

Теория ионной хроматографии: универсальный подход к описанию параметров пика

© 1998г.

А.Г.Прудковский, А.М.Долгонос

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского

Российской академии наук

117975 Москва, ул.Косыгина,19

Поступила в редакцию 26.06.97г.

Разработан строгий математический подход к описанию кинетического поведения ионохроматографической системы. Введено понятие сечения, позволяющее выразить кинетические характеристики процесса через аддитивные составляющие. Получены основные выражения для параметров пиков полиморфных компонентов, учитывающие случайные неоднородности колоночной загрузки и разбавления элюента вводимой пробой.

Математическое моделирование в аналитической химии имеет большое значение для выбора оптимальных условий проведения анализа и для повышения надежности анализа путем математически обоснованных оценок его результатов. Очевидно, ценность такой работы зависит от корректности используемого теоретического подхода и широты спектра объясняемых им эффектов, относящихся к методу анализа.

Мировой опыт в области моделирования ионной хроматографии довольно значителен. Среди широко известных работ можно назвать работы П.Хаддада с соавт. [1], П.Хайоша и К.Сардзанини с соавт. [2] и др., отечественная школа представлена работами О.А.Шпигуна с соавт. [3]. Во всех указанных работах подробно рассматриваются равновесия в различных ионообменных

системах и выводятся выражения для относительных или абсолютных характеристик хроматографического удерживания. Кинетические характеристики хроматографического процесса в них не рассматриваются, что ограничивает возможности предсказания важнейшей хроматографической характеристики — степени разделения. Цель настоящей работы — разработка строгого математического подхода для описания кинетических эффектов в ионной хроматографии, основанная на предшествующих многолетних исследованиях авторов в этой области.

Итак, проведем математическое исследование задачи о поведении компонента пробы в хроматографической системе общего типа.

Геометрия пика. В соответствии с работой [4] запишем систему уравнений, моделирующую процесс прохождения пробы через сорбционную колонку. Начальные условия, однако, возьмем не в виде δ -функции, как в [4], а в виде гауссова распределения, что, во-первых, ближе к реальной форме распределения концентраций вводимого в разделяющую систему образца, и, во-вторых, как будет показано ниже, позволяет ввести удобную аддитивную характеристику кинетического поведения компонента — *кинети́ческое сечение компонента*.

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \frac{\Gamma_i \cdot C_i - a_i}{\theta_i}; \quad (1)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = D_{li} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2};$$

$$C_i(x,0) = \frac{C_{i0}}{\sqrt{S_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{S_0}\right); \quad a_i(x,0) = \frac{a_{i0}}{\sqrt{S_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{S_0}\right);$$

где a_i, C_i - концентрации i -го компонента в неподвижной и подвижной фазах соответственно;

θ_i — время взаимодействия i -го компонента с зерном сорбента:

$$\theta_i = \theta_{ai} + \theta_{bi};$$

θ_{ai} — время внешней диффузии компонента; θ_{bi} — время внутренней диффузии компонента; ($\theta_{ai} = \Gamma_i / \beta_i$ $\theta_{bi} = R^2 / 15D_i$ — в обозначениях работы [4] стр.23);

β_i — внешнедиффузионный коэффициент, R — глубина, на которую компонент проникает внутрь сорбента, D_i — коэффициент внутренней диффузии компонента);

Γ_i — равновесный коэффициент распределения компонента;

ε — порозность сорбционной колонки (ε -ая часть колонки заполнена жидкой фазой, $(1-\varepsilon)$ -ая часть — твердой);

V — скорость элюента в колонке при отсутствии сорбента (при $\varepsilon=1$): $V=W/s$;

W — расход элюента, s — площадь поперечного сечения колонки;

D_{li} — коэффициент продольной дисперсии пробы;

S_0 — параметр, характеризующий ширину начального распределения пробы в колонке;

a_{i0}, C_{i0} — константы, связанные с количеством M_i i -го компонента

пробы уравнениями: $C_{i0} = \frac{M_i}{s \cdot (\varepsilon + \Gamma_i) \cdot \sqrt{\pi}}$; $a_{i0} = C_{i0} \cdot \Gamma_i$.

Асимптотическое по $\frac{\theta_i}{\sqrt{\mathfrak{D}_i \cdot t + \frac{S_0}{V_i^2}}} \rightarrow 0$ решение уравнения

(1) записывается в виде:

$$C_i = \frac{C_{i0}}{\sqrt{\mathfrak{G}_i V_i^2 t + S_0}} \cdot \exp\left[-\frac{(x - V_i t)^2}{\mathfrak{G}_i V_i^2 t + S_0}\right]; \quad a_i = C_i \cdot \Gamma_i; \quad (2)$$

где $\mathfrak{G}_i = 4 \cdot \left[\frac{\Gamma_i \cdot \theta_i}{\varepsilon + \Gamma_i} + \frac{D_{li}}{V_i^2 \cdot (\varepsilon + \Gamma_i)} \right]$; $V_i = \frac{V}{\varepsilon + \Gamma_i}$ — скорость

движения максимума пика пробы.

Заметим, что при $\Gamma_i \rightarrow 0$ решение (2) стремится к точному решению задачи (1). Может оказаться, что в начале сорбционной колонки “ширина капли” S_0 настолько мала, что не выполняется введенное выше условие асимптотики. Тогда для начала колонки решение (2) не будет справедливым, однако, для практического использования решения достаточно, чтобы оно было справедливо для ее большей части. Подставляя значения \mathfrak{G}_i в условие асимптотики, получим окончательное условие применимости метода:

$$\theta_i \ll t_i = \frac{L_{разд}}{V_i} = \Omega_{разд} \cdot \frac{\varepsilon + \Gamma_i}{W} \quad (3)$$

где $\Omega_{разд}$ - объем разделяющей колонки. Условие (3) и является основным условием, определяющим эффективность процесса хроматографии.

Введем понятие **кинетического сечения компонента**. Из формулы (2) следует, что основной функцией, определяющей решение является функция $S_i(t) = \mathfrak{G}_i \cdot V_i^2 t + S_0$. Однако $S_i(t)$ не является непрерывной в местах стыков колонок, где скорость

движения пробы V_i претерпевает разрыв: $\frac{S_i(t - \delta)}{S_i(t + \delta)} = \frac{V_i^2 (t - \delta)}{V_i^2 (t + \delta)}$,

поэтому определим в качестве *кинетического сечения компонента* всюду непрерывную функцию:

$$\sigma_i \equiv \sigma_i(t) = S_i(t) / V_i^2 = \mathfrak{S}_i t + \sigma_0 \quad (4)$$

где $\sigma_0 = \frac{S_0}{V_i^2}$ — значение кинетического сечения в начале колонки.

Используя величину σ_i , решение можно записать в виде:

$$C_i = \frac{M_i}{W \sqrt{\pi \sigma_i}} \cdot \exp \left[- \frac{\left(\frac{x}{V_i} - t \right)^2}{\sigma_i} \right]; \quad a_i = C_i \cdot \Gamma_i. \quad (5)$$

Сечение является естественной аддитивной характеристикой процесса ионной хроматографии. Действительно, введем :

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

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

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

тогда:

$$\sigma_i = \sigma_{ai} + \sigma_{bi} + \sigma_{li} + \sigma_0 \quad (6)$$

Из линейности формулы (6) относительно σ_0 следует аддитивность сечения относительно последовательности сорбционных колонок. Например, можно вычислить сечение на выходе системы, состоящей из разделяющей ("1") и подавляющей ("2") колонок, по формуле:

$$\sigma_i = \sigma_0 + \sigma_{i1} + \sigma_{i2} \quad (7)$$

где $\sigma_{im} = \vartheta_{im} \cdot \frac{L_m}{V_{im}} = \frac{\vartheta_{im} \Omega_m (\varepsilon_m + \Gamma_{im})}{W}$; $m = 1, 2$;

величиной σ_0 в сумме (7) обычно пренебрегают в силу ее относительной малости.

Известные характеристики процесса хроматографического разделения — эффективность N_i , высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) η_i , ширина τ_i и высота пика U_i могут быть выражены через сечение σ_i по формулам:

$$N_i = \frac{2 \left(\sum_m \Omega_m \Gamma_{im} \right)^2}{W^2 \sigma_i}; \quad \eta_i = \frac{L \cdot W^2 \cdot \sigma_i}{2 \left(\sum_m \Omega_m \Gamma_{im} \right)^2}; \quad (8)$$

$$\tau_i = 2 \sqrt{\sigma_i \ln 2}; \quad U_i = \frac{M_i}{W \sqrt{\pi \sigma_i}};$$

где Ω_m - объем m -ной колонки, $L = \sum L_m$ - суммарная длина хроматографической системы, состоящей из колонок длины L_m с коэффициентами распределения Γ_{im} ; все величины приведены для некоторой точки наблюдения с текущим значением сечения σ_i .

Из соотношений (2) при $\Gamma_i \gg \varepsilon$ непосредственно следуют выражения (2.19), выведенные в работе [4] для характерных масштабов длины и времени задачи. Впрочем, сечение σ_i позволяет оценить тип кинетики, не используя характерных масштабов задачи; в случае же смешанной кинетики достаточно учесть все слагаемые в формуле для сечения σ_i (см.(4),(6)).

Формулы (2) — (5) позволяют оценить также влияние случайных неоднородностей в разделяющей колонке на сечение процесса. Как известно [5], неоднородность фракционного состава слоистых

сорбентов, используемых в разделяющих колоннах, а также неоднородность укладки сорбента в колонке вызывают случайные вариации величины $(\Gamma_i + \varepsilon) - \delta(\Gamma_i + \varepsilon)$, при этом величина

$$\Delta = \frac{\delta(\Gamma_i + \varepsilon)}{\Gamma_i + \varepsilon}$$

не зависит от сорта компонента и может быть

оценена через относительную вариацию размеров зерен сорбента. На элементарном участке колонки длиной d , равной среднему диаметру зерен сорбента, случайные вариации величины $(\Gamma_i + \varepsilon)$ вызывают случайное приращение ширины пика на величину $\delta\tau_{id} = \frac{2d \cdot \Delta}{V_i}$.

Это дает приращение сечения (в соответствии с формулой (8))

$$\delta\sigma_{id} = \frac{d^2 \cdot \Delta^2}{V_i^2 \cdot \ln 2}$$

на величину $\delta\sigma_{id}$ (линейным по Δ слагаемым

пренебрегаем, так как мат. ожидание от него равно нулю). В силу независимости случайных приращений на элементарных участках их дисперсии складываются, и на выходе колонки результирующее приращение сечения $\delta\sigma_i$ может быть представлено в виде:

$$\delta\sigma_i \equiv \sigma_i - \sigma_{0i} = \frac{\Delta^2 \cdot L \cdot d}{V_i^2 \cdot \ln 2}, \quad (9)$$

где σ_{0i} соответствует выражению (7), то есть кинетическому сечению компонента при $\Delta = 0$.

Прямо пропорциональная зависимость величины $\delta\sigma_i$ от длины колонки L обеспечивает свойство ее аддитивности. Выражение (9) справедливо для среднестатистической "бесконечно узкой трубки потока компонента" ("капилляра"). Однако при достаточно широком сечении колонки — когда время поперечной диффузии компонентов превышает их время удерживания —

колонку можно представить набором параллельных "капилляров", емкостные свойства которых различаются в интервале шириной $\Delta \cdot \sqrt{d / L}$. Число таких "капилляров" (строго говоря, для каждого компонента — свое) имеет порядок отношения площади поперечного сечения колонки к произведению коэффициента поперечной диффузии на время удерживания. Это число в хроматографии ограничено условием малости отношения диаметра колонки к ее длине (в противном случае "капилляры" различались бы не только емкостью, но и длиной).

Наиболее показателен случай двух параллельных "капилляров". Рассогласование времен прохождения компонента по "капиллярам" равно: $\delta\tau_i = 2\Delta \cdot \sqrt{Ld} / V_i$ (см.[5]) и приводит к кривой, составленной из двух равных по площади и сечению σ_i гауссовых кривых, отстоящих друг от друга на $\delta\tau_i$, то есть:

$$C_i = C_{i,1} \cdot ch \frac{(t - x / V_i) \delta\tau_i}{\sigma_i} \cdot e^{-\frac{(\delta\tau_i)^2}{4\sigma_i}} \quad (10)$$

(сомножитель $C_{i,1}$ определяется в соответствии с уравнением (5); индекс "1" обозначает случай одного "капилляра"). Аналогично рассматривается случай большего числа "капилляров", но запись результата довольно громоздка. Если система содержит несколько колонок, соединенных узкими трубками, то вклады от каждой из них в $\delta\sigma_i$ и в $\delta\tau_i$ складываются, в последнем случае возможна интерференция пиков, как в многокапиллярной системе.

Высота пика в ионной хроматографии. Выведем выражение для уровня аналитического сигнала для случая кондуктометрического детектирования в варианте ионной хроматографии с химическим подавлением.

Нетрудно показать, что в случае полиморфного компонента пробы, имеющего несколько заряженных форм, связанных уравнениями диссоциации, совокупность таких форм образует один общий пик, движущийся согласно уравнениям (2), в которых Γ_i , θ_i , D_{li} вычисляются по формулам:

$$\Gamma_i = \sum_m \beta_{mi} \Gamma_{mi}; \quad \theta_i^{-1} = \frac{\sum_m \beta_{mi} \Gamma_{mi} \theta_{mi}^{-1}}{\sum_m \beta_{mi} \Gamma_{mi}}; \quad D_{li} = \sum_m \beta_{mi} D_{lmi}; \quad (11)$$

где m — заряд формы ($m=0,1,2,\dots$), β_{mi} - доли каждой из форм i -го компонента пробы в жидкой фазе, нормированные на единицу ($\sum \beta_{mi}=1$).

Заметим, что при суммировании в (11) участвует и незаряженная форма компонента пробы с коэффициентом β_{0i} , однако для нее $\Gamma_{0i}=0$. Сечение компонента в общем случае не является аддитивной функцией полиморфизма, но для процесса продольной дисперсии это так.

Прохождение пика каждого компонента пробы с концентрацией $C_i = \sum_m \beta_{mi} C_{mi}$ сопровождается изменением ΔC_j концентраций C_j компонентов элюента. Величины ΔC_j можно найти из системы уравнений :

$$C_i \sum_m m \cdot \beta_{mi} + \sum_j \sum_n n \beta_{nj} \Delta C_j = 0; \quad (12)$$

$$-\frac{\Delta a_j}{a_j} = \frac{C_i \sum_m m \beta_{mi} \Gamma_{mi}}{a_0 - C_i \sum_m m \beta_{mi} \Gamma_{mi}}; \quad (13)$$

$$a_j = C_j \sum_n n \beta_{nj} \Gamma_{nj}; \quad (14)$$

$$\Gamma_{nj} = \left(\frac{K_{nj}}{\Phi} \right)^n ; \quad n=0,1,2,\dots ; K_{0j} \equiv 0; \quad (15)$$

Здесь уравнение (12) описывает баланс зарядов в элюенте;
 (13) — баланс элюента и пробы при ионообменном равновесии;
 (14) — баланс концентраций компонентов элюента в твердой и жидкой фазах; (15) — связь коэффициента распределения Γ_{nj} с константой обмена K_{nj} n -зарядной формы j -го компонента элюента на реперный ион с "силой" элюента Φ [6].

Для многокомпонентного элюента с зарядами форм, не превышающими $n=2$, сила элюента определяется по формуле:

$$\Phi = u_1 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{u_2}{u_1^2}} \right); \quad u_n = \frac{n}{2a_0} \sum_j K_{nj}^n C_{nj} \quad (16)$$

Для сокращения дальнейших выкладок введём обозначения :

$$A_j = -\frac{\Delta a_j}{a_j \cdot C_i}; \quad B_j = \sum_n n \beta_{nj} \left(\frac{K_{nj}}{\Phi} \right)^n ; \quad (17)$$

$$Z_i = \sum_m m \beta_{mi}; \quad G_j = \frac{\partial \ln B_j}{\partial \Phi}.$$

Продифференцировав уравнение (14) по Φ , подставим результат в уравнения (12) и (13) и найдем:

$$\Delta C_j = -C_i C_j X_{ij} \quad (18)$$

$$\text{где } X_{ij} = A_i + G_j \cdot \frac{Z_i - A_i \sum_s \sum_n n \beta_{ns} C_s}{\sum_s \sum_n n \beta_{ns} C_s G_s}.$$

Для точки максимума пика U_i имеем :

$$\Delta G_j = -U_1 C_j X_{ij} \quad (18a)$$

Выражение (18) можно значительно упростить для случая одноосновных элюентов, когда величина $G_j = \text{const}$. Аналогичное предположение допустимо и в некоторых других случаях, например, в случае двухосновного элюента в области, далекой от полиморфизма. При этих условиях можно сократить G_j в числителе с G_s в знаменателе и получить следующее выражение:

$$X_{ij} = \frac{Z_i}{\sum_s (\beta_{1s} + 2 \cdot \beta_{2s}) C_s} \equiv X_i \quad (19)$$

На выходе подавительной колонки электропроводность h_e элюента с зарядами форм, не превышающими $n=2$, может быть рассчитана по формуле:

$$h_e = \sum_j C_j \left[(\Lambda_{1j} + \Lambda_h) \cdot \beta_{1j} + (\Lambda_{2j} + 2 \cdot \Lambda_h) \cdot \beta_{2j} \right]; \quad (20)$$

где Λ_{1j} , Λ_{2j} , Λ_h - мольные электропроводности одно и двухзарядных форм j -го компонента элюента и иона водорода (или гидроксила в симметричной системе) соответственно; C_j - молярная концентрация j -го компонента элюента; β_{1j} и β_{2j} - мольные доли одно- и двухзарядных форм компонента элюента в подавительной колонке.

Суммарная высота i -го пика пробы h_i складывается из электропроводности ионов пробы h_{i0} и изменения электропроводности элюента Δh_e :

$$h_i = h_{i0} + \Delta h_e \quad (21)$$

По аналогии с формулой (20) можно записать:

$$h_{i0} = C_i \cdot \sum_m \beta_{mi} (\Lambda_{mi} + m \Lambda_h) \equiv C_i \cdot \Lambda_i \quad (22)$$

Величину Δh_e можно оценить с помощью формул (18), (19), (20):

$$\Delta h_e = -U_i \cdot X_i \cdot h_e; \quad (23)$$

и окончательно записать высоту i -го пика в виде:

$$h_i = U_i \cdot (\Lambda_i - X_i h_e), \quad (24)$$

где X_i определено в (19), а величина U_i задана соотношениями (8).

Таким образом, в работе предложено понятие кинетического сечения компонента и выведено выражение для расчета этой величины для ионной хроматографии. Найдены связи параметров пика с кинетическим сечением компонента. Определив ширину пика τ_i при подстановке выражения (10) для кинетического сечения компонента в формулу (8) и зная время удерживания, общий метод расчета которого дан в работе [6], можно найти степень разделения для любой пары компонентов. Имея возможность предсказывать степень разделения, исследователь может провести априорный поиск оптимальных условий разделения произвольной группы ионов. Рассчитав высоту пика компонента по формуле (24), исследователь получает возможность оценить для выбранных им условий разделения селективность определения микрокомпонента [7].

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33338).

Список литературы

1. Haddad P.R. and Jackson P.E., *Journal of Chromatography Library*, Elsevier, Amsterdam, 1990, V.46. P.3.
2. Hajos P., Revesz G., Sarzanini C., Sacchero G., Mentasti E., *J.Chromatogr.*, 1993, V.15. P. 640.
3. Шпигун О.А., Золотов Ю.А., *Ионная хроматография и ее применение в анализе вод*, М: Изд-во МГУ, 1990, с. 198.

4. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н., Ионный обмен и ионная хроматография. М: Наука, 1993, с. 222 .
5. Долгоносов А.М., *Журн. физ. химии*, 1986, т. 60. с. 3074.
6. Долгоносов А.М., Ипполитова О.Д., *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, с. 1361.
7. Долгоносов А.М., Ипполитова О.Д., Прудковский А.Г. и Гурьянова Л.Н., *Журн. аналит. химии*, 1995, т.50, с. 913.