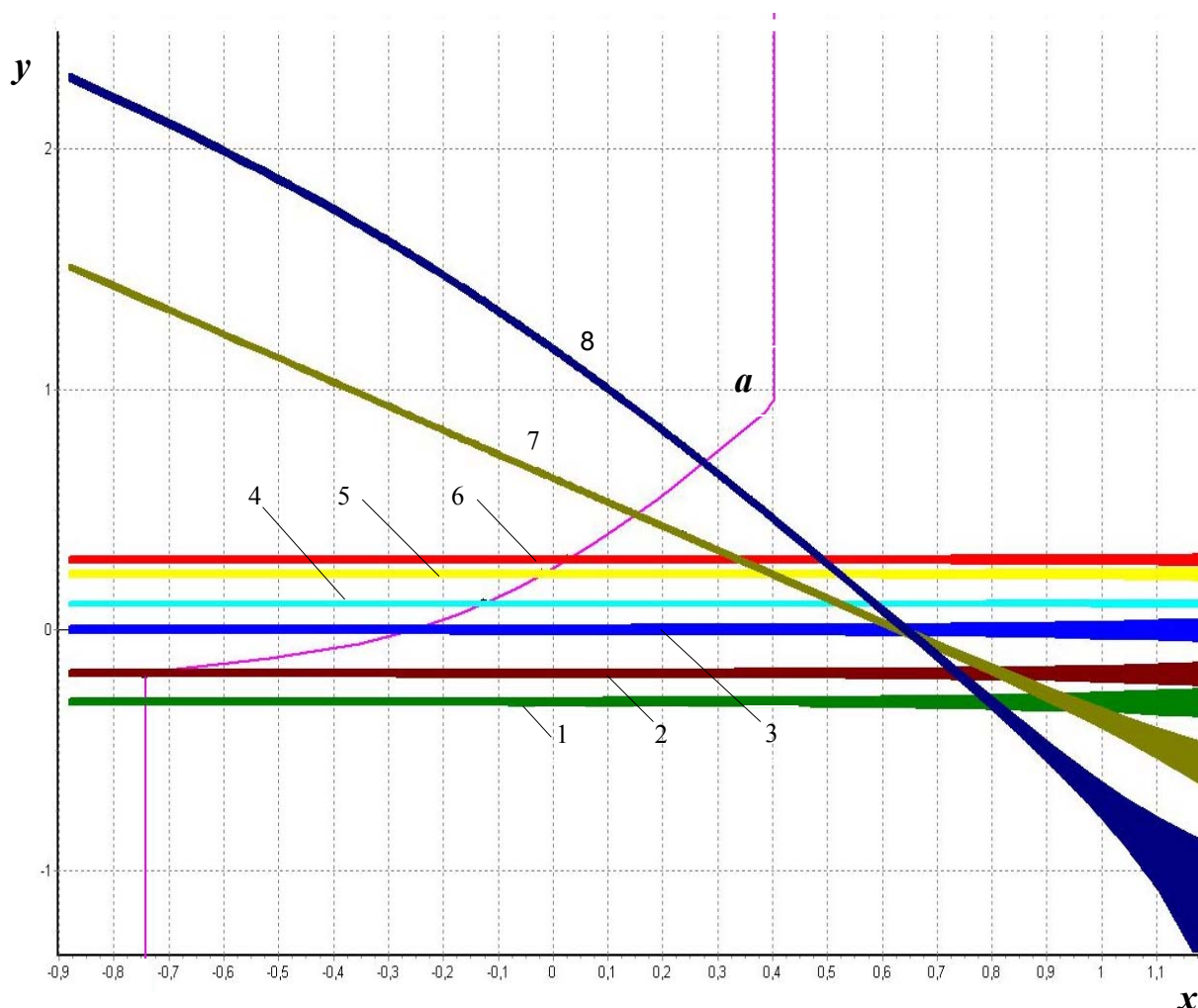


Рис.2. Динамическая карта для хроматографической системы Dionex в опыте 2 (табл.1).

Полосы соответствуют следующим компонентам: 1 - F^- , 2 - $HCOO^-$, 3 - Cl^- , 4 - NO_2^- , 5 - Br^- , 6 - NO_3^- , 7 - SO_4^{2-} , 8 - PO_4^{3-} . Линия (*a*) является траекторией для градиентного режима.

Равновесная характеристика системы сорбент-элюент-проба. Одной из особенностей метода ионной хроматографии является использование многокомпонентных элюентов. В качестве объектов определения часто встречаются анионы слабых многоосновных кислот. Эти факторы сильно усложняют расчет ионообменного равновесия. Для *n*-компонентного элюента следовало бы ожидать необходимость рассмотрения конфигурационного пространства с *n* независимыми переменными. Однако

изотермы и балансовые соотношения позволяют свести число независимых переменных в системе сорбент-элюент-проба к двум: некоторой обобщенной переменной, называемой силой элюента, и рН.

Выражение для элюирующей способности произвольного элюента - раствора, содержащего n_1 однозарядных компонентов, обозначаемых индексом j_1 , и n_2 двухзарядных компонентов (j_2) было найдено в результате решения системы уравнений изотерм ионного обмена в форме Никольского (при условии малости концентраций ионов разделяемой смеси, что соответствует линейным участкам изотерм ионного обмена) и условия баланса емкости [1]:

$$\varphi = \xi_1 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\xi_2}{\xi_1^2}} \right) \quad (1)$$

где $\xi_1 = (2a_0)^{-1} \sum_{j=j_1} K_{jg} c_j$; $\xi_2 = 2a_0^{-1} \sum_{j=j_2} K_{jg}^2 c_j$; a_0 - полная обменная емкость ионообменника; c_j — концентрация (точнее, активность) иона j в жидкой фазе; K_{ij} — константы ионного обмена; индексом "g" обозначен произвольный однозарядный ион (не обязательно из числа разделяемых ионов или из ионов элюента), выбранный в качестве иона сравнения (или опорного иона). Как видно из уравнения, в выражение для φ концентрации (активности) компонентов элюента входят лишь в виде линейных комбинаций: ξ_1 - однозарядных и ξ_2 - двухзарядных компонентов.

Уравнение изотермы для иона i пробы имеет вид:

$$\Gamma_i^{1/z_i} = \frac{K_{ig}}{\varphi}, \quad (2)$$

где z_i — заряд иона; Γ_i - коэффициент распределения.

Физический смысл параметра φ можно понять при рассмотрении уравнения (2). Согласно выражению (1), φ — функция только параметров элюента. На характеристику удерживания элюируемых компонентов (Γ_i) оказывает влияние только этот параметр, причем удерживание снижается при увеличении φ . Следовательно, параметр φ характеризует силу элюента, или элюирующую способность смеси ионов.

Поведение ионных форм, образовавшихся в результате диссоциации полиморфных веществ, подчиняется уравнениям ионного обмена, диссоциации и баланса форм в жидкой и твердой фазах. Для новых переменных, которые выбраны в качестве координат ДКХС,

$$x = \lg \varphi; \quad y = \lg(\Gamma_i / \Gamma_g) \quad (3)$$

в общем случае имеет место связь

$$y = A_{ig} - (z_i - z_g)x + \lg \Phi_i(x, pH), \quad (4)$$

где m форм полиморфного компонента перенумерованы индексом l в направлении от форм с меньшим зарядом к большему; $z_i = m$, заряд компонента берется равным индексу m предельной ионной формы;

$$\Phi(x, pH) = \sum_{l=1}^m B_l(pH) \cdot 10^{A_{lm} - (l-m)x} \quad (5)$$

- функция полиморфности; K_l^d — константа протолитической диссоциации по l -й ступени;

$$B_l = C_l / \sum_{l=0}^m C_l = 10^{\sum_{k=0}^m pK_k^d - (m-l)pH} / \sum_{l=0}^m 10^{\sum_{k=0}^m pK_k^d - (m-k)pH}, \quad (6)$$

$$A_{lm} = l \lg K_{lg} - m \lg K_{mg}, \quad (7)$$

в частности: $A_{ig} = z_i \lg K_{ig} \equiv [m \lg K_{mg}]_i$.

Компоненты, формы которых подчиняются неравенству

$$pH - pK_m^d > 1, \quad (8)$$

можно назвать простыми: их функция полиморфности близка к единице, и зависимость (4) становится линейной

$$y = A_{ig} - (z_i - z_g)x. \quad (9)$$

Отметим, что для расчета хроматографического удерживания полиморфных веществ достаточно задать константы ионного обмена, константы диссоциации, рН и силу элюента, которая, в свою очередь, определяется по формуле (1) через концентрации (активности), константы обмена и константы диссоциации компонентов элюента.

Построение полосы компонента. Условием требуемого (с критерием не менее R_0) разделения компонентов смеси i и j служит неравенство¹

$$R_{ij} \equiv \frac{|t_i - t_j|}{\tau_i + \tau_j} \geq R_0, \quad (10)$$

где t_i — время удерживания, т. е. время, соответствующее максимуму концентрации рассматриваемого компонента на выходной кривой; τ_i — ширина пика на уровне половины высоты пика компонента.

Выберем на хроматографической кривой (рис.3) точки, абсциссы которых (⊙)

¹ Имеются определения критерия разделения (разрешения) отличающиеся от R_{ij} на постоянный коэффициент, близкий к 1.

определяются уравнением

$$\Theta_i^\pm = t_i \pm R_0 \tau_i \quad (11)$$

Из выражения (11) легко получить, что

$$R_0 = \frac{\Theta_i^+ - t_i}{\tau_i} = \frac{t_{i+1} - \Theta_{i+1}^-}{\tau_{i+1}} = \frac{t_{i+1} - \Theta_{i+1}^- + \Theta_i^+ - t_i}{\tau_i + \tau_{i+1}} = R_{i,i+1} + \frac{\Theta_i^+ - \Theta_{i+1}^-}{\tau_i + \tau_{i+1}},$$

откуда

$$R_{i,i+1} = R_0 + \frac{\Theta_{i+1}^- - \Theta_i^+}{\tau_i + \tau_{i+1}} \quad (12)$$

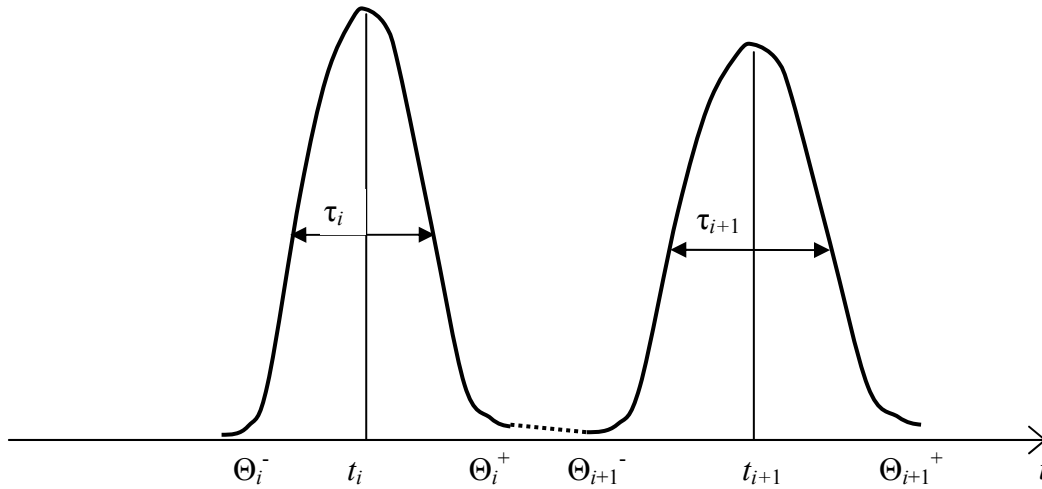


Рис.3. Фрагмент хроматограммы, содержащий два соседних пика (к выводу уравнения (23))

При выполнении неравенства: $\Theta_{i+1}^- \geq \Theta_i^+$ достигается разделение соседних пиков: $R_{i,i+1} \geq R_0$ (этот случай показан на рис.3). В противном случае требуемого разделения нет ($R_{i,i+1} < R_0$ для $\Theta_{i+1}^- < \Theta_i^+$). Таким образом, точки на хроматограмме, имеющие абсциссы Θ_i^\pm , ограничивают пик i -го компонента слева и справа ровно настолько, чтобы при отсутствии пересечения интервалов (Θ_i^-, Θ_i^+) и $(\Theta_{i+1}^-, \Theta_{i+1}^+)$ для соседних пиков выполнялось разделение "не хуже R_0 ".

Найдем на ДКХС точки y_i^\pm , соответствующие временам Θ_i^\pm , -

$$y_i^\pm = y_i + \lg(1 \pm \delta_i), \quad (13)$$

где $\delta_i = R_0 \tau_i / (t_i - t_0)$. В соответствии с формулой для эффективности разделяющей системы по данному компоненту

$$N_i = 8 \ln 2 \cdot \left(\frac{t_i - t_0}{\tau_i} \right)^2 \quad (14)$$

для полуширины полосы получим

$$\delta_i = 2.355 R_0 / \sqrt{N_i}. \quad (15)$$

Таким образом, согласно выражениям (13) и (15) каждому компоненту смеси на ДКХС соответствует область, ограниченная кривыми $y_i^\pm(x)$ и содержащая внутри кривую $y_i(x)$, - полоса i -го компонента. Верхней границе полосы соответствует знак плюс, а нижней — знак минус. Легко показать, что внутри области пересечения двух полос разделение соответствующих компонентов неудовлетворительно: $|R_{ii'}| < R_0$. Разделению компонентов с критерием не хуже, чем R_0 , на ДКХС соответствуют области разрешения, то есть такие интервалы на оси абсцисс, для которых полосы разделяемых компонентов не пересекаются.

Характеристики процесса хроматографического разделения: эффективность N_i , ширина τ_i и высота пика U_i (концентрация в максимуме пика) - могут быть выражены через кинетическое сечение компонента σ_i по формулам:

$$N_i = \frac{2 \left(\sum_m \Omega_m \Gamma_{im} \right)^2}{w^2 \sigma_i}; \quad \tau_i = 2 \sqrt{\sigma_i \ln 2}; \quad U_i = \frac{M_i}{w \sqrt{\pi \sigma_i}} \quad (16)$$

где Ω_m — объем m -й колонки, w - объемная скорость элюента, M_i - масса компонента пробы. Кинетическое сечение компонента является аддитивной характеристикой процесса ионной хроматографии:

$$\sigma_i = \sigma_{ai} + \sigma_{bi} + \sigma_{li} + \sigma_0 \quad (17)$$

где $\sigma_{ai} = \frac{4\Gamma_i \theta_{ai}}{(\varepsilon + \Gamma_i)} \cdot t$ — сечение внешней диффузии, $\sigma_{bi} = \frac{4\Gamma_i \theta_{bi}}{(\varepsilon + \Gamma_i)} \cdot t$ — сечение внутренней

диффузии, $\sigma_{li} = \frac{4D_{li}}{V_i^2(\varepsilon + \Gamma_i)} \cdot t$ - сечение продольной дисперсии; D_{li} - коэффициент

продольной дисперсии компонента; $V_i = \frac{v}{\varepsilon + \Gamma_i}$ - скорость движения фронта компонента,

v - условная скорость подвижной фазы (элюента), полученная путем деления объемной скорости элюента на полное сечение колонки. Среднее время присутствия i -го компонента

в зерне сорбента, $\theta_i = \theta_{ai} + \theta_{bi}$, есть сумма вкладов внешней диффузии компонента (θ_{ai}) и внутренней диффузии компонента (θ_{bi}): $\theta_{ai} = \Gamma_i / \beta_i$; $\theta_{bi} = R^2 / 15D_i$, где β_i — внешнедиффузионный коэффициент, R — средняя глубина, на которую компонент проникает внутрь гранулы сорбента (зависит от внутренней структуры гранулы), D_i — коэффициент внутренней диффузии компонента.

Из линейности формулы (17) относительно σ_0 следует аддитивность сечения для последовательности сорбционных колонок. Для системы, состоящей из разделяющей (индекс 1) и подавительной (индекс 2) колонок,

$$\sigma_i = \sigma_{i1} + \sigma_{i2}, \quad (18)$$

где
$$\sigma_{im} = \frac{4L_m \varepsilon_m}{v_m} \left[\Gamma_{im} \left(\frac{\Gamma_{im}}{\beta_{im}} + \frac{R_m^2}{15D_{im}} \right) + \frac{D_{l;im}}{v_m^2} (\varepsilon_m + \Gamma_{im})^2 \right]; \quad m = 1, 2.$$

Неоднородность фракционного состава слоистых сорбентов, используемых в разделяющих колонках, а также неоднородность укладки сорбента в колонке вызывают случайные вариации суммы $\Gamma_i + \varepsilon$, при этом среднеквадратичная величина $\Delta = \frac{\delta(\Gamma_i + \varepsilon)}{\Gamma_i + \varepsilon}$ не зависит от природы компонента и может быть определена через относительную вариацию размеров зерен сорбента d . Кинетическое сечение с учетом указанного эффекта равно:

$$\sigma_i = \sum_{m=1}^2 \frac{4L_m \varepsilon_m}{v_m} \left[\Gamma_{im} \left(\frac{\Gamma_{im}}{\beta_{im}} + \frac{R_m^2}{15D_{im}} \right) + \left(\frac{D_{l;im}}{v_m^2} + \frac{d_m \Delta_m^2}{4\varepsilon_m v_m \ln 2} \right) (\varepsilon_m + \Gamma_{im})^2 \right] \quad (19)$$

Отдельной задачей является определение кинетических коэффициентов, используемых в (19). Этот вопрос достаточно детально рассмотрен в [1].

Путем подстановки (19) в (16) можно определить характеристики, связанные с эффективностью: ширину и высоту пика, а согласно (13) и (15) – ширину полосы иона на ДКХС.

Особенности описания градиентного режима. Переменность состава элюента приводит к интегральной форме уравнений, задающих линии на динамической карте. Известны временные зависимости концентраций компонентов элюента, которые удобно представить в векторной форме:

$$\mathbf{C}(t) \rightarrow \varphi(t) \quad (20)$$

Стрелка обозначает действие функциональной связи (1). Применим следующие обозначения: $A = K^z \varepsilon^{-1}$; $u = \varepsilon l v^{-1}$; K, z - соответственно константа обмена иона на

опорный ион и заряд рассматриваемого иона, l - координата фронта иона в колонке, ε - порозность слоя сорбента (доля свободного пространства) в колонке.

Из выведенных выше соотношений получаем коэффициент распределения $\Gamma = \varepsilon A \varphi^{-z}$, который подставляем в выражение для скорости фронта рассматриваемого иона $\frac{dl}{dt} = \frac{v}{\varepsilon + \Gamma}$. Представив последнюю связь в интегральном виде, получаем уравнение Вольтерра:

$$u(t, A) = \int_0^t \frac{d\tau}{1 + A \varphi^{-z} [\tau - u(\tau, A)]}, \quad (21)$$

которое для граничного условия $u(t, A) = \varepsilon L / v$ дает решение в виде функции $A_z(t)$ (в квадратных скобках дан аргумент функции (20)).

Параметрическая зависимость для переменных $y(t) = \lg[\varepsilon A_z(t)] - (z - 1)x(t)$, $x(t) = \lg \varphi(t - \varepsilon L / v)$ переходит в уравнения траекторий на ДКХС $y = f_z(x)$, соответствующих условиям градиентного режима. Вид функциональной связи зависит от заряда компонента пробы, для которого решается задача. Точки пересечения полученных траекторий с границами соответствующих полос на ДКХС преобразуются в точки на временной оси хроматограммы - границы пиков компонентов в градиентной хроматографии. Максимум пика соответствует точке пересечения траектории со средней линией полосы компонента.

Процедура расчета

Характеристика математического образа ионного хроматографа. На базе теории, в общих чертах описанной выше, создана новая модификация программы IonChrom, позволяющая моделировать не только изократическую, но и градиентную ИХ.

Исходные данные для прямой задачи.

- Элюент 1 (состав раствора, концентрации компонентов, рН)
- Элюент 2 (состав раствора, концентрации компонентов, рН)
- Смеситель (функция смешения: зависимость доли второго раствора в смешанном элюенте от времени)
- Насос (предельное рабочее давление, расход элюента)
- Дозатор (ионный состав, концентрации компонентов пробы, дозируемый объем)

- Разделяющая колонка (размеры, порозность) и сорбент (зернение, ширина фракции, емкость, характеристика структуры: тип слоистой структуры, толщина оболочки)
- Подаватель (размеры, порозность, зернение сорбента, емкость сорбента, ионная форма, или аналогичные параметры мембранного подавателя)
- Кондуктометр и соединительные трубки (фактор чувствительности детектора, размеры трубок)
- Константы таблицы ионов (заряд, константа ионного обмена, константа диссоциации, предельная эквивалентная электропроводность)

Результатами решения прямой задачи являются динамическая карта хроматографической системы и теоретическая хроматограмма для выбранной в соответствии с параметрами элюента траектории. Задавая различные значения исходных данных, можно теоретически изучать поведение сложной системы, осуществляющей ионную хроматографию с кондуктометрическим детектированием и с химическим подавлением электропроводности элюента. Все исходные данные имеют четкий физический смысл; параметры ионов и сорбентов имеют фундаментальный характер и не зависят от параметров режима. Многие из них приводятся в справочниках как физико-химические константы. Параметры режима абсолютно аналогичны характеристикам реальной экспериментальной системы и без труда могут быть заданы исследователем. В их число входит чисто технический параметр, прямо не влияющий на процесс разделения и определения, – предельное рабочее давление, создаваемое насосом; однако его задание необходимо для ограничения выбора слишком длинных колонок и сорбентов очень тонкого зернения.

Решение прямой задачи моделирования наиболее ценно для прогноза поведения системы с известными параметрами. Глубина такого прогноза зависит от фундаментальности и точности теоретической модели. С использованием программы, решающей прямую задачу, можно осуществлять также выбор условий оптимального разделения заданных смесей. Более строгие условия предъявляет к моделированию метод обратной задачи: если при решении прямой задачи, хотя и нежелательно, но в принципе допустимо применение нефизических (подгоночных) параметров, то в методе обратной задачи такие величины являются причиной ложных выводов. Поэтому их использование в модели при решении обратных задач недопустимо. В этой связи подчеркнем, что в программе **IonChrom** нефизические параметры отсутствуют.

При наличии экспериментальной информации о поведении известных веществ с помощью метода адекватного моделирования можно найти неизвестные параметры экспериментальной системы. Такая обратная задача моделирования называется исследовательской. Она является первым шагом при решении аналитической обратной задачи, заключающейся в идентификации и количественного определения компонентов анализируемой смеси.

Постановка задачи. Решение исследовательской обратной задачи (ИОЗ) проиллюстрируем на примере количественной классификации разделяющих сорбентов фирмы Dionex.

Прежде всего отметим, что сорбенты относятся к классу поверхностно-привитых ионитов. По данным сайта www.dionex.com, где приводятся методики фирмы Dionex для анализа растворов методом ионной хроматографии, имеется почти вся необходимая для расчетов информация: данные по хроматографической системе и соответствующие экспериментальные хроматограммы. Однако приводимая информация не полна: отсутствуют некоторые данные о подавительной системе, константы, характеризующие протолитические, электрокинетические свойства ионов, а также константы обмена – количественная характеристика химической природы сорбентов. Многие из этих данных известны и затабулированы, а остальные были найдены в настоящей работе методом обратной задачи.

В рамках ИОЗ требуется определить:

- (а) сумму «пустых» объемов разделяющей колонки, подавителя, соединительных трубок и кондуктометрической ячейки;
- (б) некоторые характеристики сорбентов разделяющих колонок, в том числе, селективность к ионам, содержащимся в элюенте и пробе;
- (в) состояние отдельных элементов хроматографической системы, например, ионной формы подавителя, ионного состава элюата, покидающего подаватель.

После того, как путем анализа информации, содержащейся в хроматографической кривой, указанные параметры для конкретной экспериментальной системы были найдены, решалась прямая задача расчета теоретической хроматограммы для данной системы, но при других параметрах элюирования и для колонки других размеров (при сохранении того же сорбента). Сравнение теоретической кривой с экспериментальной хроматограммой для одних и тех же условий позволяет сделать вывод об адекватности модели и созданной на ее основе компьютерной программе.

Результаты и их обсуждение

При проведении классификации сорбентов DIONEX по селективности с помощью программы IonChrom были использованы данные, приведенные в каталоге фирмы Dionex [6]. Использованные данные относились как к изократическим, так и к градиентным режимам, поэтому сначала покажем, что программа способна описывать оба типа режимов. В табл. 1 приведены сведения об экспериментах. Исходные данные для расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов, результаты которых представлены на рис.4 (опыт 1) и рис.5 (опыт 2) [6]

Параметр	Опыт 1	Опыт 2
Элюент 1	8.0 мМ Na ₂ CO ₃ , 1.0 мМ NaHCO ₃	5.0 мМ КОН
Элюент 2	-	80 мМ КОН
Функция смешения элюента (доля второго раствора от времени)	-	0...12 мин — 0 12...30 мин — 0...1
Насос: предельное рабочее давление, МПа расход элюента, мл/мин	30 0.5	30 1.2
Дозатор: дозуемый объем, мл концентрации компонентов пробы, мМ	0.01 F ⁻ - 5, HCOO ⁻ - 10, Cl ⁻ - 10, NO ₂ ⁻ - 15, Br ⁻ - 25, NO ₃ ⁻ - 25, PO ₄ ³⁻ - 40, PO ₃ F ²⁻ - 50, SO ₄ ²⁻ - 30	0.01 F ⁻ - 5, CH ₂ (OH)COO ⁻ - 10, CH ₃ COO ⁻ - 20, HCOO ⁻ 15, ClO ₃ ⁻ - 10, Cl ⁻ - 10, NO ₂ ⁻ - 20, BrO ₃ ⁻ - 15, Br ⁻ - 25, NO ₃ ⁻ - 25, ClO ₄ ⁻ - 25, SO ₄ ²⁻ - 30, C ₂ O ₄ ²⁻ - 30, PO ₄ ³⁻ - 40
Разделяющая колонка: размеры, мм	IonPac AG-14a, AS-14a 3x30, 3x150	IonPac AG-14a, AS-14a 4x50, 4x250
Сорбент: зернение, мкм емкость, мэкв/мл тип структуры толщина оболочки, мкм	AS-14a 5 0.038 поверхностно- привитой ионит 0.14	AS-14a 7 0.038 поверхностно-привитой ионит 0.14
Подавитель	ASRS-ULTRA2-mm	ASRS-ULTRA4-mm

Таблица 2. Исходные параметры для расчета прямой задачи моделирования ИХ с использованием программы IonChrom

Параметр	Опыт 1	Опыт 2
Элюент 1	8.0 мМ Na ₂ CO ₃ 1.0 мМ NaHCO ₃	5.0 мМ КОН
Элюент 2	-	80.0 мМ КОН
Функция смешения элюента (доля второго раствора от времени)	-	0...12 мин — 0 12...30 мин — 0...1
Насос:		
предельное рабочее давление, МПа	30	30
расход, мл/мин	0.5	1.2
Дозатор:		
дозированный объем, мл	0.01	0.01
концентрации компонентов пробы, мМ F ⁻ , HCOO ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	0.26, 0.22, 0.28, 0.33, 0.31, 0.40, 0.42, 0.31	0.26, 0.33, 0.28, 0.33, 0.31, 0.40, 0.42, 0.31
Разделяющая колонка:		
размеры, см	0.3x18,	0.4x30,
порозность	0.33	0.33
Сорбент:		
зернение, мкм	5	7
ширина фракции	0.1	0.1
емкость, мэкв/мл	0.038	0.038
тип слоистой структуры	поверхностно- привитой ионит	поверхностно- привитой ионит
толщина оболочки, мкм	0.14	0.14
Подавитель:		
размеры, см	0.04x100	0.04x100
порозность	1	1
ионная форма	Na+H	H
Соединения:		
размеры трубок, см	0.03x30	0.03x30
Кондуктометр:		
чувствительность детектора	0.35	0.35

Экспериментальная и расчетные хроматограммы для изократического режима с применением карбонатного элюента представлены на рис.4.

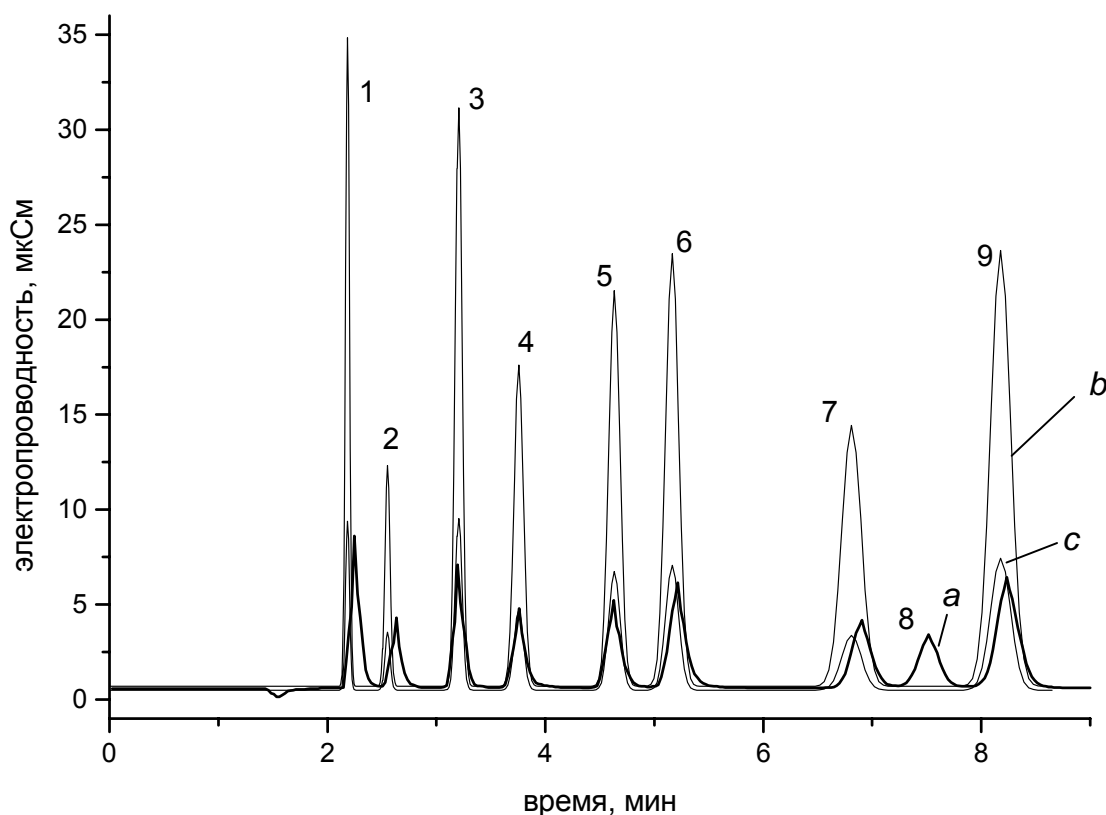


Рис.4. Сравнение расчетных и экспериментальной хроматограмм для случая изократического элюирования (условия эксперимента приведены в табл.1)

a - экспериментальная хроматограмма, *b* - расчетная хроматограмма при полностью протонированном элюате на выходе из подавителя, *c* - расчетная хроматограмма при не полностью протонированном элюате

Пики на хроматограммах: 1 - F^- , 2 - $HCOO^-$, 3 - Cl^- , 4 - NO_2^- , 5 - Br^- , 6 - NO_3^- , 7 - PO_4^{3-} , 8 - PO_3F^{2-} , 9 - SO_4^{2-}

В этом примере были согласованы все константы ионов и определены неизвестные параметры хроматографической системы. На рис.5 показано сопоставление хроматограмм для градиентного режима со щелочным элюентом и тем же самым разделяющим сорбентом, помещенным в колонку с другими размерами. Видно, что результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (в пределах 2-5% по времени удерживания и 10% по высоте пиков), что свидетельствует о достаточной адекватности модели.

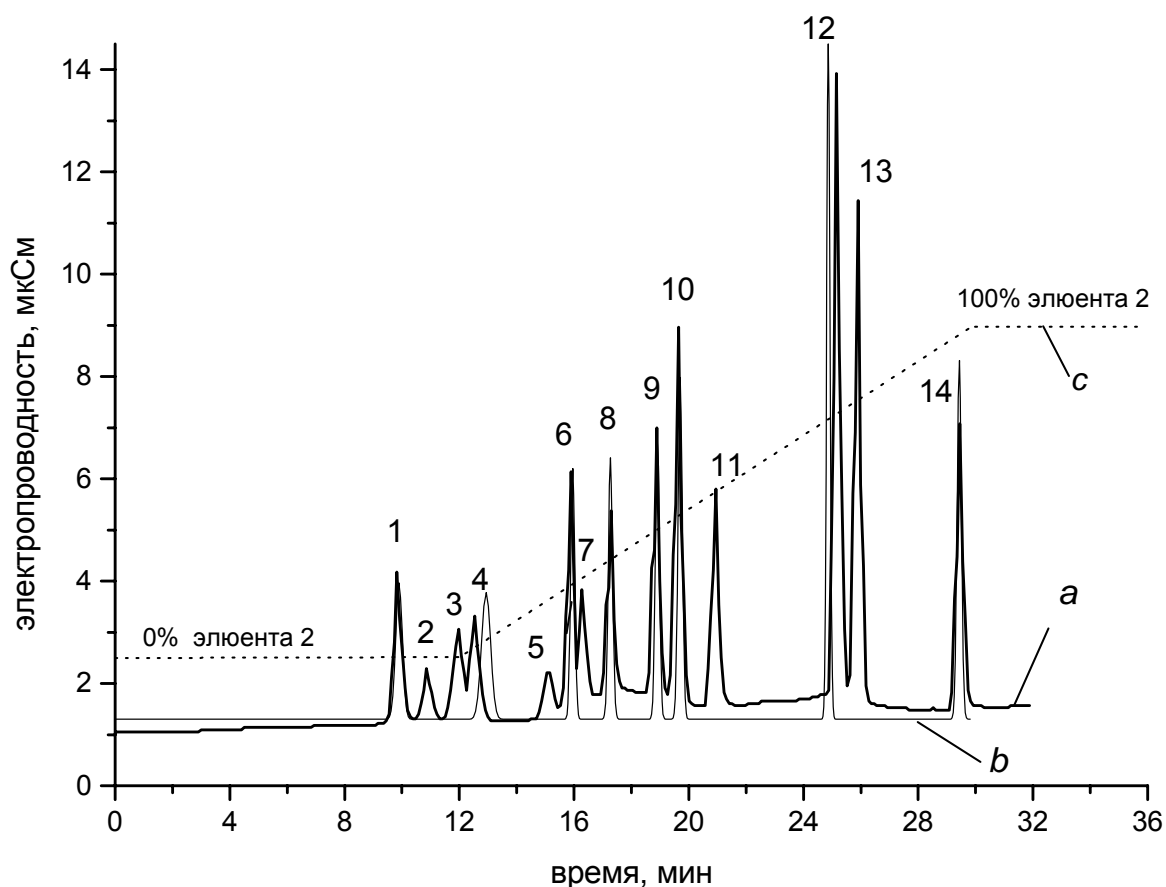


Рис.5. Сравнение расчетных и экспериментальной хроматограмм для случая градиентного элюирования (условия эксперимента приведены в табл.1)

a - экспериментальная хроматограмма, **b** - расчетная хроматограмма при полностью протонированном элюате на выходе из подавителя, **c** - линия, отображающая режим изменения элюента

Пики на хроматограммах: 1 - F^- , 2 - $CH_2(OH)COO^-$, 3 - CH_3COO^- , 4 - $HCOO^-$, 5 - ClO_3^- , 6 - Cl^- , 7 - BrO_3^- , 8 - NO_2^- , 9 - Br^- , 10 - NO_3^- , 11 - ClO_4^- , 12 - SO_4^{2-} , 13 - $C_2O_4^{2-}$, 14 - PO_4^{3-} .

Опираясь на адекватность расчета, проведен теоретический анализ состояния системы, проиллюстрированной рис.4. Найдено, что используемый в ней подавитель в случае применения карбонатного элюента осуществляет неполный обмен ионов натрия на ионы водорода, оставляя протонирование карбоната на стадии гидрокарбоната. Это приводит к 3-5 кратному снижению чувствительности в рассматриваемом примере по сравнению с максимальной чувствительностью, реализуемой при полном протонировании, например, в подавительных колонках.

В табл. 3 приведены результаты решения ИОЗ по определению констант обмена ряда ионов на хлорид-ион для сорбентов, применяемых в разделяющих колонках фирмы Dionex. По близости полученных значений исследованные сорбенты можно разбить на четыре группы селективности к сульфатам и фосфатам. Критерий для характеристики групп равен произведению констант обмена для сульфат- и фосфат-ионов. Для первой группы критерий меняется от 0 до 2, для второй – от 2 до 4, для 3-ей – от 4 до 6 и для 4-ой значения критерия имеют порядок 20-30.

Таблица 3. Классификация 10 сорбентов марки AS (Dionex) по селективности к анионам по результатам рассмотрения ИОЗ с использованием программы IonChrom

Сорбент	Константы обмена ионов на хлорид-ион									Значение критерия	Группа по селективности
	OH ⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	F ⁻	HCOO ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻		
AS15	1.40		0.25		1.37	1.07	3.01	3.50	0.81/1.30	1.4	1
AS9-NC		1.0/1.33	0.40		1.42	1.63	2.10	2.65	1.24/1.97	3.2	2
AS11-NC	4.45		0.14	0.35	1.29	1.64	2.47	2.76	1.40/2.26	3.7	2
AS18	4.30		0.50		1.34	1.56	2.10	2.60	1.35/2.10	3.3	2
AS12A		1.25/1.63	0.50		1.33	1.79	2.25	2.71	1.50/2.40	4.3	3
AS14		1.3/1.70	0.50		1.27	1.90	1.82	2.25	1.60/2.60	4.9	3
AS14A	1.43	1.5/1.93	0.50	0.67	1.27	2.07	1.70	1.96	1.68/2.70	5.6	3
AS9-SC		3.05/3.93	0.30		1.57	5.2	2.68	3.60	3.54/4.80	25.0	4
AS11	3.70		0.11	0.20	1.25	4.25	2.50	2.80	4.20/6.70	28.5	4
AS17	1.57		0.13	0.28	1.28	3.70	2.43	2.82	3.85/5.30	19.6	4

Из исследований в области ионного обмена известно, что критерием гидрофильности анионита может служить его селективность к гидроксид-иону. Данные табл. 3 по константе обмена для гидроксид-иона достаточно хорошо коррелируют с качественной классификацией производителя сорбентов по гидрофобности. Однако сопоставление найденных здесь свойств сорбентов по селективности с данными Dionex по гидрофобности не дало сколько-нибудь значимой корреляции. По-видимому, критерии селективности и гидрофобности сорбентов являются независимыми и в равной степени важны для их характеристики.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32476).

Список литературы

1. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощук И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.
2. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. №2. С.118.
3. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. Программа для моделирования ионной хроматографии IONCHROM. Роспатент, Свид. № 2000610520 (РФ), 19.06.2000.
4. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. // Журн. аналит. Химии. 2002. Т.57. №12. С.1276.
5. Madden J.E., Avdalovic N., Haddad P.R., et al. // J. Chromatogr. A. 2001. V.910. №1. P.173.
6. Dionex Catalog, www.dionex.com