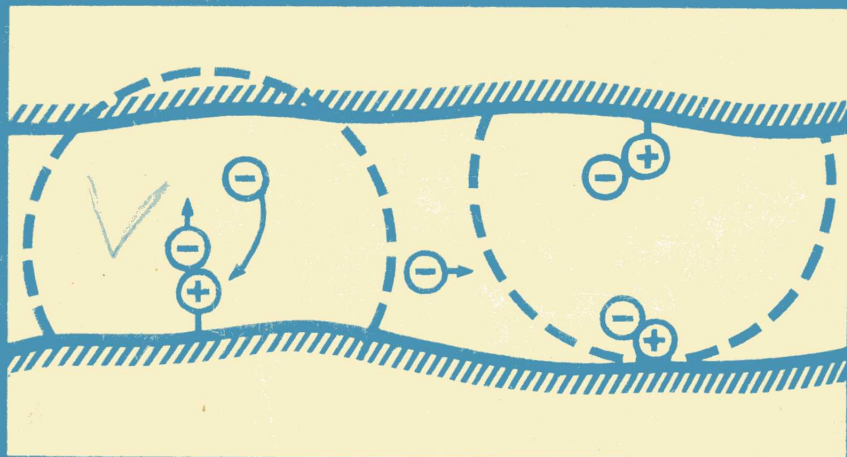


А.М. Долгоносов
М.М. Сенявин
И.Н. Волощик

ИОННЫЙ ОБМЕН

И ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
<i>Глава 1</i>	
ИОННЫЙ ОБМЕН – СРЕДСТВО ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ	5
1.1. Представление о механизме ионообменного процесса	7
1.2. Ионообменная динамика	11
1.3. Ионообменная и ионная хроматография	12
ЛИТЕРАТУРА	17
<i>Глава 2</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	18
2.1. Принципы существующих методов расчета хроматографических процессов	18
2.1.1. Нулевой уровень описания: геометрия хроматографической кривой	18
2.1.2. Первый уровень описания: полумпирический подход	19
2.1.3. Второй уровень описания: хроматография с позиции теории динамики сорбции	23
2.2. Описание хроматографического разделения смесей ионов на основе представлений динамики сорбции	23
2.2.1. Математическая модель ионообменной хроматографии	23
2.2.2. Связь хроматографических характеристик с фундаментальными константами процесса	26
2.2.3. Модель внутренней диффузии ионов в узких порах	31
2.3. Особенности описания ионной хроматографии	39
2.3.1. Требования к равновесным и кинетическим свойствам сорбентов	39
2.3.2. Равновесные и кинетические свойства слоистых сорбентов	41
2.3.3. Влияние фракционного состава поверхностно- и центрально-привитых сорбентов на размывание хроматографических пиков	42
2.3.4. Размывающее влияние подавительной колонки и выводы теоретического исследования эффективности разделения в ионной хроматографии	45
2.3.5. Теоретическая высота пика	48
2.3.6. "Карбонатный" пик	50
2.3.7. Построение теоретической выходной кривой хроматографического разделения ионов	53
2.3.8. Анализ погрешностей метода ионной хроматографии	53
2.3.9. Линейность и чувствительность метода	54
2.3.10. Нелинейные эффекты ионного обмена в ионной хроматографии сильноудерживаемых веществ	56
2.4. Расчет и оптимизация хроматографического разделения смесей ионов	61
2.4.1. Элюирующая сила многокомпонентного элюента	61
2.4.2. Поведение простых и полиморфных веществ в ионной хроматографии	63
2.4.3. Линии постоянных коэффициентов распределения, Изохроны	68
2.4.4. Определение размерных параметров условий разделения	70
2.4.5. Применение метода расчета ионохроматографического разделения	71
2.4.6. Постановка оптимизационной задачи	74

2.4.7. Параметры хроматографической системы и система координат	74
2.4.8. Определение оптимальных условий разделения заданной смеси	76

ЛИТЕРАТУРА	77
----------------------	----

Глава 3

СОРБЕНТЫ	78
3.1. Общие сведения об ионообменных сорбентах	78
3.1.1. Свойства, требования по показателям и методы испытания ионообменных сорбентов	78
3.1.2. Исследования в области синтеза ионитов	82
3.1.3. Промышленные образцы отечественных ионитов	87
3.2. Общие требования к сорбентам для ионной хроматографии	89
3.2.1. Критерии качества сорбентов	91
3.2.2. Методы контроля качества сорбентов	94
3.3. Поверхностно-привитые иониты	96
3.3.1. Строение и принципы синтеза	96
3.3.2. Применение, достоинства и недостатки поверхностно-привитых ионитов	98
3.4. Центральнo-привитые иониты	99
3.4.1. Получение центрально-привитых анионитов	99
3.4.2. Испытания сульфированного анионита высокоосновного в качестве разделяющего сорбента для ионной хроматографии	101
3.4.3. Вывод о пригодности сорбента САВ для ионной хроматографии	110
3.4.4. Применение центрально-привитых ионитов в анализе	112
ЛИТЕРАТУРА	115

Глава 4

СПОСОБЫ ОРГАНИЗАЦИИ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	116
4.1. Расчетные способы организации анализа	116
4.1.1. Обратная задача и ее применение в организации анализа методом ионной хроматографии	116
4.1.2. Метод обращения селективности в ионохроматографическом анализе	119
4.2. Способы выбора элюентов по их фоновой электропроводности	124
4.2.1. Реакции ионообменного подавления фонового сигнала	125
4.2.2. Использование аминокислотных элюентов	132
4.2.3. Применение проводящих добавок к элюенту	135
4.2.4. Элюенты для одноклоночной ионной хроматографии	137
4.3. Способы повышения чувствительности определения и достоверности идентификации в ионохроматографическом анализе	142
4.3.1. Пробоподготовка	142
4.3.2. Селективное поглощение ионов в процессе анализа	146
4.3.3. Альтернативные способы детектирования в ионной хроматографии	149
4.4. Способы деления потока с накоплением компонентов смеси	155
4.4.1. Концентрирование смеси на накопительной колонке (эмпирический подход)	155
4.4.2. Расчет процесса концентрирования в ионной хроматографии	157
4.4.3. Способ деления потока при анализе составных смесей	160
4.4.4. Многомерная хроматография	165
4.5. Выбор элюентов по элюирующей силе	169
4.5.1. Элюенты для изократического режима ионной хроматографии	169
4.5.2. Градиентное элюирование	174
4.6. Циркуляционная ионная хроматография	185
4.6.1. Принципы метода	185
4.6.2. Работа схемы циркуляционной ионной хроматографии	187
ЛИТЕРАТУРА	190

ПРИНЦИПЫ СИСТЕМАТИЗАЦИИ И АВТОМАТИЗАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ИОНОВ	192
5.1. Принципы построения систематического хода анализа методом ионной хроматографии	192
5.1.1. Классификация смесей ионов в ионохроматографическом анализе	192
5.1.2. Линейная теория хроматографического разделения ионов	196
5.1.3. Базовые способы ионной хроматографии	197
5.1.4. Способы анализа сложных смесей	198
5.1.5. Правила выбора способов анализа сложных смесей и базового способа	200
5.1.6. Формула анализа сложной смеси	201
5.2. Принципы автоматизации хроматографического анализа смесей ионов	203
5.2.1. Цели автоматизации анализа	203
5.2.2. Задачи автоматизации анализа	205
5.2.3. Проблемы правильности и воспроизводимости анализа	206
5.2.4. Задачи составления формулы анализа и оптимизации условий его проведения	207
5.2.5. Обратная задача	210

Научное издание

Долгоносов Анатолий Михайлович
Сенявин Марк Моисеевич
Волощик Игорь Николаевич

ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН

Руководитель издательской фирмы "Наука-Химия"

В.М. Орлов

Редакторы *Л.В. Сергеева, Е.П. Шумилова*

Художник *А.А. Кущенко*

Художественный редактор *Н.Н. Михайлова*

Технический редактор *Т.В. Жмелькова*

Корректор *Г.В. Дубовицкая*

Ионный обмен и ионная хроматография / А.М. Долгоносов, М.М. Сенявин, И.Н. Волощик. — М.: Наука, 1993. — 222 с. — ISBN 5-02-001527-X

Книга посвящена широко используемому перспективному методу химического анализа — ионной хроматографии. Излагается научный подход к созданию систематического хода анализа сложных ионных смесей, базирующийся на количественном физико-химическом описании процесса ионной хроматографии и обобщении мирового опыта в области ионохроматографического анализа. Рассмотрены принципы оптимизации и автоматизации анализа растворов этим методом. Приводится экспериментальный материал, полученный для необычных разделяющих сорбентов — центрально-привитых ионитов.

Для специалистов в области неорганической, физической, аналитической химии и хроматографии.

Табл. 26. Ил. 118.

Ion Exchange and Ion Chromatography / A.M. Dolgonosov, M.M. Senjavin, I.N. Voloschik. — Moscow, Nauka, 1993. — 222 p.

This book is devoted to the widely used promising chemical analysis method — ion chromatography. The scientific approach to systematic procedure of complicated ions mixtures analysis creation is discussed. This approach is based on the quantitative physical-chemical description of ion chromatography process and on the ion chromatographic analysis world experience generalizing. Optimization and automatization principles of the solutions analysis by this method are observed. Experimental material concerning unusual separating packing — central-localized ion-exchangers — is represented.

For the specialists in the field of inorganic, physical, analytical chemistry and chromatography.

Ответственные редакторы

доктор химических наук Я.И. ЯШИН
доктор технических наук В.И. КАЛМАНОВСКИЙ

Рецензенты

доктор химических наук ПЕТРУХИН О.М.
доктор химических наук РУДЕНКО Б.А.

1704000000-238

Д 283-92, I полугодие
042 (02) -93

ISBN 5-02-001527-X

© А.М. Долгоносов, М.М. Сенявин,
И.Н. Волощик, 1993

© Российская академия наук, 1993

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга предназначена тем, кто хочет познакомиться с методом химического анализа — ионной хроматографией, понять его сущность, внутреннюю логику, узнать о новых разделяющих сорбентах и способах организации процесса ионообменного разделения веществ, о подходах к систематизации и автоматизации ионохроматографического анализа. Поскольку теория процесса ионной хроматографии тесно связана с теорией ионного обмена (что по мере возможности авторы отразили в книге), ее изучение предполагает знания в области сорбции и хроматографии.

Первая глава книги в краткой форме знакомит со способом ионообменного хроматографического разделения смесей ионов и напоминает необходимые сведения из области ионного обмена.

Вторая и третья главы посвящены физико-химическому исследованию ионной хроматографии. Вторая глава содержит основные понятия, математический аппарат теории процесса ионной хроматографии и способ расчета оптимальных условий хроматографического разделения заданной смеси ионов. Особое внимание обращено на кинетику хроматографического процесса. Теоретически обосновывается выбор разделяющих сорбентов по строению зерен. В третьей главе приведены сведения о свойствах полимерных ионитов и показана возможность их применения в ионной хроматографии. Рассмотрены критерии качества и принципы синтеза разделяющих ионитов. Получение разделяющих сорбентов и изучение их свойств рассмотрены на примере сорбента нового типа — центрально-привитого ионита.

Четвертая и пятая главы посвящены ионной хроматографии как методу анализа смесей ионов. Способы организации ионохроматографического определения рассмотрены в четвертой главе. Целью каждого способа является расширение границ метода и повышение достоверности идентификации компонентов смеси. Подходы к анализу сложных смесей ионов, включающие принципы систематизации и автоматизации анализа, излагаются в пятой главе.

В целом отметим, что в книге сделана попытка: 1) найти количественные связи между фундаментальными свойствами хроматографической системы и выходными характеристиками опытов по разделению ионных смесей, 2) использовать найденные связи для предсказания результатов опыта и оптимизации хроматографического разделения, 3) использовать теоретические знания и способы организации процесса для получения максимально полной и объективной информации об анализируемом растворе.

Во многих случаях с целью сокращения объема авторы развивали ту или иную мысль только до степени, диктуемой задачами, рассмотренными в книге; однако целостность и простота теоретического подхода позволяют

использовать его самому читателю при решении любой конкретной задачи.

Некоторая незавершенность раздела 5.2, посвященного автоматизации анализа методом ионной хроматографии, объясняется состоянием науки в этой области. В этом направлении работают сейчас многие специалисты и у нас, и за рубежом.

Авторы глубоко благодарны д.ф.-м.н. Е.В. Веницианову, О.Д. Ипполитовой и М.А. Лазейкиной за полезное обсуждение результатов и участие в работе, отраженное в совместных публикациях.

Глава 1

ИОННЫЙ ОБМЕН — СРЕДСТВО ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ

При рассмотрении в историческом аспекте актуальных, крупных разделов исследований в области химии далеко не всегда удается точно датировать главные этапы развития, перечислить их авторов, соответствующие публикации. Это относится и к ионнообменному процессу, все глубже изучаемому и все шире применяемому в научных работах, промышленности, сельском хозяйстве, в химическом анализе.

Как известно, изучение ионнообменных процессов началось еще в начале XIX в. с наблюдений о влиянии почв на химический состав контактирующих с ними солевых растворов. В конце 40-х годов XIX в. Г. Томпсон отметил, что почва поглощает аммиак из внесенных органических удобрений, соответствующие опыты были проведены специалистом из Йорка Д. Спенсом. Первые результаты опытов Д. Спенса были опубликованы Г. Томпсоном в 1850 г. В статье отмечается, что "первое открытие высоковажного свойства почв (...) может едва ли потерпеть неудачу как полезное для сельского хозяйства". Первое фундаментальное исследование катионообменной способности почв представляет собой статья Д. Уэя "О способности почв поглощать удобрения" и его последующие работы, опубликованные в 1852 и 1855 гг.

Ионнообменные свойства были установлены для таких распространенных минеральных компонентов почв, как каолинит, гидрослюда, вермикулит. В практическом отношении наиболее интересным оказался сравнительно крупнозернистый глауконит ("зеленый песок"), который стали использовать для умягчения воды. Именно с решения этой задачи — умягчения воды — с начала XX в. начался важный этап развития ионнообменных процессов — взаимодополняющие исследования в области синтеза ионнообменных сорбентов и их применения. В этот период началось промышленное производство синтетических алюмосиликатных ионнообменников и крупномасштабное использование природных алюмосиликатов, в первую очередь, глауконита. Затем были получены производные высокомолекулярных органических природных веществ: целлюлозы, лигнина, каучука.

В тридцатых годах в СССР была получена первая партия сульфоугля путем сульфирования бурого угля или торфа. Достоинства сульфоуглей — простота получения, доступность и низкая стоимость. В 1935 г. Адамс и Холмс получили методом поликонденсации термоустойчивые искусственные смолы: конденсацией формальдегида с сульфифенолами — различные катиониты, с фенилендиамином — различные аниониты. Стало возможным как умягчение, так и обессоливание воды. Наряду с этим и в соответствии с запросами тогдашней промышленности ионный обмен стали применять для замены калия и натрия на кальций в сахарной промышленности, удаления кальция из крови и молока и пр. Широко стали применять ионооб-

менники как вспомогательное средство в химическом анализе: для определения суммарного эквивалентного солевого содержания растворов, удаления мешающих определению ионов, концентрирования микрокомпонентов.

По мере повышения требований к химическому определению тех или иных близких по свойствам компонентов смеси, например редкоземельных элементов в их природной или искусственной смеси, в 40-х годах возродился интерес к хроматографическому методу, разработанному М.С. Цветом в 1903 г. для анализа пигментов растений. Однако в анализе неорганических веществ интерес к ионообменной хроматографии (его максимум пришелся на 50–60-е гг.) угас довольно быстро. Это было обусловлено двумя главными причинами. Во-первых, в это время все более интенсивно разрабатывались и развивались прямые высокочувствительные методы определения, особенно металлов: оптические (фотометрия, эмиссионный и атомно-абсорбционный методы, пламенная фотометрия и пр.), электрохимические (например, полярография в ее многочисленных вариантах). Во-вторых, в ионообменной хроматографии сам опыт продолжался много часов, его контроль удавалось проводить лишь анализом случайно отобранных проб, поскольку не было способа группировки проб, содержащих один и тот же элемент, металл. По существу, в отличие от, например, газовой хроматографии, эксперимент в ионообменной хроматографии проводился вручную, без прибора, с одним лишь почти "слепым" пробоотборником; единственное исключение составляли хроматографы с радиометрическими датчиками, отнюдь не являющимися общедоступными и универсальными.

В 1975 г. Х. Смолл и соавторы предложили метод ионной хроматографии, который был быстро освоен и оказался во многом незаменимым. Этот метод представляет собой разновидность ионообменной хроматографии, но позволяет весьма быстро осуществить разделение смеси (малые тонкодисперсные сорбенты, продавливание через них растворов с помощью внешнего давления) с четким фиксированием выходных кривых благодаря нейтрализации кислого или щелочного элюента.

В этой книге речь пойдет о двух очень молодых отраслях древнейшей науки о веществе, химии — *ионном обмене и хроматографии*. Соединение этих двух процессов для анализа смесей ионов составляет предмет метода ионной хроматографии, берущего свое начало с известной работы Х. Смолла и соавторов [1].

Ионный обмен — физико-химический процесс распределения ионогенного вещества между жидкой фазой (раствором электролита) и твердой фазой (ионитом). Этот процесс подобен адсорбции, при которой распределение вещества происходит под действием поверхностных сил на границе раздела фаз, только в случае ионного обмена такими силами являются силы кулоновского взаимодействия. Не случайно твердые фазы обоих процессов имеют общее название — сорбенты. С появлением полимерных ионитов (они также называются ионообменными смолами), зерна которых представляют собой поперечно сшитые клубки полимерных нитей с нанизанными на них ионогенными функциональными группами, "макрограница" ионита перестала быть единственным носителем сорбционных

центров, и процесс перешел в глубь полимера, стал объемным. В связи с этим важнейшая характеристика ионита — обменная емкость — выражается количеством функциональных групп в единице объема смолы.

Согласно закону Кулона, вблизи функциональных групп в ионите концентрируются ионы противоположного заряда, т.е. функциональными группами анионообменника (или анионита) служат положительно заряженные ионы (катионы), ковалентно связанные с полимером (обычно аммониевые основания); и наоборот, в катионите функциональными группами являются ковалентно связанные с полимером анионы (карбокисильные, фосфорнокислые, сульфогруппы и др.). В зависимости от заряда, размеров, конфигурации ионы с разной силой притягиваются к соответствующим функциональным группам. На количество занятых ионами функциональных групп прямо влияет также их концентрация в растворе. Однако при любой ситуации в ионном обмене следует отметить два обстоятельства: 1. ионит остается электронейтральным и 2. ионы не претерпевают химических превращений (важная область применения ионного обмена — катализ — в данном случае нами не рассматривается).

1.1. Представление о механизме ионообменного процесса

В ходе исследований для расчета ионообменных процессов вначале широко использовали чисто эмпирические уравнения. По мере накопления результатов в области физической химии расширялись и представления о физической модели гетерогенных ионообменных процессов. Высказывались различные гипотезы и теории о законах распределения компонентов между раствором и ионитом в ионообменных системах. В настоящее время сосуществуют три точки зрения на ионообменный процесс: как на мембранное равновесие, гетерогенную химическую реакцию двойного обмена и осмотический процесс.

Ионный обмен как мембранное равновесие. Проблема равновесного распределения ионов по обе стороны полупроницаемой перегородки, возникшая в коллоидной химии в связи с изучением осмотических свойств коллоидных растворов, была решена еще в 1911 г., когда Ф. Доннан показал, что, если коллоидный (условно нацело диссоциированный) электролит RNa с концентрацией C_1 расположить по одну сторону мембраны, непроницаемой для коллоидного аниона R^- , а по другую сторону мембраны поместить, например, раствор поваренной соли с концентрацией C_2 , то в состоянии равновесия вследствие полупроницаемости мембраны процесс диффузии не приведет к выравниванию концентрации всех ионов в обоих пространствах. Из условия, что максимальная работа ионов в обратимом изотермическом процессе в условиях равновесия равна нулю:

$$\Delta A = nRT \ln \frac{(C_1 + x)_{Na}}{(C_2 - x)_{Na}} + nRT \ln \frac{x_{Cl}}{(C_2 - x)_{Cl}} = 0$$

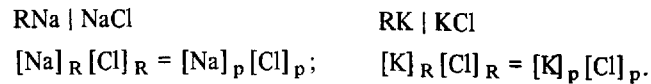
(x — количество переместившейся соли), легко вывести, что

$$\frac{(C_1 + x)_{Na}}{(C_2 - x)_{Na}} = \frac{(C_2 - x)_{Cl}}{x_{Cl}};$$

$$x_{Cl} (C_1 + x)_{Na} = (C_2 - x)_{Cl} (C_2 - x)_{Na}.$$

Иными словами, произведения равновесных концентраций ионов натрия и хлора по обе стороны мембраны равны между собой.

Перенесение условий мембранного равновесия на процесс ионного обмена в известной мере обосновано. Действительно, поверхность зерна ионита можно рассматривать как перегородку, непроницаемую для материала, из которого в основном состоит зерно (т.е. для высокомолекулярного органического аниона — у катионитов, или катиона — у анионитов), и вполне проницаемую для обменивающихся ионов. Для того чтобы рассмотреть явление ионного обмена исходя из представлений о мембранном равновесии, целесообразно использовать прием последовательного рассмотрения двух равновесий:



Разделив почленно друг на друга оба полученные уравнения и предположив, что оба процесса протекают в условиях равных концентраций иона хлора, получим

$$\frac{[\text{Na}]_{\text{R}} [\text{Cl}]_{\text{R}}}{[\text{K}]_{\text{R}} [\text{Cl}]_{\text{R}}} = \frac{[\text{Na}]_{\text{P}} [\text{Cl}]_{\text{P}}}{[\text{K}]_{\text{P}} [\text{Cl}]_{\text{P}}}; \quad \frac{[\text{Na}]_{\text{R}}}{[\text{K}]_{\text{R}}} = \frac{[\text{Na}]_{\text{P}}}{[\text{K}]_{\text{P}}}$$

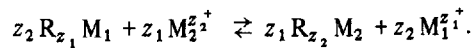
Очевидно нетрудно написать аналогичные выражения и для процессов с разнозарядными ионами:

$$\frac{[\text{Ca}]_{\text{R}} [\text{Na}]_{\text{P}}^2}{[\text{Ca}]_{\text{P}} [\text{Na}]_{\text{R}}^2} = 1; \quad \frac{[\text{SO}_4]_{\text{R}} [\text{Cl}]_{\text{P}}^2}{[\text{SO}_4]_{\text{P}} [\text{Cl}]_{\text{R}}^2} = 1,$$

или в общем виде при обмене ионов А и В с зарядами z_A и z_B

$$[\text{A}]_{\text{R}}^{z_B} [\text{B}]_{\text{P}}^{z_A} = [\text{A}]_{\text{P}}^{z_B} [\text{B}]_{\text{R}}^{z_A}.$$

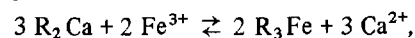
Ионный обмен как гетерогенная реакция. Рассмотрим реакцию взаимодействия находящегося в растворе иона металла $M_2^{z_2+}$ с катионитом в M_1 -форме, причем примем, что заряд иона M_1 равен z_1 ($M_1^{z_1+}$). Установлено, что такого рода процесс протекает, как правило, обратимо и в эквивалентных соотношениях (по аналогии с обычными химическими реакциями двойного обмена, протекающими в растворе), поэтому для рассматриваемой реакции можно написать следующее уравнение:



Константа равновесия K этой реакции запишется следующим образом:

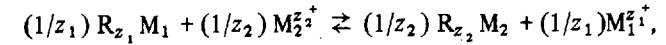
$$K = \frac{[M_1^{z_1+}]^{z_2} [R_{z_2} M_2]^{z_1}}{[M_2^{z_2+}]^{z_1} [R_{z_1} M_1]^{z_2}}.$$

Для наглядности поясним приведенное уравнение конкретным примером обмена ионов железа на ионы кальция:



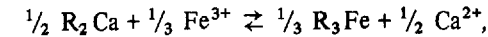
$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{R}_3 \text{Fe}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{R}_2 \text{Ca}]^3}.$$

В ряде случаев, чтобы в каждом члене уравнений содержались только индексы, относящиеся к данному иону, левую и правую часть уравнения делят на произведение $z_1 z_2$ [2]:



$$K' = \frac{[M_1^{z_1+}]^{1/z_1} [R_{z_2} M_2]^{1/z_2}}{[M_2^{z_2+}]^{1/z_2} [R_{z_1} M_1]^{1/z_1}};$$

для приведенного конкретного примера



$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2} [\text{R}_3 \text{Fe}]^{1/3}}{[\text{Fe}^{3+}]^{1/3} [\text{R}_2 \text{Ca}]^{1/2}}.$$

Очевидно, что $K' = K^{1/(z_1 z_2)}$ или, для взятого примера, $K' = K^{1/6}$.

Осмотическая теория ионообменных процессов. Как известно, под осмотическим давлением понимают внешнее давление, которое должно быть оказано на раствор, чтобы давление его насыщенных паров стало равным давлению насыщенных паров чистого растворителя. В большинстве экспериментальных методов осмотическое давление характеризуется высотой столба жидкости, возникающего в осмотическом процессе при переходе соответствующего количества чистого растворителя в исследуемый раствор. Работа A осмотического изотермического переноса n молей воды равна

$$A = nRT \ln (a_p/a_n),$$

где a_p и a_n — активность воды в растворе и в ионите соответственно.

Грегор [3], исходя из представления об ионитах как полиэлектролитных системах, предложил осмотическую теорию обмена. Предполагается, что упругие силы матрицы подобны давлению, причем увеличение объема ионита сопровождается пропорциональным ростом давления. Избирательность ионита характеризуется изменением его объема при изменении ионного состава раствора:

$$RT \ln K = \pi (z_1 V_2 - z_2 V_1) + RT \ln (\varphi_2^{z_1} / \varphi_1^{z_2}),$$

где π — давление набухания; V — объем гидратированных ионов; φ — активность ионов.

В данном случае активность ионов не учитывает сольватации, поскольку она учтена в первом члене уравнения.

Осмотическое давление π рассчитывают по уравнению

$$\pi = (RT/V) \ln (a_p/a_n),$$

предполагая, что активность воды в ионитах аналогичного строения, но различной сшивки однозначно определяется содержанием воды. Поэтому содержание воды в сильносшитых ионитах значительно меньше. Под V понимают парциальные молярные объемы компонентов в фазе ионита,

активность φ определяют обычным способом, например по уравнению Гиббса–Доннана. Осмотическая теория недостаточно строго описывает обмен в разбавленных растворах, типичных для применения ионообменных процессов. Экспериментально невозможно непосредственно обнаружить избыточное осмотическое давление, поэтому осмотические представления имеют вспомогательное значение.

Рассмотрение ионного обмена как мембранного равновесия и как гетерогенной химической реакции двойного обмена приводит в основном к одинаковым выводам. Различие между обеими концепциями состоит, так сказать, в значении константы равновесия, которая при подходе с позиций мембранного равновесия тождественно равна единице, а при подходе с позиций химической реакции имеет строго определенную для каждой изучаемой системы величину. По-видимому, расхождение этих двух результатов заключается в различии исходных положений: в то время как при мембранном равновесии в качестве исходного принимают полностью диссоциированное состояние системы, при химической реакции (иначе она не произойдет как таковая) принимают образование недиссоциированных ионных пар. Вероятно, в различных случаях наблюдается разная степень диссоциации (ионизации) ионита в той или иной форме, что и обуславливает целесообразность сохранения обеих точек зрения на процесс. Рассмотрение процесса ионного обмена как химической реакции (образование пар) представляется более наглядным и удобным для количественного описания (значения констант обмена могут быть, например, табулированы) и будет положено в основу дальнейшего изложения. Для расчета ионообменных равновесий правильнее использовать закон действующих масс, рассматривая воду как равноправный компонент ионообменной системы. Тогда константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_w = \frac{\bar{a}_1^{1/z_1} a_2^{1/z_2}}{\bar{a}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w} \right)^w$$

Термодинамическая константа равновесия K_w , пригодная для расчета термодинамических функций, должна включать коэффициенты активности ионов:

$$K_w = K \frac{\varphi_{01C}^{1/z_1}}{\varphi_{02C}^{1/z_2}}$$

где φ_{0iC} — коэффициенты активности компонентов в набухшем ионите с концентрацией C_{0i} , причем при $C=0$ $\varphi_{iC} = 1$ (стандартное состояние).

Для расчета константы равновесия и коэффициентов активности необходимы данные о распределении ионов между фазами, а также о зависимости концентрации компонентов в фазе ионита \bar{a}_i (следовательно, и о набухаемости w , и активности растворителя) от степени обмена и коэффициентов активности в моноионных формах. Определять эти две последние величины в настоящее время еще не умеют. Однако можно экспериментально определить активность растворителя, а коэффициенты активности ионов в ионите рассчитать по уравнению Гиббса–Дюгема.

Активность растворителя в набухшем ионите \bar{a}_w меньше, чем в равновесном растворе, поскольку матрица оказывает сопротивление проникновению в ионит растворителя. Эта сила противодействия в осмотической теории отождествляется с осмотическим давлением. Однако в аспекте активности нет необходимости конкретизировать природу этой силы.

1.2. Ионообменная динамика

Константы обмена различны для разных ионов: чем легче один ион замещает на функциональной группе другой ион (при условии равенства их концентраций в растворе и заряда), тем больше значение константы обмена. Ион, заряд которого больше, при прочих равных условиях легче замещает другой ион. Итак, для характеристики равновесия ионного обмена используют набор констант, включающий обменную емкость ионита, константы ионного обмена и заряды участвующих в обмене ионов.

Несмотря на то что ионный обмен связан с быстрым электростатическим взаимодействием, равновесие в ионообменной системе устанавливается не мгновенно. Это обусловлено тем, что при переходе из свободного состояния в жидкой фазе в связанное в твердой фазе (или наоборот) ион преодолевает макроскопически значимое расстояние: его путь проходит через малоподвижную и поэтому обедненную по ионам пленку жидкости вокруг зерна ионита (стадия внешнедиффузионной кинетики) и внутри зерна ионита до соответствующей функциональной группы (стадия внутридиффузионной кинетики). Величина коэффициентов внешней, а тем более внутренней (твердофазной) диффузии обычно не превышает 10^{-5} см²/с, что позволяет оценить соответствие линейного масштаба разнесенности фаз (размер зерна ионита) и характерного времени установления равновесия. Таким образом, основными характеристиками ионообменной кинетики являются внешне- и внутридиффузионные коэффициенты и размеры зерен ионита.

Если жидкую и твердую фазы привести в движение друг относительно друга, возникает режим ионообменной динамики, степень участия в котором равновесных и кинетических факторов определяется скоростью относительного движения фаз и протяженностью области их контакта. В динамике часто жидкую фазу называют также подвижной, а твердую — неподвижной фазой. Главное отличие динамического режима от равновесного или кинетического заключается в том, что в последних твердая фаза выступает как одно целое, а в динамике разные слои неподвижной фазы оказываются в разных условиях, которые определяются результатами ионного обмена на предыдущих по ходу движения подвижной фазы слоях ионита. Поэтому, кроме концентраций в твердой и жидкой фазах и времени (как в кинетическом процессе), в динамическом процессе важна еще одна переменная — координата внутри области контакта фаз в направлении движения подвижной фазы.

Если сравнить поведение равнозарядных ионов в динамических условиях, то очевидно, что ион с большей константой обмена будет в большей мере присутствовать в неподвижной фазе в сравнении с подвижной (отношение соответствующих концентраций называется коэффициентом

распределения данного иона). Поскольку ион, представленный в подвижной фазе в меньшей степени, чем в неподвижной фазе, слабее переносится подвижной фазой, то фронт иона с большей константой обмена движется в динамике с меньшей скоростью, чем в случае иона с тем же зарядом, но с меньшей константой обмена (в общем случае разнозарядных ионов вместо констант обмена следует сравнивать коэффициенты распределения).

Из приведенного рассуждения следуют два вывода: 1. ионы разной природы, вообще говоря, переносятся подвижной фазой в области контакта фаз с разной скоростью; 2. скорость движения фронтов ионов с ненулевыми коэффициентами распределения меньше скорости подвижной фазы. Эти два следствия природы ионообменной динамики обусловили две важнейшие ее функции: *разделение* смесей ионов и *накопление* (концентрирование, извлечение) ионов из растворов. Такая важная область применения ионообменной динамики, как очистка веществ, в разных случаях осуществляется либо по механизму разделения смесей, либо как накопление загрязнителей. Первое используется в противоточных установках, в препаративных хроматографах, а второе, например, в установках по деминерализации воды.

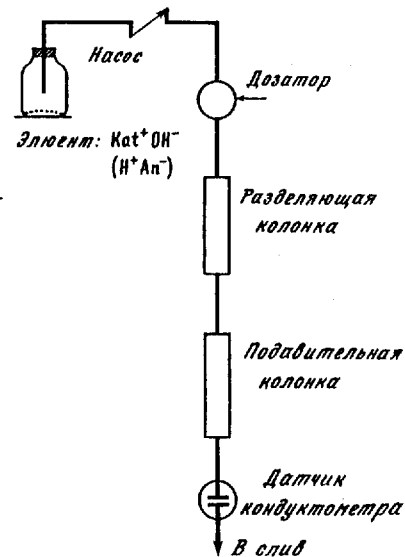
1.3. Ионообменная и ионная хроматографии

Первая функция ионообменной динамики — разделение смесей ионов — имеет специальное название: **ионообменная хроматография**. Она предусматривает создание таких динамических режимов ионного обмена, когда в области контакта фаз отдельным компонентам смесей ионов или их группам соответствуют компактные непересекающиеся зоны. Возможность получения отдельных зон компонентов привела к широкому использованию ионообменной хроматографии для извлечения различных веществ из природных или технологических растворов и их очистки. С другой стороны, возможность получения отдельных зон компонентов смесей способствовала повышению селективности определения ионов различными методами анализа (спектрофотометрия, радиометрия, потенциометрия, полярография и др.).

Но не всегда то, что хорошо в технологии, является удобным в анализе (как, впрочем, и наоборот); традиционная колоночная ионообменная хроматография оказалась очень длительным, многостадийным, малоэффективным, трудно поддающимся автоматизации средством подготовки смесей ионов к анализу. Несмотря на то что ионообменная хроматография реализовала универсальное свойство диссоциирующих веществ — способность участвовать в ионном обмене — для разделения, этот метод не смог однако широко реализовать универсальное свойство ионных смесей — электропроводность — в детектировании. Использование кондуктометрии в ионообменной хроматографии затруднено высоким фоновым сигналом подвижной фазы (элюента) по сравнению с сигналами определяемых компонентов. Здесь малоэффективна даже электрическая компенсация фонового сигнала, поскольку вследствие эквивалентности ионного обмена ионная концентрация раствора в датчике постоянна. Тем не менее использование кондуктометрии особенно необходимо для создания универсаль-

Рис. 1.1. Базовая (двухколоночная) схема аналитической системы ионного хроматографа

Реакции подавления. В анионном разделении: для элюента $R^-H^+ + Kat^+OH^- \rightarrow R^-Kat^+ + H_2O$; для компонента смеси (А⁻) $R^-H^+ + Kat^+A^- \rightleftharpoons R^-Kat^+ + H^+A^-$. В катионном разделении: для элюента $R^+OH^- + H^+An^- \rightleftharpoons R^+An^- + H_2O$; для компонента смеси (Me⁺) $R^+OH^- + Me^+An^- \rightleftharpoons R^+An^- + Me^+OH^-$



ных методик анализа смесей анионов. Возникшее диалектическое противоречие между универсальностью разделения ионов и ограниченностью их детектирования явилось причиной разработки нового экспрессного метода анализа ионных смесей, сочетающего в себе ионообменное разделение и кондуктометрическое детектирование — **ионной хроматографии**.

Обычно отмечают два существенных отличия ионной хроматографии от традиционной ионообменной хроматографии, заключающиеся в применении малоемких ионитов для разделения и в использовании принципа ионообменного подавления электропроводности специально подобранных элюентов. Применение малоемких разделяющих ионитов преследует две цели: снижение концентрации элюента и повышение экспрессности метода. Снижение концентрации элюента переводит процесс ионного обмена в линейные области изотерм обмена разделяемых компонентов на ионы элюента, что соответствует максимальным коэффициентам селективности в данной системе и способствует снижению предела обнаружения, поскольку снижается величина флуктуаций, связанных с неидеальностью системы. Снижение концентрации элюента необходимо и для успешного ионообменного подавления электропроводности элюента.

Метод заключается в пропускании элюента с разделенными компонентами смеси ионов через ионит в форме таких ионов, которые образуют с ионами элюента труднодиссоциирующие соединения, а с ионами пробы — хорошодиссоциирующие соединения (рис. 1.1). Например, при анализе катионов в качестве элюента нужно брать раствор кислоты, а подавительный сорбент в виде анионита в гидроксильной форме. При этом элюент в подавительной колонке превращается в воду, а катионы щелочных и щелочноземельных металлов в межзерновом пространстве подавительной колонки будут образовывать соответствующие гидроксиды. Аналогичным образом подбирают пару элюент—подавительный сорбент при анализе анионов: элюент — основание, подавительный сорбент — катионит в водородной форме. В этом случае определяемые анионы поступают в датчик кондуктометра в виде соответствующих кислот.

В литературе приводятся различные пары элюент—подавительный сорбент как для анионной, так и для катионной хроматографии, где

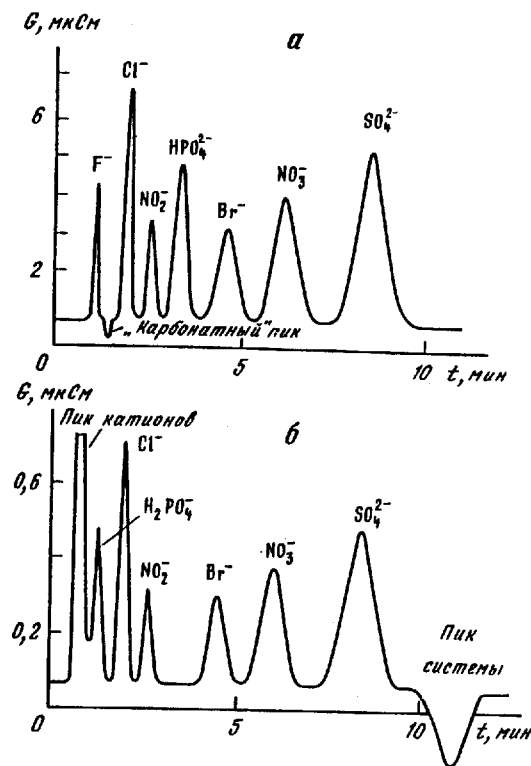


Рис. 1.2. Разделение модельной смеси анионов по двухколоночной (а) и одноколоночной (б) схемам ионной хроматографии

элюент переводится в такие труднодиссоциирующие соединения, как бензойная кислота, фенол, вода, угольная кислота, хлорид серебра, иодид серебра и др. Сравнительно недавно была реализована идея использовать в качестве элюента амфотерные вещества, например аминокислоты, которые в разделяющей колонке являются элюентом, а в подавительной колонке сорбируются как ионы противоположного знака, обмениваясь на соответствующий ион воды [4].

Другая возможность снизить фоновый сигнал элюента по сравнению с электропроводностью определяемых ионов заключается в использовании в качестве элюентов веществ, имеющих низкую эквивалентную электропроводность. В этом случае, хотя в датчике кондуктометра, расположенном после разделяющей колонки, и сохраняется суммарная концентрация ионов, сигнал будет возрастать в присутствии более подвижных ионов анализируемой смеси. Элюенты в таких системах должны иметь очень низкую концентрацию (порядка 10^{-4} М и ниже), так как возрастает влияние помех, связанных с неидеальностью системы. Соответственно для разделения в таких условиях требуются также малоемкие иониты (1–10 мкэкв/мл). Этот вариант ионной хроматографии, названный одноколоночным, исключает подавительную колонку и вызываемое ею до-

полнительное размывание пиков, однако он имеет существенно более низкую чувствительность, чем двухколоночный вариант.

Чувствительности двухколоночного и одноколоночного вариантов в случае, если квадрат концентрации элюента в одноколоночном варианте C_E^2 равен константе диссоциации элюента в детекторе двухколоночного варианта K_{1E}^d , относится как подвижность протона Λ_H (или гидроксила) относится к разности подвижностей иона пробы Λ_i и иона элюента одноколоночного варианта Λ_E (что обычно составляет порядок). Если же концентрация элюента в одноколоночном варианте больше указанной величины ($C_E > \sqrt{K_{1E}^d}$), различие в чувствительности будет еще больше. Существенным недостатком одноколоночного варианта ионной хроматографии является присутствие пика суммы противоионов (например, катионов при анионном анализе), который мешает определению малоудерживаемых компонентов – лития, фторидов и т.д. (рис. 1.2).

Другим направлением в ионной хроматографии является использование большего числа колонок в хроматографической системе. Например, определение слабодиссоциирующих соединений (аммония, аминов или органических кислот) сильно затрудняет нелинейная зависимость кондуктометрического сигнала от концентрации вещества. В таких случаях после подавительной колонки целесообразно использовать сорбенты, переводящие эти вещества в хорошодиссоциирующие соединения. Дополнительное размывание пиков, вызываемое третьими колонками хроматографической системы, незначительно из-за небольшого объема колонок, однако их применение значительно расширяет область линейности сигнала [5].

Компромиссным решением, обеспечивающим слабое послеколоночное размывание, как в одноколоночном варианте, и высокую чувствительность определения, как в двухколоночном варианте, является схема ионной хроматографии с мембранными подавителями. В предложенном и выпускаемом фирмой "Dionex" мембранном подавителе элюент с разделенными компонентами смеси анионов контактирует с сантимолярной серной кислотой через катионообменную мембрану, пропускающую только ионы натрия и водорода (рис. 1.3). В результате этого процесса все ионы натрия элюата полностью заменяются ионами водорода постоянно обновляющейся кислоты. Мембранные подаватели имеют небольшой объем, и большое отношение длины канала к его сечению обеспечивает малое размывание пиков. Кроме того, использование мембранных подавателей позволяет отказаться от регенерации сорбентов, применяющихся в подавительных колонках, и связанной с ней нестабильностью аналитической системы.

Недавно предложен новый метод усиления кондуктометрического сигнала при добавлении после разделяющей колонки твердофазного реагента (ТФР). В качестве ТФР в послеколоночной реакции используется суспензия тонкоизмельченного катионита в H^+ -форме. Электропроводность такой суспензии (1% твердой фазы) не должна превышать 20 мксМ/см. Сопутствующие ТФР анионы удаляют во вспомогательной линии путем пропускания суспензии через колонку с высокоемким анионитом в OH^- -форме (рис. 1.4). На основе нового принципа усиления кондуктометрического детектирования предложены градиентные системы

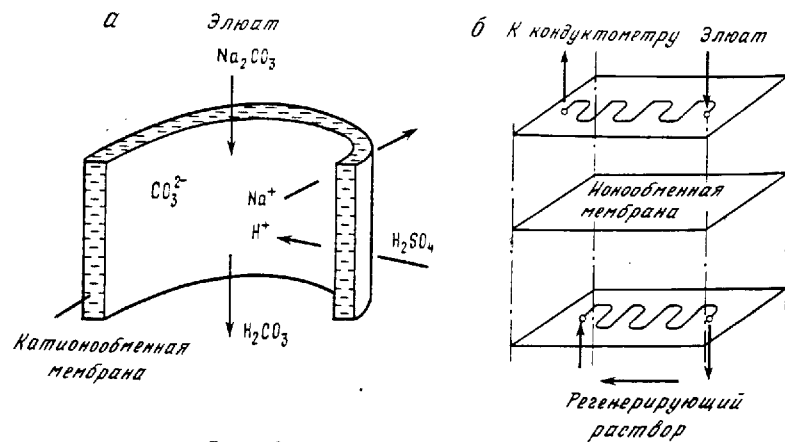


Рис. 1.3. Мембранные подавители
а – половолоконистый; б – плоский

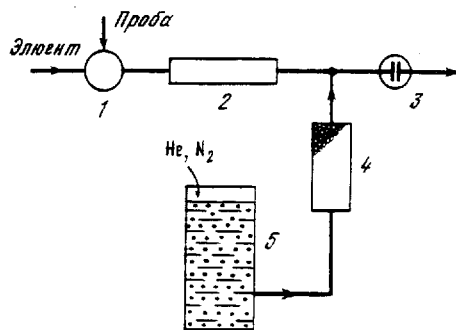


Рис. 1.4. Схема использования твердофазного реагента для усиления кондуктометрического сигнала

1 – дозатор пробы; 2 – разделяющая колонка; 3 – ячейка кондуктометра; 4 – колонка с анионитом в OH^- -форме, 5 – бак с суспензией катионита в H^+ -форме

для хроматографического разделения неорганических анионов широкого спектра удерживания и низших карбоновых кислот, где в качестве элюента используются карбонатные, боратные и щелочные растворы [6].

Для улучшения идентификации компонентов, более полного анализа смесей в ионной хроматографии наряду с кондуктометрией используют потенциометрию, кулонометрию, спектрофотометрию и др.

Ионной хроматографии – высокоэффективному, экспрессному хроматографическому методу анализа ионных смесей помимо многочисленных статей, развивающих метод или показывающих его широкие возможности в анализе конкретных объектов, посвящено несколько книг [7–10], в которых дан обширный методологический и экспериментальный материал. (Список, приведенный в конце главы, отнюдь не претендует на полноту.) На наш взгляд, этим публикациям свойственны два недостатка: 1) слабое теоретическое описание процесса ионной хроматографии, в особенности кинетических эффектов; 2) в них не рассмотрен вопрос: что надо предпринять в ситуациях, которые еще не проиллюстрированы примерами? (т.е. как надо анализировать неизвестные смеси). Этим вопросам в первую очередь и посвящена настоящая книга.

1. Small H., Stevens T., Bouman W. // Anal. Chem. 1975. P. 1801.
 2. Никольский Б.П., Пармонова В.И. // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 1535.
 3. Gregor H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 642.
 4. Ivey J.P. // J. Chromatogr. 1983. Vol. 267. P. 218.
 5. Vouyoucos S.A. // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 401.
 6. Jandik P. et al. // Chromatographia. 1990. Vol. 10, N 9. P. 509.
 7. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. 224 с.
 8. Smith F.C., Chang R.C. The practice of ion chromatography. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1983. 218 p.
 9. Weiss J. Handbuch der Ionenchromatographie. Weinheim, 1985.
 10. Shpigun O.A., Zolotov Yu.A. Ion chromatography in water analysis. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1988. 188 p.
- (Имеется русский перевод: Шпигун О.А. и Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во Московского ун-та, 1990. 198 с.)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. Принципы существующих методов расчета хроматографических процессов

Современная теория хроматографии базируется на физико-химическом моделировании сорбционных процессов. В зависимости от концепции той или иной модели описание хроматографических процессов становится более или менее глубоким и точным. Изложение различных подходов в теории хроматографии по-видимому целесообразно вести в направлении к моделям, наиболее полно отражающим сущность хроматографических процессов.

2.1.1. Нулевой уровень описания: геометрия хроматографической кривой

Хроматографическая кривая (рис. 2.1) представляет собой огибающую совокупности гауссовых кривых, построенных в координатах сигнал детектора—время, различающихся положением максимумов и имеющей общую ось абсцисс (нулевую линию). Нуль оси абсцисс соответствует началу процесса, абсциссы максимумов кривой называются временами удерживания соответствующих компонентов t_i . При хроматографическом разделении различных смесей на одной и той же системе в одинаковых условиях одному и тому же веществу соответствует одно и то же время удерживания. Особую роль играет величина времени вывода неудерживаемого компонента t_0 — минимально возможное время удерживания в данной системе. При вычитании этой величины из времени удерживания получают исправленное время удерживания компонента t_i' . Отношение исправленных времен удерживания двух произвольных компонентов называется коэффициентом селективности хроматографической системы к этим компонентам:

$$\alpha_{ij} = t_i' / t_j'; \quad t_i' = t_i - t_0. \quad (2.1)$$

Коэффициенты селективности менее информативны, чем времена удерживания, но они не зависят от скорости потока элюента и размеров колонок и поэтому являются более фундаментальными характеристиками сорбентов и компонентов смеси.

Степень разделения компонентов характеризуется также и шириной пиков. Квадрат отношения исправленного времени удерживания к дисперсии пика (или к полуширине пика τ_i с соответствующим коэффициентом) мало зависит от рода компонента и называется эффективностью хромато-

графической системы N_i ,

$$N_i = 8 \ln 2 (t_i' / \tau_i)^2, \quad (2.2)$$

которая измеряется как число теоретических тарелок (т.т.).

Величина, выражающая степень разделения каких-либо двух компонентов, называется критерием разделения R_{ij} и равна отношению разности времен удерживания каких-либо двух компонентов к сумме полуширин их пиков¹:

$$R_{ij} = (t_i - t_j) / (\tau_i + \tau_j). \quad (2.3)$$

Содержание компонента в исходной смеси находят по площади соответствующего пика, умножив ее на калибровочный коэффициент.

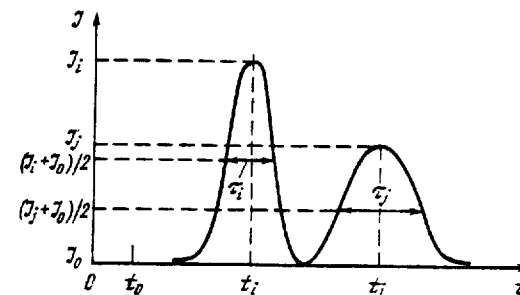


Рис. 2.1. Выходная кривая хроматографического разделения двух компонентов

На таком уровне описания процесса можно лишь провести качественный и количественный анализ разделенной смеси, классифицировать по селективности и эффективности уже изученные системы, однако такое описание не позволяет получить какие-либо априорные рекомендации по выбору системы и проведению хроматографического процесса. К сожалению, этот подход широко распространен и используется как единственный при решении многих хроматографических задач.

2.1.2. Первый уровень описания: полуэмпирический подход

Хроматографическая система в таком описании уже не представляется как "черный ящик", напротив, здесь результаты разделения ставятся в соответствие таким характеристикам системы, как размеры колонок, зернение сорбентов и скорость элюента. В теориях этого уровня описания процесс рассматривается как состоящий из двух этапов: перенос вещества к сорбенту (кинетика) и сорбционное равновесие в системе сорбент—компонент смеси. Соответственно характеристики процесса подразделяются на

¹ В литературе дается определение величины разрешения двух пиков R_S :

$$R_S = 2(t_i - t_j) / (\omega_i + \omega_j),$$

где ω — ширина пика в его основании, определяемая посредством построения касательных к крутым склонам пиков. Различие между R_S и R_{ij} в (2.3) для гауссовых пиков выражается постоянным коэффициентом пропорциональности: $R_S = 1,18R_{ij}$, поскольку по определению $\tau_i = 0,59\omega_i$.

равновесные и кинетические. К равновесным хроматографическим характеристикам относят времена удерживания и коэффициенты селективности, поскольку положение максимумов пиков зависит только от равновесных свойств системы. К кинетическим хроматографическим характеристикам относят эффективность хроматографической системы и критерий разделения, так как ширина пиков сильно зависит от того, насколько быстро идет процесс массопереноса.

Равновесие сорбционной системы выражается изотермой сорбции, функционально связывающей равновесные концентрации вещества в подвижной и неподвижных фазах. В хроматографии обычно имеют дело с небольшими концентрациями веществ, что соответствует начальным участкам изотерм, т.е. линейным участкам Генри:

$$a_i = \Gamma_i C_i, \quad (2.4)$$

где a — концентрация вещества в фазе сорбента; C — концентрация в подвижной фазе; Γ — коэффициент распределения.

На основании модели равновесной динамики, где кинетика предполагается бесконечно быстрой, находят связь между временем удерживания и коэффициентом распределения:

$$t_i = t_0 + \Gamma_i l / v. \quad (2.5)$$

Здесь t_0 — время, затрачиваемое на вытеснение пустого объема системы от дозатора до датчика детектора; l — длина разделяющей колонки; v — линейная скорость элюента.

В большинстве случаев пустой объем вспомогательных частей хроматографа пренебрежимо мал по сравнению с объемом колонки, поэтому для t_0 имеем

$$t_0 = \epsilon l / v, \quad (2.6)$$

где ϵ — порозность слоя сорбента.

Если хроматограф содержит несколько элементов между дозатором и детектором, то

$$t_0 = \sum_k \epsilon_k W_k / \omega, \quad (2.7)$$

где W_k — объем элемента схемы; ω — объемная скорость элюента.

Согласно (2.5), коэффициенты селективности можно выразить формулой

$$\alpha_{ij} = \Gamma_i / \Gamma_j, \quad (2.8)$$

где α_{ij} — коэффициент селективности для компонентов с номерами i и j .

Таким образом, равновесные хроматографические характеристики можно определить, зная коэффициенты распределения компонентов, не зависящие от геометрических и гидродинамических параметров системы. Коэффициенты распределения в теориях первого уровня описания являются изначальными параметрами сорбционного равновесия и определяются экспериментально.

Хроматографические теории этого уровня обычно рассматривают не коэффициент распределения Γ , а коэффициент емкости k , определяемый

как

$$k_i = (t_i - t_0) / t_0.$$

Поскольку

$$t_0 = (1/\omega) \sum_{s=1}^m \epsilon_s W_s$$

и

$$\Gamma_i = (\omega / W_1) (t_i - t_0),$$

то

$$k_i = \Gamma_i W_1 / \sum_{s=1}^m \epsilon_s W_s$$

или

$$\Gamma_i / k_i = \epsilon_1 + \sum_{s=2}^m \epsilon_s W_s / W_1,$$

где m — количество элементов хроматографической системы, расположенных между дозатором и датчиком детектора; W_s и ϵ_s — объем s -го элемента и его порозность соответственно (дополнение порозности до 1 называют *фазовым отношением*); индекс "1" обозначает параметры разделяющей колонки.

Поскольку коэффициенты распределения обусловлены не только природой активных центров сорбента и компонентов смеси, но и природой и концентрацией элюента, они не могут служить фундаментальными характеристиками системы сорбент—компонент смеси. В связи с этим описанный подход расчета равновесных хроматографических характеристик является полуэмпирическим.

Для описания кинетики сорбционных процессов используют диффузионные модели и принцип кинетического запаздывания. В применении к хроматографическому процессу они выражаются во введении понятия теоретической тарелки (т.т.) — участка слоя сорбента такой высоты, что на этом участке за время прохождения его элюентом успевает устанавливаться сорбционное равновесие. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ) связана с эффективностью колонки простым соотношением:

$$h = l / N, \quad (2.9)$$

где h — ВЭТТ; l — длина колонки; N — эффективность колонки.

С другой стороны, согласно определению, ВЭТТ должна быть связана с кинетическими константами массопереноса в слое сорбента. Существует ряд соотношений, описывающих эту связь. Наиболее универсальна и популярна в хроматографии формула Ван-Деемтера, выведенная в рамках упрощенной аддитивной диффузионной модели хроматографического процесса [1] (рис. 2.2.):

$$h = A/v + B + Cv, \quad (2.10)$$

где A , B и C — кинетические постоянные, определяемые экспериментально; v — линейная скорость элюента. По найденной таким образом ВЭТТ, ис-

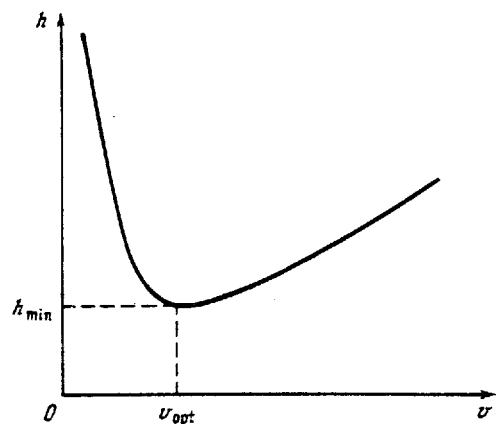


Рис. 2.2. Зависимость ВЭТТ от скорости элюента (по Ван-Деемтеру)

пользуя (2.9), находят эффективность колонки, затем вычисляют полуширину пиков⁴ и критерий разделения.

Коэффициенты A , B и C в (2.10) не являются фундаментальными постоянными хроматографической системы. Они зависят от коэффициентов продольной, внешней и внутренней диффузии, разме-

ров зерен, их структуры, ширины фракции сорбента, от рода диффундирующих веществ. Поэтому описанный подход к расчету кинетических хроматографических характеристик обладает ограниченной предсказательной силой и является, по существу, полуэмпирическим (табл. 2.1).

В целом, теории первого уровня описания правильно (с точки зрения более полной теории) объясняют связь хроматографических характеристик с геометрическими и гидродинамическими параметрами системы, однако в них отсутствует связь с фундаментальными сорбционными параметрами (константами равновесия и диффузии), что делает невозможным априорный расчет хроматографической системы для решения конкретной хроматографической задачи.

Таблица 2.1

Факторы, влияющие на результат анализа (неучтенные моделями нулевого и первого уровней теоретического описания)

Фактор	Нулевой уровень	Первый уровень	Характеристики анализа
Равновесие			
Концентрация и род элюента	-	+	Время удерживания, селективность, порядок выхода ионов, степень разделения
Емкость и тип функциональных групп сорбента	-	-	То же
Природа разделяемых ионов	+	+	Селективность, время удерживания
Размеры колонок	-	+	Время анализа
Кинетика			
Зернение	-	+	ВЭТТ, пределы обнаружения ионов
Характеристики сорбентов	-	-	То же
Кинетические свойства разделяемых ионов	-	-	То же
Размеры колонок	-	+	Эффективность, степень разделения

Примечание. Если модель рассматриваемого уровня учитывает влияние указанного фактора на характеристику анализа, ставится "+", в противном случае "-".

2.1.3. Второй уровень описания: хроматография с позиции теории динамики сорбции

В основе теории динамики сорбции лежат следующие положения: 1) термодинамический подход в описании сорбционного равновесия; 2) диффузионные модели кинетики, использующие законы Фика; 3) дифференциальное выражение закона сохранения вещества.

Теория динамики сорбции успешно применяется для решения различных сорбционных задач, в том числе и в описании процесса хроматографии. С ее помощью все хроматографические характеристики можно выразить через фундаментальные физико-химические константы сорбционных процессов. Эти величины либо затабулированы, либо могут быть найдены независимыми способами. Теория динамики сорбции позволяет априори, путем осуществления последовательных математических операций, по заданным константам и с учетом ограничений, вытекающих из сущности анализа, рассчитать процесс оптимального разделения произвольной смеси, указать параметры системы, выбрать элюент и скорость его пропускания для получения такого разделения. На рис. 2.3 приводятся ряды основных констант, используемых в подходах второго уровня описания хроматографического разделения смесей ионов.

2.2. Описание хроматографического разделения смесей ионов на основе представлений динамики сорбции

2.2.1. Математическая модель ионообменной хроматографии

Второй уровень описания хроматографического процесса наиболее полно может быть применен для ионообменной (и ионной) хроматографии. Это связано с тем, что для ионного обмена установлен общий закон равновесия — уравнение Никольского, связывающее равновесные концентрации в фазах посредством фундаментальных физико-химических постоянных — констант ионного обмена, и с тем, что механизмы внешней и внутренней диффузии для ионообменных процессов достаточно хорошо изучены.

Математическая модель динамики сорбции включает уравнения баланса, кинетики и изотермы для каждого компонента, а также начальные и граничные условия. Математическая модель ионообменных процессов в общем виде записывается следующим образом [2]: уравнения равновесия

$$(a_i^p/C_i^p)^{1/z_i} = K_{ij} (a_j^p/C_j^p)^{1/z_j}; \quad (2.11)$$

уравнения кинетики: внешняя диффузия

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \beta_i (C_i - C_i^p); \quad (2.12)$$

внутренняя диффузия

$$\frac{\partial a_{i\rho}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 a_{i\rho}}{\partial r^2}, \quad a_i = \frac{3}{R^3} \int_0^R a_{i\rho} r^2 dr; \quad (2.13)$$

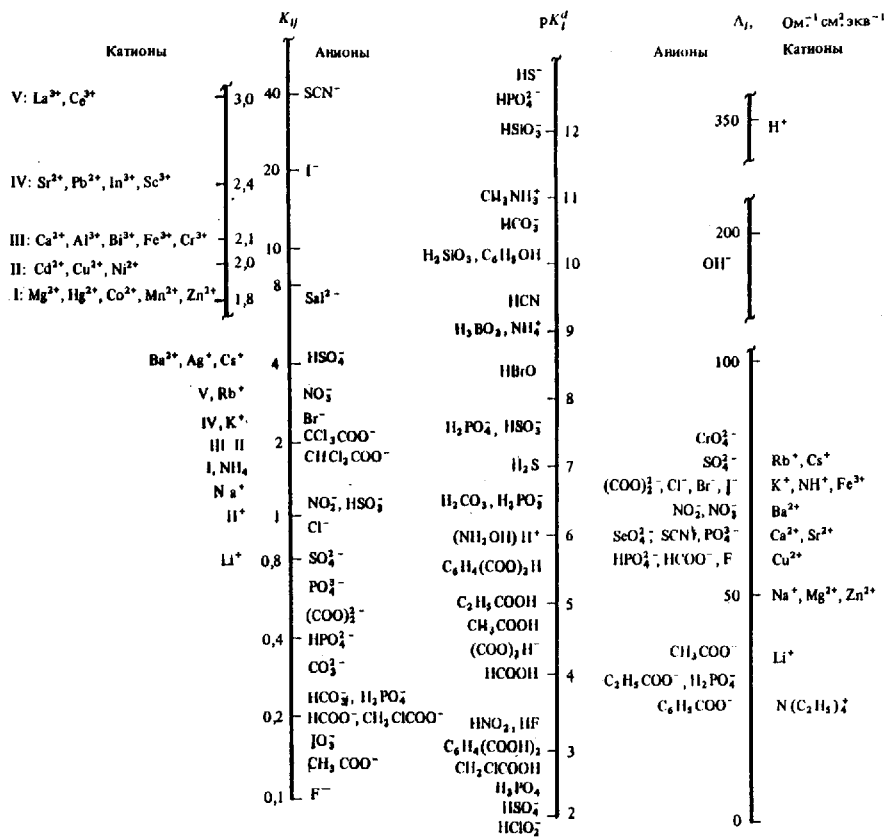


Рис. 2.3. Фундаментальные свойства ионов и ионитов, используемые (среди прочих) в подходах второго уровня описания: константы ионного обмена (K_{ij}), константы диссоциации (K_i^d) и эквивалентные электропроводности (Λ_i)

Данные по константам ионного обмена относятся к сильнокислотным катионитам типа Dowex 50 X 8 и к высокоосновным анионитам типа Dowex 1 X 8

уравнения баланса

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}); \quad (2.14)$$

уравнения электронейтральности

$$\sum_i C_i z_i = C_0 \quad (2.15)$$

и эквивалентности обмена

$$\sum_i a_i z_i = a_0, \quad (2.16)$$

где a и C — концентрации в фазах ионита и раствора; i и j — индексы, соответствующие различным компонентам раствора; индекс "р" обозначает равновесные, а "ρ" — локальные величины; z_i — заряд иона; K_{ij} — кон-

Таблица 2.2
Связи математической модели

Элементы модели	Равновесие	Кинетика
Факторы	a_0, C_0, K_{ij}, z_i	β_i, D_l, D_e
Уравнения	(2.16), (2.15), (2.11)	(2.12), (2.13), (2.14)
Промежуточные параметры	Γ	X, T
Объединяющее уравнение	(2.14)	
Асимптотическое решение для случая высокоэффективной хроматографии (2.21)		
Характеристики	t_i, α_{ij}	τ_i, N_i
Объединяющая формула	(2.3)	
Разрешение	R_{ij}	

станты ионного обмена; β_i и D_l — внешнедиффузионный коэффициент и коэффициент внутренней диффузии; r — внутренняя (радиальная) координата частицы ионита; R — радиус частицы ионита; x и t — координата в слое сорбента и время соответственно; v — линейная скорость потока жидкости; ϵ — порозность слоя, D_l — коэффициент продольной дисперсии; C_0 — суммарная концентрация не участвующих в обмене противоионов; a_0 — полная обменная емкость ионита (табл. 2.2).

Для элютивной хроматографии характерны следующие начальные и граничные условия:

$$C_i(0, x) = C_{0i} \delta(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (2.17)$$

$$C_i(t, 0) = 0, \quad C_E(t, 0) = C_0,$$

где C_E — концентрация элюента.

Система уравнений (2.11)–(2.17) сильно упрощается при введении безразмерных переменных X и T , определяемых как

$$X = x/\xi, \quad T = (t - \epsilon x/v)/\theta, \quad (2.18)$$

где характерные масштабы длины ξ и времени θ для различных стадий кинетики имеют следующие выражения:

$$\text{внешняя диффузия} \quad \xi_e = v/\beta, \quad \theta_e = \Gamma/\beta; \quad (2.19a)$$

$$\text{внутренняя диффузия} \quad \xi_I = vR^2/(15D\Gamma), \quad \theta_I = R^2/(15D); \quad (2.19b)$$

$$\text{продольная дисперсия} \quad \xi_l = D_l/v, \quad \theta_l = D_l\Gamma/v^2. \quad (2.19в)$$

Влияние кинетической стадии тем больше, чем больше величина характерного масштаба ξ или θ . Сравнивая приведенные величины ξ или θ для конкретных систем, можно пренебречь теми кинетическими стадиями, масштабы времени или длины которых относительно малы. Отношение θ_I к θ_e дает критерий H , которым удобно пользоваться при определении лимитирующей стадии кинетики:

$$H = \beta R^2 / (15D\Gamma). \quad (2.20)$$

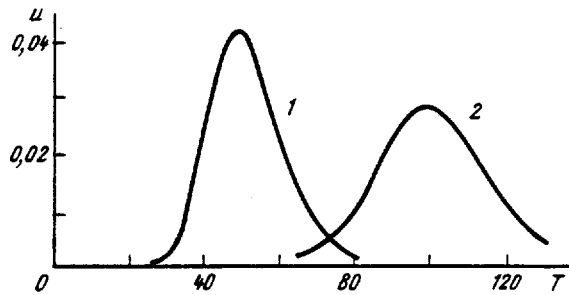


Рис. 2.4. Функция $u(X, T)$ для фиксированных значений $X = 50$ (1) и 100 (2)

Большим значениям H соответствует внутридиффузионная кинетика, а значениям $H \ll 1$ — внешнедиффузионная кинетика.

Для достаточно длинных колонн и больших времен элюирования ($X \gg 10$ и $T \gg 10$), что всегда выполняется в высокоэффективной хроматографии, решение системы уравнений (2.11)–(2.17) можно представить в виде асимптотического выражения [3] для безразмерной концентрации компонента в твердой фазе u_i (рис. 2.4):

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi T}} \exp\left[-\frac{(X-T)^2}{4T}\right]. \quad (2.21)$$

Величина u равна отношению содержания компонента в объеме X -го слоя сорбента к полной емкости сорбента в колонке в момент времени T .

2.2.2. Связь хроматографических характеристик с фундаментальными константами процесса

Из (2.21) непосредственно следуют выражения для хроматографических характеристик, введенных на нулевом уровне описания.

Время удерживания. Из (2.21) следует, что максимальная концентрация в "пике" достигается при $T=X$, или в размерных переменных:

$$t_i = \Gamma_i l / v + \epsilon l / v,$$

что в точности соответствует выражениям (2.5), (2.6), полученным для первого уровня описания. Однако коэффициент Генри (Γ) зависит от состава элюента. В ионной хроматографии для разделения анионов обычно используют раствор, содержащий одно- и двухзарядные анионы (например, анионы угольной кислоты или гидроксил и двухзарядный карбонат). Элюенты такого двухкомпонентного состава позволяют более эффективно, чем в случае однокомпонентного элюента, варьировать равновесные характеристики разделяемых компонентов.

Рассмотрим в общем виде равновесие в системе, где используется двухкомпонентный элюент с одно- и двухзарядными компонентами e_1 и e_2 , молярные концентрации которых равны C_1 и C_2 соответственно. Запишем ионообменные равновесия на ионите разделяющей колонки между ионами

пробы i и ионами элюента:

$$- \text{ для ионов } i \text{ и } e_1 \quad \Gamma_i^{1/z_i} = K_{i1} (a_1/C_1);$$

$$- \text{ для ионов } i \text{ и } e_2 \quad \Gamma_i^{1/z_i} = K_{i2} \sqrt{a_2/C_2};$$

$$- \text{ для ионов } e_1 \text{ и } e_2 \quad a_1/C_1 = K_{12} \sqrt{a_2/C_2}$$

(т.е. $K_{12} \equiv K_{i2}/K_{i1} \equiv 1/K_{21}$).

В случае линейности хроматографии, когда $a_i \ll a_0$ и $C_i \ll C_0$, условия электронейтральности и эквивалентности обмена (2.15), (2.16), следующие:

$$C_0 = z_i C_i + C_1 + 2C_2 \approx C_1 + 2C_2,$$

$$a_0 = z_i a_i + a_1 + 2a_2 \approx a_1 + 2a_2.$$

Совместное решение рассмотренных пяти уравнений дает уравнение для расчета коэффициента распределения иона пробы при элюировании его двухкомпонентным (с одно- и двухзарядными компонентами) элюентом:

$$\Gamma_i^{1/z_i} = \frac{K_{i2}^2 C_1}{4K_{i1} C_2} \left(\sqrt{1 + \frac{8K_{i1}^2 a_0 C_2}{K_{i2}^2 C_1^2}} - 1 \right). \quad (2.22)$$

Графически зависимость коэффициентов распределения от параметров элюента наиболее удобно представить в виде изолиний коэффициентов распределения ионов или величины, им обратно пропорциональной:

$$\varphi = K_{i1} / \Gamma_i^{1/z_i}.$$

Определенный таким образом параметр можно назвать обобщенной концентрацией элюента. Действительно, в унифицированной системе, где емкость сорбента равна единице, а элюент является однокомпонентным с однозарядным компонентом, по уравнению Никольского (2.11) концентрация элюента в точности равна φ . На основании (2.22) для безразмерных концентраций компонентов элюента, определяемых как $u_1 = C_1 / (2a_0)$, $u_2 = C_2 K_{i2}^2 / a_0$, получим уравнение

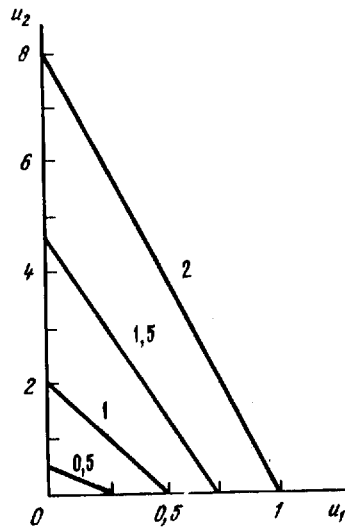
$$u_2 = \varphi^2 - 2\varphi u_1.$$

Придавая φ различные значения, на графике зависимости u_2, u_1 получим семейство прямых (рис. 2.5). Очевидно, эти линии являются также изолиниями коэффициентов распределения. Таким образом, коэффициент распределения связан с константами ионного обмена, емкостью разделяющего ионита, а также качественным и количественным составом элюента. Определив коэффициенты распределения из (2.22), можно найти времена удерживания компонентов и коэффициенты селективности, подставив Γ_i в (2.5) и (2.8).

Эффективность хроматографической системы по i -му компоненту (N_i) определяется, согласно нулевому уровню описания, формулой (2.2). Найдем N из (2.21). Как уже отмечалось, в максимуме пика $T=X$, поэтому ордината максимума равна $u_{\max} = 1/(2\sqrt{\pi X})$. Половине этого значения соответствуют два значения абсциссы $T_{1/2}$, согласно уравнению

$$\frac{u_{1/2}}{u_{\max}} \equiv \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{X}{T_{1/2}}} \exp\left[-\frac{(X-T_{1/2})^2}{4T_{1/2}}\right].$$

Рис. 2.5. Изолинии величины φ
Цифры на прямых — значения φ



Учитывая, что в высокоэффективной хроматографии должно выполняться неравенство $1 \ll X \gg |T_{1/2} - X|$, а согласно (2.18), $X = t'_i/\theta$ и $|T_{1/2} - X| = \tau_i/(2\theta)$. упростим это выражение:

$$\frac{\tau_i^2/(2\theta)^2}{4(t'_i/\theta)} \equiv \frac{\tau_i^2}{16\theta t'_i} \approx \ln 2,$$

то есть

$$\frac{\tau_i^2}{(t'_i)^2} \approx \frac{16 \ln 2}{t'_i/\theta},$$

откуда получим

$$N_i \approx \frac{1}{2} X_i. \quad (2.23)$$

Следовательно, высота теоретической тарелки h_i равна удвоенной величине характерного масштаба длины (2.19) лимитирующей кинетической стадии, а в общем случае из (2.18)–(2.20) и (2.23), (а также с учетом продольно-дисперсионного размытия, рассматриваемого ниже) следует

$$h_i/2 = (v/\beta_i)(1 + H_i) + D_i/(v \Gamma_i^2), \quad (2.24)$$

что отражено ранее в эмпирическом виде (2.10).

Соотношения (2.23) и (2.19) связывают кинетические характеристики хроматографического процесса с диффузионными константами, которые в свою очередь связаны с такими фундаментальными характеристиками ионов, как электрокинетические константы.

Коэффициент внешнедиффузионного массопереноса β_i выражается через размер зерен сорбента d (диаметр), линейную скорость жидкости v и кинетические константы ионов α_i по формуле

$$\beta_i = \alpha_i v^{0,5} d^{-1,5}, \quad (2.25)$$

где α_i — пропорциональны произведению $\epsilon^{-1}(1 - \epsilon)^{3/2} T_k^{2/3} (z_i \Lambda_i^{-1} + z_0 \Lambda_0^{-1})^{-2/3}$ [4] (индекс "0" использован для обозначения иона, с которым обменивается i -й компонент раствора). Если температура $T_k = 293$ К (20°C), а порозность слоя $\epsilon = 0,33$, то получим α_i (см $\cdot \text{с}^{-0,5}$):

$$\alpha_i = \frac{7 \cdot 10^{-4}}{(z_i/\Lambda_i + z_0/\Lambda_0)^{2/3}},$$

где Λ — эквивалентная электропроводность иона; z — заряд иона.

Коэффициент диффузии иона внутри ионита не является фундаментальной величиной, определяемой только природой ионита и диффундирующих ионов. Его величина зависит также от соотношения концентраций рассматриваемого компонента и конкурирующего, от степени отработки сорбента и др. Поэтому пользоваться в расчетах величиной коэффициента диффузии, однажды найденного для системы ионит—компонент при произволь-

ных условиях, было бы неверно. Согласно первому уровню описания и уравнениям (2.19) и (2.23), выходная кривая хроматографического опыта содержит данные по коэффициентам внутренней диффузии: по дисперсиям пиков можно оценить величины коэффициентов диффузии. Но дисперсии являются суммой нескольких связанных между собой вкладов. Например, в ионной хроматографии помимо размытия, обусловленного кинетикой в разделяющей колонке, существует влияние на ширину пика со стороны подавительной колонки, что мешает точному определению коэффициентов диффузии. Кроме того, как отмечалось, коэффициенты внутренней диффузии, найденные из одного опыта, не обязательно будут характеристиками другого опыта.

Для правильной оценки кинетических характеристик хроматографической системы необходимо иметь независимый способ определения коэффициентов диффузии ионов внутрь зерна разделяющего ионита. Механизм диффузии ионов внутрь полимерных ионитов можно описать достаточно упрощенно, если выполняются два условия: 1) отсутствие кнудсеновского диффузионного сопротивления, связанного со стесненностью движения иона; 2) отсутствие фольмеровской диффузии, указывающей на предпочтительность пристеночного движения внутри пор сорбента. Если размер иона с гидратной оболочкой составляет несколько десятых нанометра, то для выполнения первого условия необходимо, чтобы диаметр пор сорбента был не менее нескольких нанометров, т.е. по принятой классификации пор должны отсутствовать микропоры. Для выполнения второго условия необходимо, чтобы расстояния между соседними функциональными группами были больше нескольких дебаевских радиусов поля этих групп. Только в этом случае ион с равной вероятностью оторвется от функциональной группы в любом направлении.

Многие известные в настоящее время полимерные иониты удовлетворяют этим условиям: размер звена полимерной цепи, как правило, составляет несколько нанометров (это минимальный размер поперечного сечения поры); такое же расстояние между функциональными группами, что намного превышает дебаевский радиус однозарядных ионов в воде при нормальных условиях (несколько десятых нанометра).

В таких условиях диффузия ионов в зерно представляет собой периодический в статистическом смысле процесс (рис. 2.6). Ион внутри зерна может находиться либо на функциональной группе, т.е. в связанном состоянии, либо вне функциональной группы — в свободном состоянии. Среднее расстояние ρ , соответствующее периоду движения, ион проходит за время $\tau^* = \tau_s^* + \tau_l^*$, где τ_s^* — среднее время однократного взаимодействия иона с функциональной группой, τ_l^* — время между последовательными взаимодействиями иона с функциональными группами. Иными словами, за время τ^* ион в среднем успевает побывать один раз в связанном и один раз в свободном состоянии. Естественно, что перемещается ион только находясь в свободном состоянии, т.е. в жидкой фазе, заполняющей пустоты зерна, поэтому время τ_l^* , необходимое для диффузии иона в жидкой фазе на расстояние ρ , можно определить по формуле

$$\tau_l^* = \rho^2 / D_e. \quad (2.26)$$

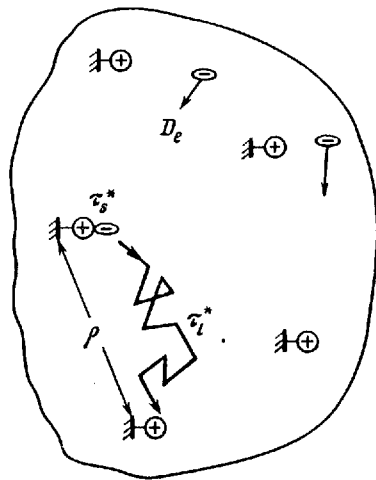


Рис. 2.6. Характерный эпизод диффузии иона в фазе полимерного ионита

Очевидно, таким же соотношением связан искомый коэффициент диффузии D :

$$D = \rho^2 / (\tau_s^* + \tau_i^*). \quad (2.27)$$

Связь между τ_s^* и τ_i^* можно найти из следующих соображений. Коэффициент распределения характеризует отношение концентрации иона в твердой фазе к концентрации иона в жидкой фазе, иначе говоря, отношение вероятностей нахождения иона в связанном и в свободном состояниях. Отсюда следует, что среднее время пребывания иона в

твердой фазе относится к среднему времени пребывания иона в жидкой фазе как концентрации иона в соответствующих фазах:

$$\tau_s^* / \tau_i^* = \Gamma_0, \quad (2.28)$$

где Γ_0 — коэффициент распределения, отнесенный к области зерна, в которой рассматривается диффузия. Подставив (2.26) и (2.28) в (2.27), получим

$$D = D_e / (1 + \Gamma_0). \quad (2.29)$$

Связь Γ_0 с измеряемым экспериментально коэффициентом распределения в слое сорбента Γ определяется соотношением $\Gamma_0 = \Gamma / (1 - \epsilon)$, где ϵ — порозность слоя. В случае полифункционального ионита эта связь имеет более сложный вид:

$$\Gamma_{0f} = \Gamma_f / [(1 - \epsilon) \kappa_f],$$

где κ_f — доля в зерне функциональных групп типа "f", а Γ_f подчиняется условию $\sum_f \Gamma_f = \Gamma$.

Коэффициент диффузии иона в воде D_e выражается через табличные величины по известной формуле:

$$D_e = RT\Lambda / (F^2 z), \quad (2.30)$$

где Λ — эквивалентная электропроводность иона; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея, z — заряд иона.

Отметим, что в ионообменной системе необходимо использовать не коэффициент самодиффузии иона, определенный, например, по формуле (2.29), а коэффициент взаимодиффузии, который для твердой фазы определяется через коэффициенты самодиффузии следующим образом [2]:

$$D_{\text{эф}} = \frac{D_i D_0 [q_0 (z_0^2 - z_i^2) + z_i^2]}{q_0 (D_0 z_0^2 - D_i z_i^2) + D_i z_i^2},$$

где q_0 — доля емкости сорбента, занятого ионами элюента (индекс "0"). Поскольку в линейной области хроматографии $q_0 \approx 1$, то с большой точностью $D_{\text{эф}} = D_i$. Иными словами, в хроматографии внутридиффузионные

Таблица 2.3

Коэффициенты диффузии, рассчитанные по формуле (2.29) и определенные экспериментально [5]

Ион	Сорбент	$\Gamma_{\text{терм}}^* \cdot 10^{-4}$	$D_i, \text{расч} \cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_i, \text{эксп} \cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	ϵ, ρ
Fe ²⁺	КФ-11	0,26	27	13	0,4
Fe ³⁺	КФ-11	0,0657	35	46	0,4
Co ²⁺	КБ-4	0,0540	130	300	0,4
Cu ²⁺	КБ-4	4,8	1,6	4,0	0,4
Cu ²⁺	КФ-11	3,2	2,3	0,30	0,4
Cu ²⁺	АНКБ-50	3,2	2,3	1,8	0,4
Cu ²⁺	ПА-12	1,6	4,7	2,0	0,4
Cu ²⁺	ВИОН КН-1	18	0,63	0,20	1,2 (ρ)
Cu ²⁺	МТИЛОН	4,8	1,6	1,5	1,2 (ρ)
Cl ⁻	АН-31	0,0684	110	120	0,5
НСrO ₄ ⁻	ВИОН АН-1	6,7	3,2	3,1	1,2 (ρ)

* Термодинамический коэффициент распределения рассчитывали из экспериментального значения по формулам: для зернистого сорбента $\Gamma_{\text{терм}} = \Gamma / (1 - \epsilon)$, для волокнистого — $\Gamma_{\text{терм}} = \Gamma \rho$, где ϵ — порозность зернистого сорбента в мерном цилиндре, ρ — плотность волокнистого сорбента.

коэффициенты разделяемых ионов равны их коэффициентам самодиффузии внутри твердой фазы.

Формула (2.29) дает возможность вычислять коэффициент внутренней диффузии, используя только табличные кинетические характеристики ионов, уравнение изотермы (2.11) и значения констант ионного обмена. В табл. 2.3 сравниваются коэффициенты внутренней диффузии, рассчитанные по формулам (2.29)–(2.30) и найденные экспериментально для разных ионов и ряда ионитов. Расхождения в значениях не превышают погрешности экспериментов, что подтверждает правильность формулы (2.29).

2.2.3. Модель внутренней диффузии ионов в узких порах

Оставив в силе предположение о том, что расстояние между функциональными группами обеспечивает непересекаемость областей взаимодействия их с ионами, рассмотрим случай диффузии ионов в узких порах, что, вероятно, имеет место в неорганических или сильносшитых полимерных ионитах.

Для проведения процесса ионного обмена необходимо, чтобы две фазы, обменивающие ионы, имели контакт по всей поверхности, несущей функциональные группы. Таким образом, ионный обмен будет идти только в тех порах, куда может пройти раствор, т.е. в порах размером не менее нескольких десятых нанометра. Очевидно, что в таких условиях диффундирующий ион размером не более 0,1–0,2 нм не испытывает деформации со стороны стенки поры, однако большие ионы либо испытывают трение и застревают в порах, либо вообще в них не попадают. Здесь мы рассмотрим диффузию достаточно малых ионов, не испытывающих трения в узких порах.

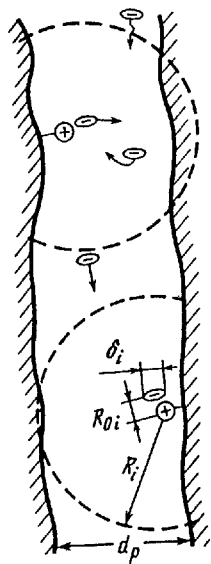


Рис. 2.7. Характерный эпизод диффузии иона в узких порах

Отличие рассматриваемого случая от описанного выше состоит в том, что из-за узости поры ион, побывавший на функциональной группе и вышедший в раствор, может не успеть выйти из зоны влияния этой функциональной группы, что ведет к возвращению его на ту же группу (рис. 2.7). Происходит, образно говоря, "холостой ход" иона: пробыв время τ_s^* на функциональной группе и τ_i^* в растворе, ион снова повторяет этот цикл, не продвигаясь вдоль канала. Повторяемость холостого хода i -го иона, названная кратностью возврата k_i очевидно увеличивает время продвижения иона внутрь ионита, не изменяя при этом соотношения τ_s^*/τ_i^* , т.е. не влияя на равновесную характеристику системы — локальный коэффициент распределения Γ_{oi} . С учетом кратности возврата, т.е. увеличения среднестатистического периода движения иона в k_i раз, для коэффициента внутренней диффузии D_i имеем

$$D_i = D_{ei} / [k_i (1 + \Gamma_{oi})], \quad (2.31)$$

где D_{ei} — коэффициент диффузии i -го иона в растворе.

Для нахождения связи k_i с диаметрами иона δ_i и поры d_p необходимо рассмотреть механизм возврата иона к функциональной группе. В силу случайного характера движения иона вероятность его повторного попадания в одну и ту же точку пространства, например на ту же функциональную группу, крайне мала. Если однако учесть, что в зоне влияния функциональной группы на ион действует притягивающая сила, то вероятность его возврата станет существенной величиной. Назовем сферическую область вокруг функциональной группы, характеризующуюся тем, что ион, оказавшийся в этой области по прошествии времени (т.е. времени его свободного состояния), обязательно попадает на эту группу, область возврата. Как известно из механики [6], финитному (т.е. ограниченному конечной областью пространства и, следовательно, периодическому) движению тела в центральном поле соответствует случай, когда полная энергия тела имеет неположительные значения. Из этой теоремы для рассматриваемой задачи следует, что область финитного движения иона в поле функциональной группы ограничена сферой, для которой выполняется условие равенства модулей потенциальной энергии (U) взаимодействия иона с функциональной группой и средней кинетической энергии иона:

$$|U(R_i)| = \frac{3}{2} k_B T_K, \quad (2.32)$$

где R_i — радиус ограничивающей сферы; k_B — константа Больцмана; T_K — абсолютная температура. Очевидно, что область возврата лежит внутри области финитного движения иона и становится равной последней при $\tau_i^* \rightarrow \infty$. Так как τ_i^* по порядку величины составляет $(10^{-7} \text{ см})^2 / (10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}) = 10^{-9} \text{ с}$, а характерный интервал времени между обменами энергией между ионом и средой составляет 10^{-12} с , то величину τ_i^* можно счи-

тать достаточно большой, чтобы отождествить область возврата с областью финитного движения иона в поле функциональной группы.

Потенциальную энергию взаимодействия иона и функциональной группы, находящихся в непосредственной близости друг от друга (фактически на расстоянии диаметра гидратированного иона δ_i), можно выразить по известному термодинамическому соотношению через коэффициент распределения иона Γ_{oi} :

$$U(R_{oi} \approx \delta_i) = -k_B T_K \ln(\Gamma_{oi} + 1). \quad (2.33)$$

Для кулоновской энергии на границе области возврата

$$U(R_i) = (\delta_i/R_i) U(\delta_i),$$

откуда, согласно (2.32), (2.33), получим

$$R_i \approx \frac{2}{3} \delta_i \ln(\Gamma_{oi} + 1). \quad (2.34)$$

Найдем теперь, каково отношение n числа оставшихся ионов к числу ионов, покинувших область возврата. Из того, что области влияния соседних функциональных групп не пересекаются, следует возможность для всех ионов покинуть область возврата за время τ_i^* , если не мешает стенка поры. Именно отражение от стенки назад, в область возврата, определяет специфику диффузии в узких порах. Итак, имея в виду изотропность среды в поре при "выключенном" поле функциональных групп, получим, что отношение n равно отношению площадей поверхности сферы, ограничивающей область возврата, и "отверстий" в этой сфере, через которые ионы могут покинуть область возврата:

$$n = \frac{4\pi R_i^2}{(2\pi/4)(d_p - \delta_i)^2} \equiv \frac{8R_i^2}{(d_p - \delta_i)^2}.$$

Нетрудно показать, что в среднем каждый ион вернется к исходной функциональной группе $n/2$ раз. Следовательно, с учетом того, что по одному разу рассматриваемые ионы уже побывали на данной функциональной группе, для кратности возврата получим

$$k_i = 1 + \frac{n}{2} = 1 + \left(\frac{2R_i}{d_p - \delta_i}\right)^2$$

или с использованием выведенных выше соотношений

$$k_i \approx 1 + \left[\frac{\frac{4}{3} \ln(\Gamma_{oi} + 1)}{d_p/\delta_i - 1}\right]^2. \quad (2.35)$$

Подставим это выражение в формулу для коэффициента диффузии:

$$D_i = \frac{D_{ei}}{T^* \left[1 + \frac{1,8 \ln^2(\Gamma_{oi} + 1)}{(d_p/\delta_i - 1)^2}\right] (1 + \Gamma_{oi})}, \quad (2.36)$$

где T^* — коэффициент извилистости, который существует в микропористых сорбентах.

В табл. 2.4 приведены результаты расчета по формулам (2.35), (2.36) для различных значений отношения d_p/δ_i и коэффициента распределения Γ_{oi} .
3. А. М. Долгоносков и др.

Таблица 2.4

Расчетные значения коэффициентов внутренней диффузии D_i/D_{e_i} в монопористый сорбент

$\Gamma_0 + 1$	d_p/δ_i				
	2	4	10	30	∞
1,0	1	1	1	1	1
1,3	0,68	0,76	0,77	0,77	0,77
3,0	0,10	0,27	0,32	0,33	0,33
10,0	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	0,1
30	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
100	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
10^3	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
10^4	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Извилистость каналов принята равной 1.

Γ_{0i} . Как и предполагалось, для больших значений d_p/δ_i (в пределе при $d_p/\delta_i \rightarrow \infty$) формула (2.36) переходит в (2.29).

Коэффициент продольной дисперсии. В работе [3] предложена формула для коэффициента продольной дисперсии:

$$D_l = \gamma v d + D_i \epsilon / T^*, \quad (2.37)$$

где γ — безразмерный коэффициент, по порядку величины близкий к единице; D_e — коэффициент диффузии иона в жидкой фазе; T^* — коэффициент извилистости. Оценим величину первого и второго слагаемых в правой части (2.37). Для ионной хроматографии характерны следующие значения величин: $v = 10^{-1} - 10^0$ см/с; $d = 10^{-4} - 10^{-3}$ см; $D_e = 10^{-5}$ см²/с; $\epsilon = 10^{-1}$; $T^* = 10^0$, которые формируют значения первого слагаемого на уровне $10^{-5} - 10^{-3}$ см²/с, а второго — на уровне 10^{-6} см²/с. Поэтому практически всегда в ионной хроматографии можно ограничиться формулой

$$D_l \approx \gamma v d \text{ при } D_e / (v d) \ll \gamma T^* / \epsilon \sim 10^0 - 10^1. \quad (2.38)$$

После уточнения вида кинетических коэффициентов β_i , D_i и D_l выражение для ВЭТТ (2.24) при $v d \gg 10^{-6}$ см²/с примет вид

$$l / (2N_i) \equiv h_i / 2 = (1/\alpha_i) v^{0,5} d^{1,5} + v d^2 / (60 D_i \Gamma_i) + \gamma d / \Gamma_i^2$$

или

$$h_i / (2d) = \gamma / \Gamma_i^2 + \sqrt{v d} / \alpha_i + v d (1 + \Gamma_{0i}) / (60 D_e \Gamma_i), \quad (2.39)$$

где Γ_{0i} — коэффициент распределения i -го иона внутри зерна сорбента (локальный); Γ_i — коэффициент распределения i -го иона в слое сорбента (усредненный).

Из (2.39), в частности, следует, что существует область столь малых величин зернения сорбентов, в которой зависимость ВЭТТ от скорости подвижной фазы становится очень слабой.

Пользуясь уравнением (2.39), можно рассчитать эффективность колон-

ки $N_i = l/h_i$ по любому компоненту. Отметим, что рассматриваемый уровень описания хроматографического процесса в принципе не требует проведения каких-либо предварительных экспериментов, поскольку расчет хроматографических характеристик производится непосредственно из фундаментальных констант системы ионит-раствор.

Критерий разделения. Согласно нулевому уровню описания, критерий разделения определяется формулой (2.3), из которой на первом уровне описания вытекает связь его с другими хроматографическими характеристиками [при подстановке (2.2), (2.5), (2.8)]:

$$R_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8 \ln 2}} \frac{\alpha_{ij} - 1}{\alpha_{ij} N_i^{-0,5} + N_j^{-0,5}}. \quad (2.40)$$

Критерий разделения R для смеси, содержащей вещества с близкими концентрациями, определяется по формуле (2.3). Разделение смеси веществ с сильно различающимися концентрациями критерий R описывает плохо, поскольку регистрации микрокомпонента мешают "хвосты" пика макрокомпонента. Введем понятие о степени разделения R' , величина которой в точности совпадает с критерием разделения (2.3) в случае веществ с близкими концентрациями:

$$R' = \frac{t_{i+1} - t_i}{t_x^i - t_i + t_{i+1} - t_x^{i+1}}, \quad (2.41)$$

где x — ордината, соответствующая 1/16 высоты пика микрокомпонента; t_x — время, соответствующее этой ординате на пиках компонентов. Из этого определения следует, что величина R' всегда не больше R .

Уравнение (2.21) в размерных переменных, записанное для концентраций в элюате имеет вид [подробнее см. ниже, (2.94)]:

$$Y(t) = \frac{C_{0i} z_i (\Lambda_i + \Lambda_0) \sqrt{N_i}}{\Gamma_i} \exp \left[- \frac{4 \ln 2 (t - t_i)^2}{\tau_i^2} \right]. \quad (2.42)$$

Пусть микрокомпонент — компонент с индексом " $i + 1$ ". Тогда, согласно (2.42), $t_{i+1} - t_x^{i+1} = \tau_{i+1}$. Из определения величины x (рис. 2.8) и уравнения (2.42) следует

$$\frac{16 P \alpha}{\eta n} = \exp \left[4 \ln 2 \frac{(t_x^i - t_i)^2}{\tau_i^2} \right],$$

откуда

$$t_x^i - t_i = \tau_i \sqrt{1 + \frac{\ln(P\alpha/\eta n)}{4 \ln 2}}, \quad (2.43)$$

где

$$P = \frac{C_{0i} z_i}{C_{0i+1} z_{i+1}}; \quad \alpha = \frac{\Gamma_{i+1}}{\Gamma_i}; \quad \eta = \frac{\Lambda_{i+1} + \Lambda_0}{\Lambda_i + \Lambda_0}; \quad n^2 = \frac{N_{i+1}}{N_i},$$

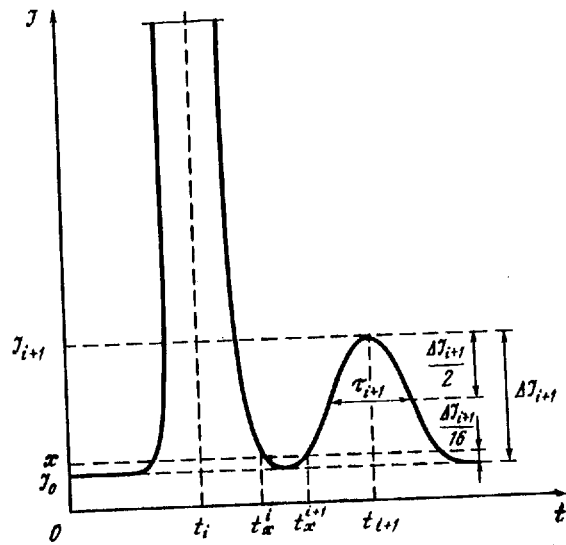


Рис. 2.8. Хроматограмма разделения макро- и микрокомпонентов

При подстановке (2.43) в (2.41) для отношения R/R' получим

$$\frac{R}{R'} = \frac{\alpha + n \sqrt{1 + \frac{\ln(P\alpha/\eta n)}{4 \ln 2}}}{\alpha + n} \quad (2.44)$$

В случае, если микрокомпонент выходит раньше макрокомпонента, величину P следует определять как

$$P = \frac{C_{0i+1} z_{i+1}}{C_{0i} z_i}$$

а в выражении (2.44) под \ln будет $(Pn\eta/\alpha)$. Выражение для R/R' не симметрично относительно порядка следования компонентов: для значений $\alpha/(n\eta) > 1$ достичь разделения легче, когда микрокомпонент выходит раньше макрокомпонента, и наоборот.

Таким образом, задавая для степени разделения R' обычные для полного разделения близких по концентрациям веществ значения — от 1 до 1,5, получим по формуле (2.44) значения критерия разделения R , необходимые для полного разделения микро- и макрокомпонентов.

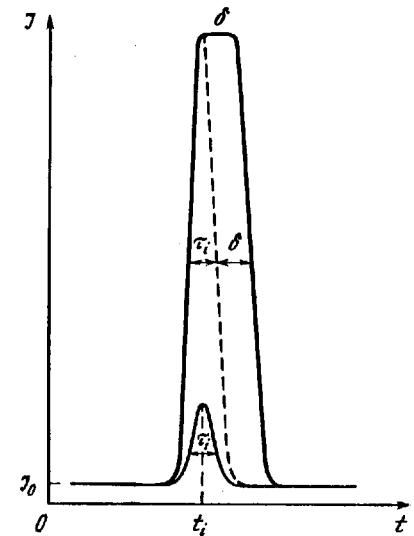
Зная значение критерия R , по формулам

$$N_{i+1} = 8(\ln 2) R^2 \left(\frac{\alpha + n}{\alpha - 1} \right)^2 \quad (2.45)$$

и

$$N_i = \frac{N_{i+1}}{n^2} = 8(\ln 2) R^2 \left(\frac{1 + \alpha/n}{\alpha - 1} \right)^2, \quad (2.46)$$

Рис. 2.9. Хроматограмма макрокомпонента при пересыщении сорбента



можно определить значения эффективности, требующиеся для такого разделения.

Например, чтобы определить ион бромида в морской воде методом ионной хроматографии со степенью разделения $R' = 1,2$ ($P = 1000$; $\eta = 1$; $n = 2,5$; $\alpha = 2,6$), необходимо значение критерия разделения $R = 1,71$, а эффективности по микрокомпоненту (Br^-) — не менее 165, по макрокомпоненту (Cl^-) — не менее 27, т.е. хроматографическая система должна обеспечивать эффективность разделения не менее 165 т.т.

Значение n в смесях с сильно различающимися концентрациями можно варьировать в широких пределах, дозируя количество смеси. При введении большого количества смеси (в молярном выражении) можно достичь частичного или полного насыщения сорбента, что приведет к сильному снижению эффективности по макрокомпоненту. Эффективность микрокомпонента при этом изменится гораздо слабее. Зависимость эффективности N макрокомпонента от его количества во вводимой пробе может быть найдена из следующих соображений.

Количество вводимого макрокомпонента M_i определяется как

$$M_i = C_{0i} W_{\text{пр}}$$

где C_{0i} — его концентрация в пробе; $W_{\text{пр}}$ — объем пробы.

Полная ионообменная емкость колонки равна $W_1 \cdot a_0$ (W_1 — объем разделяющей колонки, a_0 — емкость сорбента). Если пренебречь размытостью границ зоны, величину объема слоя сорбента W_x , насыщенного по макрокомпоненту, можно определить по уравнению

$$W_x = z_i M_i / a_0,$$

причем время выхода вещества из такого слоя сорбента (δ) в соответствии со скоростью продвижения фронта $\omega / (\Gamma_i + \epsilon)$, где ω — объемная скорость раствора, будет равно

$$\delta = \frac{W_x \Gamma_i}{\omega} = \frac{W_{\text{пр}} C_i \Gamma_i z_i}{a_0 \omega} \quad (2.47)$$

На рис. 2.9 показана хроматограмма макрокомпонента. Штриховая линия соответствует пику этого вещества в отсутствие пересыщения сорбента. Такой характер хроматографической кривой отражается в выражении для эффективности N_i следующим образом:

$$N_i = 8 \ln 2 \left(\frac{t_i - t_0}{\tau_i + \delta} \right)^2, \quad (2.48)$$

2.3.1. Требования к равновесным и кинетическим свойствам сорбентов

где τ_i — полуширина пика этого вещества в отсутствие пересыщения сорбента.

Обозначим через N_i^0 эффективность по i -му компоненту, концентрация которого находится в линейной области изотермы (линейная эффективность). Тогда, согласно (2.2) и (2.48), выражение для эффективности макрокомпонента имеет вид

$$N_i = \frac{N_i^0}{\left(1 + \frac{W_{np} C_i z_i}{W_1 a_0} \sqrt{\frac{N_i^0}{8 \ln 2}}\right)^2} \quad (2.49)$$

Примем $N_i^0 / N_i = n_{i0}^2$, тогда из (2.49) получим

$$n_{i0} = 1 + \frac{W_{np} C_i z_i}{W_1 a_0} \sqrt{\frac{N_i^0}{8 \ln 2}} \quad (2.50)$$

Во многих случаях, когда линейные эффективности по компонентам для одного и того же хроматографического разделения различаются слабо, значение n_{i0} приблизительно равно n_{ij} (j — не макрокомпонент).

В примере с анализом морской воды, были взяты следующие значения: $C_{Cl^-} = 0,25$ М, $W_{np} = 6$ мкл, $W_1 = 0,078$ мл, $a_0 = 0,05$ мэкв/мл, $N_{Cl^-}^0 = 150$ т.т. Из (2.50) найдено значение $n_{Cl^-} \approx n_{Cl^-0} = 3,0$.

Таким образом, расчет хроматографического процесса, предсказание его характеристик и вида выходной кривой возможны. Однако может оказаться, что рассчитанный процесс практически неосуществим. Ввиду важности учета гидродинамических условий проведения процесса целесообразно рассмотреть еще одну характеристику — рабочее давление в системе.

Рабочее давление в хроматографической системе определяется перепадами давления на колонках: при конструировании стремятся к тому, чтобы гидродинамическое сопротивление остальных узлов системы было незначительным. Падение давления на зернистых слоях в области невысоких значений критерия Рейнольдса Re хорошо изучено и для его расчета можно воспользоваться уравнением Эргуна [4]:

$$\frac{\Delta p}{l} = 150 \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\eta v}{d^2} \left[1 - \frac{0,012 \rho v d}{(1 - \epsilon) \eta}\right], \quad (2.51)$$

где Δp — перепад давления на слое; ϵ и l — порозность и высота слоя соответственно; ρ и η — плотность и динамическая вязкость жидкости соответственно; d — диаметр зерен загрузки; v — линейная скорость потока жидкости.

В случае разбавленных водных растворов и низких значений критерия Рейнольдса (≤ 1), что характерно для ионной хроматографии, выражение (2.51) упрощается ($\epsilon = 0,33$), и перепад давления Δp в слое составляет

$$\Delta p \approx 2 \cdot 10^{-6} \eta l / d. \quad (2.52)$$

Особенности ионной хроматографии определяются ее целевым назначением и способом детектирования компонентов. Они достаточно подробно рассмотрены в гл. 1. Покажем, как особенности ионной хроматографии могут быть учтены в теоретическом описании процесса.

Определим, какую емкость должен иметь разделяющий сорбент для ионной хроматографии? Если исходить из того, что в межрегенерационный период подавительной колонки надо провести порядка $10^1 - 10^2$ определений, то получим ограничение на отношение объемов разделяющей и подавительной колонок:

$$\nu = \frac{a_2 W_2}{C_{эл} W_{опр}} \approx 10^1 - 10^2,$$

где a_2 , W_2 — емкость и объем подавительного сорбента соответственно; $C_{эл}$ — концентрация элюента (для простоты рассмотрим однокомпонентный однозарядный элюент); $W_{опр}$ — объем элюента, пошедшего на одно определение. Если представить $W_{опр}$ как объем удерживания наиболее сорбируемого компонента анализируемой смеси (индекс "n"), то

$$W_{опр} \approx \Gamma_n W_1,$$

где W_1 — объем разделяющей колонки; Γ_n — коэффициент распределения n -го компонента (для простоты — однозарядного):

$$\Gamma_n = K_n a_0 / C_{эл},$$

где K_n — константа обмена n -го компонента на ион элюента; a_0 — емкость разделяющего сорбента. После всех подстановок получим

$$\frac{a_0}{a_2} \approx \frac{1}{\nu K_n} \frac{W_2}{W_1}.$$

Подавительная колонка расположена после разделяющей колонки и ухудшает разделение компонентов смеси, причем тем сильнее, чем больше ее объем (количественно это будет обосновано ниже). Поэтому отношение W_2 / W_1 не должно быть существенно больше 1. Задав максимальное значение для $K_n \sim 10$, получим, что отношение a_0 / a_2 имеет порядок $10^{-2} - 10^{-3}$. Поскольку предельно насыщенные иониты, используемые для подавительных колонок, имеют емкость 1–4 мэкв/мл, емкость разделяющего сорбента a_0 должна иметь порядок $10^{-2} - 10^{-3}$ мэкв/мл.

Отметим, что ограничение на емкость разделяющих сорбентов существует и в одноклоночном варианте ионной хроматографии. Здесь для получения требуемой чувствительности определения необходимо обеспечить низкий фоновый сигнал элюента, поэтому его концентрация должна быть очень низкой: примерно того же порядка, что и приемлемый предел обнаружения ионов, т.е. на уровне 10^{-5} м. Для констант обмена $K \approx 1$ и предельных значений коэффициентов распределения Γ (представляющих собой отношение объемов удерживания компонентов смеси к объему

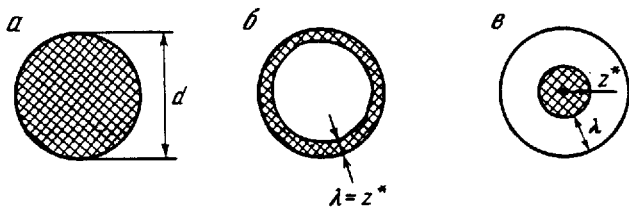


Рис. 2.10. Строение зерен сорбентов
 а — однородно-привитый ионит; б — поверхностно-привитый ионит; в — центрально-привитый ионит

колонки) на уровне 10^2 из формулы $\Gamma = Ka_0/C_{эл}$ получим, что a_0 должна быть $\leq 10^{-3}$ мэкв/мл.

Ионная хроматография — высокоэффективный метод разделения ионных смесей, и эффективность разделяющей колонки должна быть порядка 10^3 теоретических тарелок. Исходя из указанной кинетической характеристики (эффективности), оценим, какой следует выбрать ионит (как уже установлено выше: ионит низкой емкости). Подставим обычные для сорбентов и колонок в ионной хроматографии порядки величин (время анализа $t_a \approx 10^3$ с; коэффициенты распределения ионов $\Gamma = 10^1 \div 10^2$ (в случае разброса значений показателя степени будем использовать среднюю величину, т.е. $\Gamma = 10^{1,5}$); коэффициенты внутренней диффузии ионов в привитую часть ионита $D = 10^{-8} \div 10^{-9}$ см²/с; длина колонки $l = 10^1$ см) в выражения для внутридиффузионной эффективности (2.18), (2.19), (2.23):

$$X_{вн} = \frac{60D\Gamma l}{d^2 v} \approx 10^3 \text{ (т.т.)},$$

и времени удерживания (2.5). Из приведенных оценок следует, что квадрат диаметра зерен ионита равен $10^{-6,5}$ см², линейная скорость элюента $10^{-0,5}$ см/с.

Итак, для разделения смесей ионов в ионной хроматографии требуется однородно-привитый сорбент емкостью $10^{-2,5}$ мэкв/мл, с диаметром зерен не более 6 мкм. Однако использование для такого сорбента указанных выше условий способствует созданию на разделяющей колонке перепада давления (2.52) $p \approx 10^{0,5} \cdot 10^{-6} \cdot 10^1 \cdot 10^{-0,5} / 10^{-6,5} \approx 10^{1,5}$ МПа, что неизбежно приведет к разрушению основы полимерных ионитов, для которых как правило предельное рабочее давление не превышает 10 МПа. Таким образом, использование полимерных однородно-привитых ионитов (ОПИ) для разделения ионов в ионной хроматографии крайне затруднительно.

Достичь требуемых результатов при сравнительно малых гидравлических сопротивлениях можно, уменьшив в зерне долю объема, насыщенного функциональными группами, и расположив функциональные группы компактно — либо на поверхности, либо в центральной области зерна. В нейтральной гидрофильной матрице полимера, согласно (2.28), скорость диффузии ионов равна скорости их диффузии в воде, поэтому в обоих случаях при уменьшении размеров ионообменной области внутри зерна будет

иметь место уменьшение емкости на единицу объема слоя и уменьшение размеров области диффузионного сопротивления. Таким образом, из всего множества существующих сорбентов для ионной хроматографии могут быть пригодны лишь сорбенты слоистой структуры (по расположению функциональных групп) — поверхностно-привитые (ППИ) и центрально-привитые иониты (ЦПИ). Их структура показана на рис. 2.10.

2.3.2. Равновесные и кинетические свойства слоистых сорбентов

Из геометрии структуры для емкости слоистых сорбентов имеем:

$$a_{0\text{ППИ}} = 6(1 - \epsilon)Az^*/d, \quad z^* \ll d/2; \quad (2.53)$$

$$a_{0\text{ЦПИ}} = 8(1 - \epsilon)Az^{*3}/d^3, \quad z^* < d/2, \quad (2.54)$$

где z^* — размер области зерна, насыщенной функциональными группами; A — ее локальная емкость.

Хроматография имеет дело с малыми, по сравнению с элюентом, концентрациями компонентов. В этой области изотермы ионного обмена являются приближенно линейными [см. (2.11)], т.е. характеризуются постоянными коэффициентами распределения. Согласно (2.11) и (2.22), усредненные по объему зерна коэффициенты распределения Γ зависят от структурных параметров зерна так же как емкость a_0 . Найдем, в какой кинетической области работают ППИ и ЦПИ. Имея в виду, что коэффициент внутренней диффузии относится только к области зерен размером z^* , а коэффициент распределения подчиняется закономерностям (2.53) — (2.54), получим из (2.20), что критерий H в случае сорбента типа ППИ пропорционален $z^*v^{0,5}/(Dd^{0,5})$, а в случае сорбента типа ЦПИ пропорционален $d^{1,5}v^{0,5}/(Dz^*)$, т.е. для малых значений z^*/d скорость определяющей стадией кинетики в первом случае является внешняя диффузия, а во втором — внутренняя.

Важной характеристикой разделяющих сорбентов, определяющей возможность их использования, является эффективность наполненных ими колонок. Учитывая, что лимитирующей стадией кинетики для ППИ является внешняя диффузия, а для ЦПИ — внутренняя, согласно (2.18), (2.19) и (2.23), получим для кинетической составляющей эффективности (индекс "В")

$$N_{\text{ППИ,В}} = \frac{0,5\alpha_i l}{d^{1,5}v^{0,5}}, \quad (2.55)$$

$$N_{\text{ЦПИ,В}} = \frac{30(1 - \epsilon)D_{ei}l(d - 2\lambda)}{d^3 v}, \quad (2.56)$$

где α_i — внешнекинетическая константа иона; D_{ei} — коэффициент диффузии i -го компонента в жидкой фазе; λ — толщина инертного слоя в зерне ЦПИ ($\lambda = d/2 - z^*$).

Анализ формул (2.55) и (2.56) показывает, что при фиксированном значении z^*/d и уменьшении d больших значений N_V для ЦПИ добиться легче (пропорциональность d^{-2}), чем для ППИ (пропорциональность $d^{-1,5}$). При одинаковых значениях z^*/d из формул (2.53) — (2.54) следует

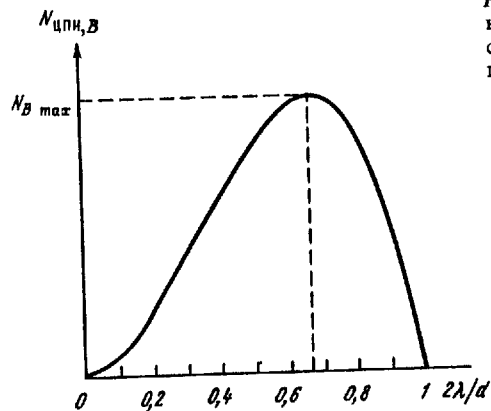


Рис. 2.11. Зависимость кинетической составляющей эффективности сорбентов типа ЦПИ от зернения при постоянной толщине оболочки ($\lambda = \text{const}$)

неравенство $a_{\text{цпи}} < a_{\text{ппи}}$. Формулы (2.53)–(2.56) объясняют, почему для достижения малых времен анализа и высоких эффективностей разделения при сравнительно низких давлениях в системе необходимо применять ППИ и ЦПИ. Согласно литературным источникам, для сорбентов типа ППИ при диаметре ~ 30 мкм отношение $z^*/d \approx 10^{-2}$, что делает их вполне пригодными для ионохроматографического разделения. Для сорбентов типа ЦПИ, согласно (2.54), для получения такой же малой (0,01 А) емкости отношение z^*/d больше.

Функция (2.56) при $d = 3\lambda$ имеет максимум (рис. 2.11), равный

$$N_{\text{max}} = \frac{10De_i(1-\epsilon)l}{9\lambda^2v} \quad (2.57)$$

Следовательно, при заданной толщине слоя λ наиболее эффективен сорбент, средний размер зерен которого равен 3λ . В этом случае имеем оптимальное значение и для емкости ЦПИ:

$$a_0 = A/27. \quad (2.58)$$

2.3.3. Влияние фракционного состава поверхностно- и центрально-привитых сорбентов на размывание хроматографических пиков

Зависимость $a_0(d)$ имеет как положительную, так и отрицательную стороны. С одной стороны, фракционирование полученного продукта синтеза $z_{\text{ппи}}^* = \text{const}$, $\lambda_{\text{цпи}} = \text{const}$, $A = \text{const}$ для всех зерен позволяет, согласно (2.35), (2.36), выбрать сорбент требуемой емкости; с другой — согласно (2.35), (2.36), выбрать сорбент требуемой емкости; с другой — чем шире выбранная фракция ($d_{\text{max}} - d_{\text{min}}$), тем больше получится разброс в значениях индивидуальной (не средней по макроскопическому объему) емкости частиц сорбента $|a_0(d_{\text{max}}) - a_0(d_{\text{min}})|$, что, как будет показано ниже, приводит к дополнительному размыванию хроматографических пиков (назовем его *емкостным* в отличие от *кинетического*).

Для выделения требуемой фракции сорбента обычно используют ситовый или седиментационный способы. Если применяемые методики достаточно совершенны, распределение частиц по размерам $[n(d)]$ в вы-

деленной фракции представляет собой участок распределения исходной фракции со слегка размытыми краями (рис. 2.12). Распределение такого вида с хорошей точностью аппроксимируется прямоугольником. Для однородного массового распределения, согласно (2.35), (2.36), имеют место равенства

$$\frac{\delta a}{a_m}(\text{ППИ}) = \frac{d_{\text{max}}^2 - d_{\text{min}}^2}{2d_{\text{max}}d_{\text{min}}}, \quad (2.59)$$

$$\frac{\delta a}{a_m}(\text{ЦПИ}) = \left[\left(1 - \frac{2\lambda}{d_{\text{max}}}\right)^3 - \left(1 - \frac{2\lambda}{d_{\text{min}}}\right)^3 \right] / \left(1 - \frac{2\lambda}{d_m}\right)^3, \quad (2.60)$$

где a_m — средняя емкость сорбента; $d_m = (d_{\text{min}} + d_{\text{max}})/2$ — средний диаметр частиц.

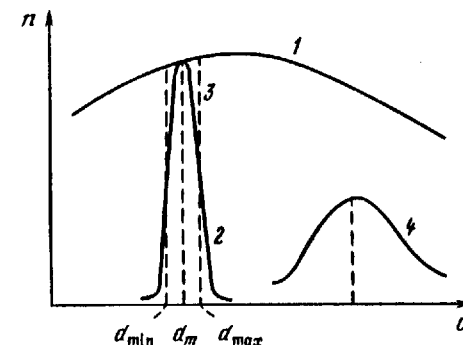


Рис. 2.12. Кривые массового распределения частиц по размерам для фракций разделяющего сорбента

1 — исходное распределение; 2 — распределение для хорошо выделенной фракции; 3 — аппроксимация прямоугольником; 4 — плохо выделенная фракция

Время удерживания есть аддитивная функция индивидуальной емкости частиц. Флуктуация времени удерживания при идеальной укладке сорбента обусловлена различием в этой характеристике для различных "линий тока" раствора (одинаковых по длине при идеальной укладке) за счет разброса $\delta a/a_m$. Эта связь объясняется существующим в теории вероятностей законом больших чисел, утверждающим, что среднее квадратичное отклонение от наиболее вероятного значения описывается выражением

$$\delta t_i(N_d) \approx \delta t_i(1)N_d^{-0,5}, \quad (2.61)$$

где $t_i(K)$ — время удерживания i -го компонента K элементарных слоев (высотой в одну частицу); $N_d = l/d_m$ — число элементарных слоев в колонке длиной l . Время удерживания ("исправленное") $t_i'(K)$ определяется формулой

$$t_i'(K) = \epsilon K d_m \Gamma_i / v, \quad (2.62)$$

где ϵ — порозность загрузки; $K d_m$ — высота слоя сорбента; Γ_i — коэффициент распределения; v — скорость потока.

Из уравнения (2.62) следует, что величина ее колебания равна

$$\delta t_i(K) = \epsilon K d_m \delta \Gamma_i / v. \quad (2.63)$$

Для изотермы Ленгмюра (обмен равнозарядных ионов в случаях ион-

ной хроматографии) имеет место равенство

$$\delta \Gamma_i / \Gamma_{i(m)} = \delta a / a_m. \quad (2.64)$$

Подставив (2.64) и (2.63) в (2.61) получим

$$\delta t_i / t_i' = (\delta a / a_m) \sqrt{d_m / l}. \quad (2.65)$$

Формула (2.65) дает удвоенную среднеквадратичную величину δt_i , что соответствует $2\sigma^{1/2}$, где σ — дисперсия гауссовой кривой. Хроматографический пик также представляет собой гауссову кривую, однако на практике в качестве характеристики ширины пика пользуются значением ширины τ_i , измеренной на уровне половинной концентрации. Очевидно, что между τ_i и σ существует соотношение

$$\tau_{Ai}^2 = 8\sigma \ln 2,$$

т.е.

$$\tau_{Ai}^2 = 2(\delta t_i)^2 \ln 2. \quad (2.66)$$

Таким образом, к кинетическому размыванию, обусловленному диффузией вещества в растворе и в сорбенте, добавляется размывание за счет флуктуации равновесной характеристики — времени удерживания. Поскольку эти два процесса в асимптотической области ($X \gg 1$) существуют независимо друг от друга, ширина пика должна быть равна сумме этих вкладов:

$$\tau_i = \tau_{Ai} + \tau_{Bi}, \quad (2.67)$$

где τ_{Ai} , τ_{Bi} — вклады емкостного и кинетического размывания соответственно. Для τ_{Ai} , согласно (2.65), (2.66), имеем

$$\tau_{Ai} = (t_i' \delta a / a_m) \sqrt{2d_m \ln 2 / l}. \quad (2.68)$$

Характеристикой сорбционной колонки по разделению смеси служит ее эффективность N_i по выбранному компоненту, определяемая по результатам эксперимента [см. (2.2)]. Если кинетическое размывание учесть в форме эффективности $N_{Bi} = 8 \ln 2 (t_i' / \tau_{Bi})^2$ и подставить в (2.2), то вместе с (2.67) и (2.68) получим

$$N_i = \frac{N_{Bi}}{\left(1 + (\delta a / 2a_m) \sqrt{\frac{N_{Bi} d_m}{l}}\right)^2}, \quad (2.69)$$

где $\delta a / a_m$ находим из (2.59) или (2.60).

Выражение (2.69) позволяет учесть емкостное размывание при использовании ППИ и ЦПИ, понять влияние на него параметров процесса, найти пути совершенствования технологии получения разделяющих сорбентов для высокоэффективной хроматографии.

2.3.4. Размывающее влияние подавительной колонки и выводы теоретического исследования эффективности разделения в ионной хроматографии

Размывающий эффект подавительной колонки обусловлен продольной дисперсией ионов и описывается уравнением

$$\epsilon \frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} = D_l \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (2.70)$$

где D_l — коэффициент продольной дисперсии.

Для первоначального распределения в виде дельта-функции решение уравнения (2.52) имеет вид

$$u_2 = \frac{1}{2\sqrt{\pi T_l}} \exp \left[-\frac{(X_l - T_l)^2}{4T_l} \right], \quad (2.71)$$

где безразмерные величины X_l и T_l определяются по уравнениям

$$X_l = l_2 v_2 / D_l,$$

$$T_l = v_2^2 t / D_l$$

(индекс "2" соответствует параметрам подавительной колонки, индекс "1" — разделяющей).

Для оценки влияния подавительной колонки на результаты хроматографического разделения, применим следующий прием: заменим разделяющую колонку эффективной балластной колонкой ($\Gamma_{эф} = 0$), имеющей такие же параметры v_2 , ϵ_2 и D_l , как и подавительная, и такую длину $x_{эф}$, чтобы эффект размывания для одного произвольного компонента на разделяющей и эффективной колонках был одинаков. Для решений (2.21) и (2.71) максимум концентраций достигается для моментов времени $T = X$ и $T_l = X_l$. Положим $T = X(1 + \delta)$ и $T_l = X_l(1 + \delta_l)$. При рассматриваемых значениях X концентрации u заметно отличны от нуля лишь в области $|\delta| \ll 1$. Пренебрегая членами порядка δ^3 , получим соотношение, обеспечивающее эквивалентность решений (2.21) и (2.71):

$$X\delta^2 = X_l \delta_l^2,$$

что в размерных переменных дает выражение для $x_{эф}$:

$$x_{эф} = l_1 \frac{\theta^2}{\theta_l^2} \frac{\xi_l}{\xi}, \quad (2.72)$$

где $\theta_l = D_l / v_2^2$, $\xi = D_l / v_2$. Сложив длины эффективной и подавительной колонок, одинаковых по остальным параметрам, найдем из (2.71) соответствующую составной колонке полуширину пика:

$$\tau_i^2 = 16 \ln 2 \theta_l^2 x_s / \xi_l, \quad (2.73)$$

где $x_s = x_{эф} + l_2$.

Поскольку подавительная колонка не обладает "удерживающей" способностью ($\Gamma_2 = 0$), время удерживания компонента t_i не изменится¹:

$$t_i = l_1 \theta / \xi. \quad (2.74)$$

Подставив (2.73) и (2.74) в (2.2), найдем выражение для результирующей эффективности:

$$N_s = \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{l_1} + \frac{l_2}{l_1^2} \frac{\xi^2}{\xi_l} \frac{\theta_l^2}{\theta^2} \right)^{-1} \quad (2.75)$$

которое с помощью соотношения (2.23) можно представить в форме закона аддитивности диффузионных сопротивлений:

$$N_s^{-1} = N_1^{-1} + N_2^*{}^{-1}, \quad (2.76)$$

где N_1 — эффективность разделяющей колонки; N_2^* — эквивалентная эффективность подавительной колонки, определяемая формулой

$$N_2^* = \frac{1}{2} \frac{l_1^2 \xi_l \theta^2}{l_2 \xi^2 \theta_l^2}. \quad (2.77)$$

Подстановка (2.18) и (2.23) в (2.77) позволяет выразить N_2^* через индивидуальные эффективности каждой из колонок

$$N_2^* = N_1^2 \theta^2 / N_2 \theta_l^2.$$

Принципиальное отличие (2.76) от закона аддитивности в традиционной формулировке состоит в том, что эквивалентная эффективность подавительной колонки зависит не только от ее кинетических свойств, но также от сорбционных свойств разделяющей колонки.

Для удобства пользования формулой (2.77) выразим N_2^* через параметры опыта, учитывая условие неразрывности потока $\epsilon_1 v_1 S_1 = \epsilon_2 v_2 S_2$ (S_1 и S_2 — площади поперечных сечений колонок) и выражение (2.38)

$$N_2^* = \frac{1}{2\gamma} \left(\frac{\epsilon_1 W_1}{\epsilon_2 W_2} \right)^2 \frac{l_2}{d_2} \Gamma^2, \quad (2.78)$$

где W_1 и W_2 — объемы разделяющей и подавительной колонок.

Итак, согласно (2.76) и (2.78), в сорбционной системе ионного хроматографа необходимо добиваться возможно больших отношений W_1/W_2 , меньших значений ϵ_2 и d_2 , подавительные колонки лучше применять в форме узких, сильно вытянутых цилиндров. Влияние подавительной колонки сильнее всего сказывается на первых пиках выходной кривой, соответствующих наименьшим значениям Γ . Экспериментально определенное значение параметра γ для подавительной колонки обычных размеров (6 × 200 мм) средней степени отработки, $\gamma = 2.4 \pm 0.5$ (см. разд. 3.4).

Частным случаем формулы (2.78) является выражение для продольно-дисперсионного размывания хроматографических зон в разделяющей колонке. Для этого достаточно подставить в (2.78) параметры разделяю-

щей колонки:

$$N_c = \frac{l_1 \Gamma^2}{2\gamma d_1}; N_i^{-1} = N_{AB}^{-1} + N_c^{-1}. \quad (2.79)$$

Правомерность такого вывода следует из формального выполнения закона аддитивности диффузионных сопротивлений при учете продольно-дисперсионного размывания в подавительной колонке (формула (2.76)).

Подытожим теоретическое исследование эффективности разделения в ионной хроматографии, предложив уравнение для ВЭТТ, выведенное на основании формул (2.39), (2.69), (2.76), (2.78) и (2.79):

$$\frac{h_i}{2d_1} = \left(\sqrt{\frac{h_{Bt}}{2a_1}} + \frac{\delta a}{2\sqrt{2a_0}} \right)^2 + \frac{(\gamma + \psi)(1+B)}{\Gamma_i^2}, \quad (2.80)$$

$$\text{где } \frac{h_{Bt}}{2d_1} = \frac{\sqrt{v_1 d_1}}{\alpha_i} + \frac{v_1 d_1 f_s}{60 D_{ei}}; \psi = \frac{D_{ei} \epsilon_1}{T^* v_1 d_1}; B = \frac{l_1 d_2}{l_2 d_2} \left(\frac{\epsilon_2 W_2}{\epsilon_1 W_1} \right)^2; \quad (2.81)$$

в случае ППИ:

$$f_{s \text{ ППИ}} = \frac{(1 + \Gamma_{0i}) \Gamma_i}{\Gamma_{0i}^2 (1 - \epsilon_1)^2} \approx \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{0i} (1 - \epsilon_1)^2} \quad (\text{для } \Gamma_{0i} \gg 1); \quad (2.82)$$

в случае ЦПИ:

$$f_{s \text{ ЦПИ}} = \frac{1 + \Gamma_{0i}}{\Gamma_i^{1/3} \Gamma_{0i}^{2/3} (1 - \epsilon_1)^{2/3}} \approx \sqrt[3]{\frac{\Gamma_{0i}}{\Gamma_i (1 - \epsilon_1)^2}}. \quad (2.83)$$

В приближенных расчетах отношение Γ_i/Γ_{0i} удобно заменить на отношение a_0/A . Обратим внимание, что рассчитывать число теоретических тарелок N_i на основании значения h_i из (2.80) следует путем деления на него длины разделяющей колонки l_1 .

Введем обозначения: $U = (h_i - h^*)/(2d_1)$, $V = \sqrt{v_1/v^*}$. Тогда из (2.80) и (2.81) получим зависимость (рис. 2.13):

$$U = \frac{\epsilon_1 (1+B)}{T^* \Gamma_i^2 V^2} + \frac{f_s V^2}{60} + V \left[\frac{\sqrt{D_{ei}}}{\alpha_i} + \frac{\delta a}{a_0 \sqrt{2}} \sqrt{\frac{f_s}{60} + \frac{\sqrt{D_{ei}}}{\alpha_i V}} \right].$$

Здесь продольно-дисперсионное ограничение на скорость элюента ($v_1 > v^*$), согласно (2.38), принято равным $v^* = D_{ei}/d_1$. ВЭТТ имеет ограничение снизу, равное $h^*/2d_1 = 0,125 (\delta a/a_0)^2 + \gamma(1+B)/\Gamma_i^2$. Но это значение не может быть достигнуто из-за возрастания при $v_1 \rightarrow 0$ обычно несущественного слагаемого ВЭТТ, равного [см. (2.81), а также (2.37) и (2.24)]

$$\Delta h_i = 2D_{ei} \epsilon_1 (1+B)/(T^* v_1 \Gamma_i^2).$$

Влияние указанного члена на величину ВЭТТ характеризует левая ветвь кривых на рис. 2.13.

Зависимости $U(V)$ для ППИ и ЦПИ, приведенные на рис. 2.13, построены в предположении одинакового значения α_i [формула (2.25)] для

¹Здесь t_i обозначает исправленное время удерживания, т.е. за вычетом времени t_0 .

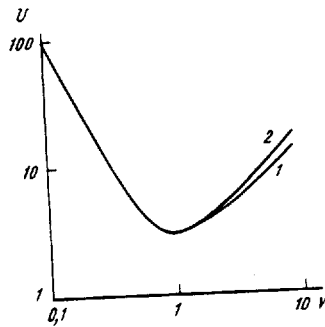


Рис. 2.13. Зависимость ВЭТТ от скорости подвижной фазы в общем случае ионной хроматографии
1 — зависимость для ППИ; 2 — зависимость для ЦПИ

этих типов сорбентов. Как следствие такого подхода ВЭТТ для ЦПИ всегда больше, чем для ППИ, причем наиболее близкие значения этих величин соответствуют области значений $V = 1 \div 2$. Однако у поверхности зерен ППИ вблизи точек касания возникают неоднородности концентраций внешнедиффузионной природы, большие, чем в случае ЦПИ. Поэтому эффективное значение коэффициента α_i из (2.25) для ППИ окажется меньше, чем для ЦПИ, и тогда кривая ППИ вблизи $V = 1$ приблизится или даже пойдет выше кривой ЦПИ.

2.3.5. Теоретическая высота пика

Общим свойством любых ионных смесей является их электропроводность. Поэтому не случайно универсальный метод анализа растворов электролитов — ионная хроматография — имеет кондуктометрическую детектирующую систему. Природа детектора определяет характер зависимости величины отклика детектора от количества измеряемого вещества, находящегося в ячейке прибора.

Измеряемая прибором электропроводность складывается из электропроводностей всех ионов, находящихся в ячейке, каждая из которых есть произведение эквивалентной концентрации иона на его эквивалентную электропроводность:

$$J = \sum_i \Lambda_i z_i C_i^* \quad (2.84)$$

где Λ_i — эквивалентная электропроводность i -го иона; z_i — его заряд; C_i^* — молярная концентрация i -го иона в измерительной ячейке.

При прохождении определяемого иона через детектор концентрация элюирующего иона той же полярности снижается на величину, эквивалентную концентрации определяемого иона. Таким образом, изменение электропроводности обусловлено относительной эквивалентной электропроводностью ионов образца и элюента.

Изменение электропроводности при прохождении зоны образца через детектор имеет вид

$$\Delta J = (\Lambda_E + \Lambda_A)(C_E - C_A I_A) I_E + (\Lambda_E + \Lambda_A) C_A I_A,$$

где I_E , I_A — доля диссоциированных молекул элюента и пробы; C_E и C_A — концентрация элюирующего и определяемого иона соответственно.

Согласно принципу ионообменного подавления фона элюента, элюент в кондуктометрической ячейке присутствует в виде слабодиссоциированного вещества, например, в случае анионной хроматографии — угольной кислоты. Так как концентрация элюента намного превышает концентрации компонентов анализируемой смеси в измерительной ячейке, количество продиссоциированных молекул нейтрализованного элюента может оказаться сопоставимым с количеством определяемых ионов. Поэтому рассмотрим систему уравнений (на примере анионов):

$$- \text{условие диссоциации элюента} \quad C_{E^-} = C_{HE} K_E^d / C_{H^+}; \quad (2.85)$$

$$- \text{условие электронейтральности} \quad C_{H^+} = C_{E^-} + C_j^* z_j; \quad (2.86)$$

$$- \text{условие баланса} \quad C_{HE} \approx C_1 + C_2, \quad (2.87)$$

где C_{HE} — концентрация непродиссоциированного элюента; K_E^d — его константа диссоциации.

Из (2.84)–(2.86) следует, что при $C_j^{*2} \ll C_{HE} K_E^d$ (например, при использовании в качестве элюента анионов угольной кислоты или кислот с близкой или большей константой диссоциации) суммарная электропроводность описывается выражением

$$J_j \approx C_j^* z_j (\Lambda_H + \Lambda_j) + (\sqrt{C_{HE} K_E^d} - \frac{1}{2} C_j^* z_j) (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-}). \quad (2.88)$$

Суммарный сигнал включает в себя величину фоновой электропроводности:

$$J_0 = \sqrt{C_{HE} K_E^d} (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-}). \quad (2.89)$$

Вычитанием из (2.88) выражения (2.89) получим величину полезного сигнала (в единицах электропроводности):

$$\Delta J_j \equiv J_j - J_0 = C_j^* z_j [\Lambda_j + \frac{1}{2} (\Lambda_{H^+} - \Lambda_{E^-})]. \quad (2.90)$$

Анализируя выражение (2.90), например для случая, когда в качестве элюента используют соли угольной кислоты, приходим к выводу, что в довольно широкой области концентраций ионов смеси зависимость (2.90) линейная, причем коэффициент пропорциональности представляет собой сумму эквивалентной электропроводности измеряемого иона и постоянной величины, равной половине разности значений эквивалентной электропроводности иона водорода и бикарбонат-иона, т.е. $152,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$.

Определим концентрацию j -того иона в максимуме его пика (C_{0j}^*). Исходя из закона сохранения вещества и факта, что пик компонента представляет собой гауссову кривую, получим, что произведение концентрации компонента в максимуме пика на полуширину пика в единицах объема раствора (элюата) есть величина постоянная. Поэтому

$$C_{0j}^* = \frac{b W_{\text{пр}}}{W_1} \frac{C_{0j} \sqrt{N_j}}{\Gamma_j}, \quad (2.91)$$

где b — константа, связанная с геометрией пика; $W_{\text{пр}}$ — объем пробы; C_{0j} — концентрация j -го иона в пробе.

pH в кондуктометрической ячейке отличается от значений этой величины при разделении компонентов смеси. После подавителя концентрация водородных ионов, согласно (2.85)–(2.87), равна $\sqrt{C_{HE}K_E^d}$, т.е.

$$pH = -\frac{1}{2} \lg C_{HE} + \frac{1}{2} pK_E^d \approx \frac{1}{2} pK_E^d - \frac{1}{2} \lg(C_1 + C_2). \quad (2.92)$$

В соответствии с величиной pH среды и значениями констант диссоциации определяемые ионы могут существовать либо как нейтральные молекулы, либо в частично или полностью диссоциированной форме. На основании законов действия масс и сохранения вещества, для концентрации k -ой ионной формы j -го компонента C_{jk}^* получим

$$C_j^* = \sum_{k=1}^n C_{jk}^*; \quad (2.93)$$

$$C_{jk}^* = \frac{C_j^* C_{H^+}^{n-k} / \prod_{m=1}^{n-k} K_{n-m+1, j}^d}{\sum_{l=0}^{n-1} (C_{H^+}^l / \prod_{s=1}^l K_{n-s+1, j}^d)},$$

где C_j^* – молярная концентрация j -го компонента в ячейке; n – полное число ступеней диссоциации компонента; $C_{H^+} \approx \sqrt{(C_1 + C_2)K_E^d}$; $K_{s, j}^d$ – константа диссоциации кислоты (по Бренстеду–Лоури), по s -й ступени. Суммарная электропроводность полиморфного вещества имеет вид (для максимума пика)

$$\Delta J_j = \frac{bW_{np}}{W_1} \frac{C_{0j} \sqrt{N_j}}{\Gamma_j} \left\{ \sum_{k=1}^n \omega_{jk} z_{jk} \left[\Lambda_{jk} + \frac{1}{2} (\Lambda_{H^+} - \Lambda_{E^-}) \right] \right\}, \quad (2.94)$$

где $\omega_{jk} = C_{jk}^*/C_j^*$ – определяется из (2.93); Λ_{jk} и z_{jk} – эквивалентная электропроводность и заряд k -й формы j -го компонента.

Выше речь шла об удельной электропроводности раствора J , единица измерения которой $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для получения непосредственно измеряемой прибором электропроводности G , необходимо знать отношение удельной электропроводности к постоянной ячейки b_0 (см), равной отношению расстояния между электродами ячейки (Δ_0) к их площади (S_0):

$$b_0 = \Delta_0 / S_0; \quad G_j = \Delta J_j / b_0 [10^{-3} \text{ Ом}^{-1}]. \quad (2.95)$$

2.3.6. "Карбонатный" пик

При вводе в аналитическую систему водного образца происходит локальное разбавление элюента. При прохождении через аналитическую систему это возмущение ослабевает (размывается соответствующий отрицательный пик) и запаздывает относительно движения порции элюента (жидкой фазы). Причина размывания участка элюента пониженной концентрации – продольная дисперсия в разделяющей и подавительной колонках. Удерживание (кажущееся) отрицательного пика, который иног-

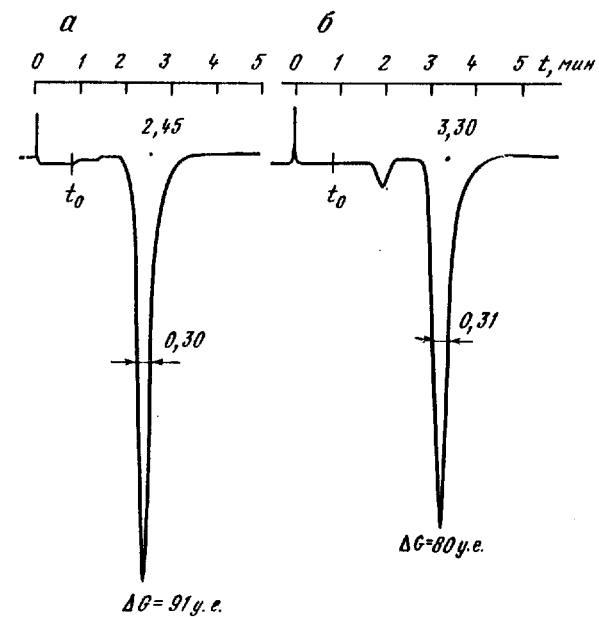


Рис. 2.14. "Карбонатный" пик при различных значениях k
а – 0,3; б – 1,0

да называют "карбонатным" (рис. 2.14), происходит из-за адсорбции нейтральных молекул угольной кислоты на H^+ -форме катионита подавительной колонки. Действительно, если имеет место удерживание молекул угольной кислоты, то скорость движения их фронта по слою меньше скорости жидкой фазы, поэтому меньше скорость движения по слою сорбента-подавителя и участка элюента пониженной концентрации, т.е. карбонатный пик имеет ненулевое исправленное время удерживания. Опишем это явление количественно.

Адсорбция. В качестве подавителя обычно выбирают гелевый ионит – для того чтобы максимально снизить поверхность сорбента, а значит, и его адсорбционную емкость. Коэффициент распределения молекул угольной кислоты (или другой кислоты, ионы которой используются в качестве элюента) в подавительной колонке определяется следующим образом:

$$\Gamma_{HE} = \kappa q_{HE} / C_{HE}, \quad (2.96)$$

где κ – доля H^+ -формы от общего объема катионита; q_{HE} – адсорбционная емкость H^+ -формы по угольной кислоте (или по HE).

Найдем время удерживания молекул HE, имея в виду, что удерживание происходит только в подавительной колонке:

$$t_{HE} = t_0 + \kappa W_2 q_{HE} / (\omega C_{HE}) \quad (2.97)$$

Здесь t_0 – время выхода жидкой фазы аналитической системы от доза-

тора до измерительной ячейки (см. разд. 2.1); W_2 — объем подавительной колонки.

Из сказанного следует, что значение емкости q близко к предельному и мало меняется при изменении концентрации элюента; величина k обычно мало изменяется для небольшой серии опытов, ее можно вычислить по формуле

$$k = 1 - \Sigma \omega (C_1 + 2C_2) t_A / a_2 W_2,$$

где сумма берется для всех опытов, проведенных с момента подключения свежей подавительной колонки. Согласно формуле (2.97), удерживание карбонатного пика тем больше, чем больше объем подавительной колонки, степень "свежести" подавителя и чем меньше расход элюента и его концентрация.

Продольная дисперсия. Как следует из формулы (2.80), для малых коэффициентов распределения характерен существенный вклад в размывание пиков со стороны продольной дисперсии. Применим упомянутую формулу для оценки эффективности карбонатного пика, имея в виду, что отношение объемов разделяющей и подавительной колонок < 1 :

$$N_{HE} = \frac{l_2}{2\gamma d_2} \left(\frac{\kappa q_{HE}}{C_{HE}} \right)^2. \quad (2.98)$$

Используя найденные значения t_{HE} и N_{HE} , для полуширины карбонатного пика получим

$$\tau_{HE} = \frac{4W_2}{\omega} \sqrt{\frac{d_2 \gamma \ln 2}{l_2}}. \quad (2.99)$$

Электропроводность. Из формулы (2.89) следует, что флуктуации концентрации элюента соответствует изменению электропроводности раствора:

$$\delta G_{HE} = \frac{G_{HE}}{2C_{HE}} \delta C_{HE}, \quad (2.100)$$

причем, согласно (2.91)

$$\delta C_{HE} = (C_{HE} - C_{E,0}) \frac{bW_{пр}}{4W_2} \sqrt{\frac{l_2}{d_2 \gamma \ln 2}},$$

где $C_{E,0}$ — концентрация ионов элюента в пробе. Поэтому для высоты отрицательного пика получим

$$\delta G_{HE} = - \frac{bW_{пр} (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-})}{8b_0 W_2} \sqrt{\frac{C_{HE} K_E^d l_2}{d_2 \gamma \ln 2}} \left(1 - \frac{C_{E,0}}{C_{HE}} \right), \quad (2.101)$$

где $C_{HE} = C_1 + C_2$.

2.3.7. Построение теоретической выходной кривой хроматографического разделения ионов

Воспользуемся уравнением хроматографического фронта j -го компонента в безразмерных переменных (2.21). Согласно (2.23) и определению ВЭТТ (2.9), а также связи исправленного времени удерживания с длиной колонки (2.5), для коэффициентов перевода безразмерных переменных в размерные получим [см. (2.18) и (2.19)]

$$l_1/X_j = h_j/2; \quad t_j'/T_j = h_j \Gamma_j / (2v_1). \quad (2.102)$$

Подставив (2.102) в (2.21) и учитывая особенности измерения компонентов по формулам (2.94), (2.95), (2.101), для зависимости электропроводности элюата от времени получим

$$G(t) = \Sigma G_j \exp \left[- \frac{l_1}{2h_j} \frac{f_j^2(t)}{1 + f_j(t)} \right], \quad (2.103)$$

где $f_j(t) = (t - t_j)/(t_j - t_0)$; t_j, t_0 определяются по (2.5), (2.6), соответственно; Γ_j — по (2.22); h_j — по (2.80); в (2.94) следует сделать подстановку равенства $N_j = l_1/h_j$.

2.3.8. Анализ погрешностей метода ионной хроматографии

Систематическая погрешность метода имеет три основные составляющие: реактивную ошибку, связанную с неточностью приготовления или загрязненностью элюента; нелинейность градуировочных кривых, связанную с нелинейностью изотерм обмена ионов; изменение состояния подавительной колонки в процессе эксплуатации. В серии ионохроматографических определений с применением одного и того же элюента реактивная ошибка автоматически релятивизируется, поскольку измерения проводятся относительно уровня фоновой линии элюента. Эта ошибка может представлять заметную величину лишь при сравнении экспериментов, проведенных на неоднократноготавливаемом элюенте, в том числе при сравнении расчетных и экспериментальных данных. Другая часть реактивной ошибки, связанная с неточностью приготовления растворов сравнения, переходит в разряд случайных и также релятивизируется путем использования градуировочных графиков.

Составляющая систематической погрешности метода, связанная с изменением состояния подавительной колонки в процессе ее эксплуатации в межрегенерационный период, пропорциональна отношению числа опытов в серии с одним градуировочным графиком к общему числу опытов, которые можно провести в межрегенерационный период. Расхождение в градуировочных кривых в начале и в конце периода для слабо удерживаемых анионов может достигать 30–40%. В связи с этим объем и емкость подавительного сорбента выбирают максимально возможными.

Случайная ошибка в ионохроматографических определениях в основном связана с погрешностями, приносимыми аппаратурой. В соответствии с источниками их также можно разделить на три группы: погрешности при дозировании пробы; флуктуации скорости подачи элюента; неточность показаний кондуктометра, связанная с колебаниями темпе-

ратуры. Путем применения петлевого дозатора, тщательной регулировки насоса высокого давления и использования хорошей термостатирующей системы приборная погрешность хроматографа Цвет-3006 (ДОКБА НПО "Химавтоматика") может составлять не более 3–5%.

2.3.9. Линейность и чувствительность метода

1. Поскольку ионохроматографическое разделение основано на различии констант обмена ионов, большинство этих констант должно существенно отличаться от единицы, что свидетельствует о нелинейности соответствующих изотерм обмена. Согласно (2.11), при обмене однозарядных ионов нелинейность изотермы $(y - y_d)/y$, где y , y_d — ординаты реальной и линейной изотерм соответственно, можно выразить в виде $(K-1)C/C_{эл}$, где K — константа обмена рассматриваемого иона на ион элюента, $C_{эл}$ — концентрация элюента. Концентрация C зависит от ординаты вдоль хроматографической колонки следующим образом [см. (2.91) при $b = 1/\sqrt{8 \ln 2}$];

$$\frac{C}{C_0} = \frac{W_{пр}}{S \Gamma x} \sqrt{\frac{N_x}{8 \ln 2}},$$

где C_0 — концентрация иона в пробе; x — продольная координата; S — площадь сечения колонки. Для величины отклонения от линейности градуировочной кривой δ получим

$$\delta = \frac{(1-K)M}{KQ} \sqrt{\frac{N}{8 \ln 2}}, \quad (2.104)$$

где $M = C_0 W_{пр}$; $Q = a_0 W_1$ (a_0 — емкость разделяющего сорбента, $W_{пр}$ и W_1 — объемы пробы и разделяющей колонки, соответственно).

Погрешность при определении времени удерживания δ_t , связанная с нелинейностью изотермы, имеет то же значение: $\delta_t = \delta$. Эта погрешность мешает правильной идентификации компонентов, т.е. влияет на правильность результатов анализа. Для компонентов с $K > 1$ величина отклонения от линейности градуировочного графика отрицательная, а время удерживания с ростом M уменьшается. И наоборот, компоненты с $K < 1$ имеют вогнутый градуировочный график, а время удерживания с ростом M увеличивается. Из полученного выражения можно определить, какой должна быть доза M , чтобы погрешности, связанные с нелинейностью градуировочной кривой, не превышали заданных значений.

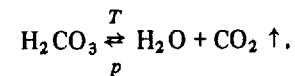
2. Чувствительность аналитической системы могут ограничивать такие факторы, как нарушение линейности в зависимости величины сигнала от концентрации определяемого вещества (при стремлении последней к нулю) в сторону уменьшения (стремления к нулю) коэффициента пропорциональности и сопоставимость по величине приборных шумов и полезного сигнала. Из уравнения (2.90) следует, что первый фактор не имеет места.

Рассмотрим флуктуации фоновой линии в предположении, что детектор имеет идеальную нешумящую электронную систему, т.е. все шумы

исходят из физико-химической части аналитической системы. Предположим, кроме того, полное отсутствие примесей в элюенте и в сорбентах.

Согласно (2.89) и (2.95), фоновый сигнал может быть изменен с изменением значений C_{HE} , Λ_{H^+} , Λ_{E^-} и b_0 . В свою очередь, эти величины зависят от колебаний расхода элюента и температуры T .

Как известно, в аналитической системе ионного хроматографа после измерительной ячейки устанавливают гидродинамическое сопротивление для создания избыточного давления на уровне (0,5–1,0) МПа, чтобы избежать выхода в ячейке пузырьков растворенного в элюате газа, что особенно важно при использовании карбонатного элюента. В этом случае имеет место равновесие между газом — диоксидом углерода и угольной кислотой, которое зависит от давления и температуры в ячейке:



Константа этой реакции K_p служит коэффициентом пропорциональности в уравнении $[CO_2] = K_p [H_2CO_3]$. Чтобы оценить изменение концентрации CO_2 в элюате при изменении давления и температуры, применим уравнение состояния идеального газа:

$$\Delta [CO_2] \approx \Delta p / (RT) - p \Delta T / (RT^2),$$

откуда следует, что

$$\Delta C_{HE} \equiv \Delta [H_2CO_3] \approx \Delta p / (K_p RT) - \frac{p \Delta T}{(K_p RT^2)}.$$

К изменению давления при постоянном сопротивлении на выходе системы приводит изменение расхода элюента [см. (2.52)]:

$$\Delta p = \Delta \omega 2l_1 / (S_1 d_1^2),$$

следовательно,

$$\Delta C_{HE} \approx (T \Delta \omega - \omega \Delta T) 2l_1 / (S_1 d_1^2 K_p RT^2).$$

Согласно (2.89) и (2.95), изменение электропроводности раствора связано не только с изменением его концентрации, но и с флуктуациями значений эквивалентных электропроводностей и постоянной ячейки:

$$\Delta G_{HE} = G_{HE} \left(\frac{\Delta C_{HE}}{2C_{HE}} + \frac{\Delta \Lambda_{H^+} + \Delta \Lambda_{E^-}}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-}} - \frac{\Delta b_0}{b_0} \right).$$

Изменения эквивалентных электропроводностей могут быть связаны только с изменением температуры T :

$$\frac{\Delta \Lambda_{H^+} + \Delta \Lambda_{E^-}}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-}} = \Delta f(T) = f'(T) \Delta T.$$

Постоянная ячейки $b_0 = \Delta_0 / S_0$ изменяется при изменении давления в

ячейке по закону Гука:

$$S_0 \Delta p = k_{\Gamma} \Delta_0,$$

откуда $\Delta b_0 = \Delta p / k_{\Gamma}$, (k_{Γ} — коэффициент упругости корпуса ячейки).

Таким образом, используя вместо приращений производные по времени, для производной фонового сигнала получим

$$\frac{1}{G_{HE}} \frac{dG_{HE}}{dt} \approx \left[\frac{1}{(C_1 + C_2) K_p RT} - \frac{2}{b_0 k_{\Gamma}} \right] \frac{l_1}{S_1 d_1^2} \frac{d\omega}{dt} + \left[\frac{f'(T)}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{E^-}} - \frac{l_1 \omega}{(C_1 + C_2) S_1 d_1^2 K_p RT^2} \right] \frac{dT}{dt}. \quad (2.105)$$

Интересно отметить, что надлежащим выбором постоянной ячейки и концентрации элюента ($C_1 + C_2$) в принципе можно уничтожить зависимость фонового сигнала от колебаний расхода элюента, а надлежащим выбором параметров разделяющей колонки, сорбента и элюента [$l_1 \omega / (C_1 + C_2) S_1 d_1^2$] — уничтожить зависимость фонового сигнала от колебаний температуры.

К серьезным факторам, ограничивающим чувствительность метода, относятся карбонатный пик (реакция аналитической системы на отсутствие карбонатных ионов в пробе), а также нарушение необходимой чистоты аналитической системы из-за присутствия в пробе макрокомпонентов. Эти и другие факторы настолько загромождают чувствительность аналитической системы, что эффекты, учтенные в (2.105), могут оказаться слишком тонкими. В таких случаях для повышения чувствительности метода следует применять специальные способы организации анализа (см. ниже).

2.3.10. Нелинейные эффекты ионного обмена в ионной хроматографии сильноудерживаемых веществ

Не всегда в хроматографической практике можно добиться выполнения условий рассмотренной выше асимптотической области. Примером нарушения линейности в ионной хроматографии может служить разделение сильноудерживаемых ионов (константа обмена порядка 10^2). Эти компоненты выделены в группу сильноудерживаемых (СУ), поскольку обычный спектр хроматографических режимов, используемый для разделения широкого класса веществ, неэффективен при определении ионов группы СУ (большие времена удерживания, высокие пределы обнаружения, сильная асимметрия пиков). Для улучшения характеристик ионохроматографического разделения веществ группы СУ еще более снижают емкость разделяющего сорбента, поэтому качественная особенность ионной хроматографии СУ состоит в том, что величины $K_{i1} C_b$, C_1 (концентрация элюента) и a_0 (емкость ионита) — одного порядка. В этой ситуации становятся существенными нелинейные эффекты, которые приводят к необычным результатам.

Изучение поведения анионов группы СУ проводили на следующих экспериментальных системах.

1. Хроматограф ЦВЕТ-3006: разделяющая колонка 4 × 200 мм (диа-

метр × длина), сорбент КанК-АСУ зернением 30 ± 5 мкм, емкость сорбента, измеренная динамическим способом, составляет $4,5 \cdot 10^{-5}$ мэкв/мл; подавительная КУ-2 зернением 100 ± 20 мкм. Элюент — водный раствор гидрокарбоната натрия концентрацией от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М — пропускали через систему ионного хроматографа со скоростью 2,0 мл/мин.

Исследовали хроматографическое поведение четырех анионов: хромат-, вольфрамат-, иодид- и тиоцианат-ионов. В первой серии экспериментов разделяли указанные компоненты, введенные в дозатор в виде смеси; при этом варьировали концентрацию элюента. Хроматограммы разделения смеси хромат-, вольфрамат-, иодид- и тиоцианат-ионов даны на рис. 2.15. Во второй серии экспериментов изучали поведение иодид- и тиоцианат-ионов. Были использованы их индивидуальные растворы разной концентрации — от $3,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,1 \cdot 10^{-3}$ М. Объем пробы 10 мкл (рис. 2.16, кривые 1–4).

2. В аналитической системе хроматографа заменена разделяющая колонка: размеры 4 × 100 мм, сорбент КанК-АСУ зернением 15 ± 3 мкм, емкость сорбента $1,0 \cdot 10^{-3}$ мэкв/мл. Элюент — тот же. Исследовали поведение иодид-иона из индивидуального раствора концентрацией $3,9 \cdot 10^{-3}$ М. Объем пробы 20 мкл (рис. 2.16, кривая 5).

В результате проведенных экспериментов получен необычный эффект (см. рис. 2.16): удерживание ионов растет с увеличением концентрации вытесняющего иона (элюента). Заметим, что при этом

1) нет специфичности сорбции по отношению к элюируемым ионам, поскольку Γ^- и SCN^- — ионы разной природы;

2) есть принципиальное различие в поведении ионов с константами обмена, различающимися на порядок (показано на рис. 2.15 для совместного элюирования ионов CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} с $K_{i1} \leq 20$ и Γ^- , SCN^- с $K_{i1} \geq 60$);

3) при рассмотрении результатов экспериментов с позиций линейной теории (где $\Gamma_i = a_0 K_{i1} / C_1$, т.е. $a_0 = \Gamma_i C_1 / K_{i1}$) проявляется псевдозависимость обменной емкости сорбента от концентрации элюента, причем зависимости распространяются за области значений обменной емкости сорбентов, полученных в динамических экспериментах (рис. 2.17). Подставлены найденные из независимых экспериментов значения $K_{i1} : K_{i1}^-, 1 = 60, K_{SCN^-, 1} = 140$.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим три модели.

Равновесная модель. Используемый малоемкий анионообменник в такой модели — низкоосновные функциональные группы. Водный раствор гидрокарбоната, применяемый в качестве элюента, всегда содержит не только ионы HCO_3^- , но и OH^- . Для перевода 1 мл анионита емкостью 10^{-4} мэкв/мл достаточно пропустить через него ~ 1 л воды, что всегда имеет место при подготовке системы к работе.

При малой концентрации гидрокарбоната равновесие в сорбенте смещено в сторону образования труднодиссоциирующей гидроксильной формы, что создает видимость снижения обменной емкости, и наоборот, увеличение концентрации элюента переводит часть емкости в диссоциирующее состояние. Однако эта модель не объясняет приведенного выше вывода 2.

Кинетическая модель. Диффузия в зерно сорбента для разных ионов

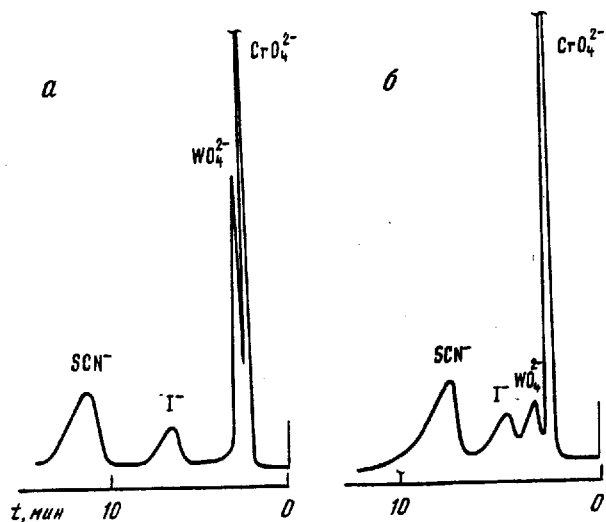


Рис. 2.15. Хроматограммы разделения смеси сильноудерживаемых анионов
 а — элюент: 10 мМ Na₂CO₃ + 3 мМ NaHCO₃, скорость 2 мл/мин; б — элюент: 1 мМ Na₂CO₃ + 3 мМ NaHCO₃, скорость 2 мл/мин. Концентрация, мг/л: хромат — 10; вольфрамат — 25; иодид — 100; тиоцианат — 100

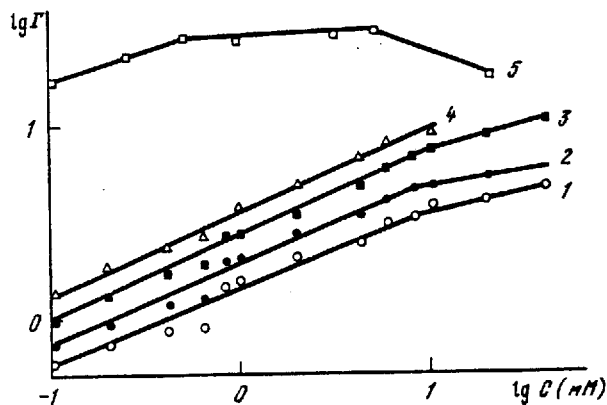
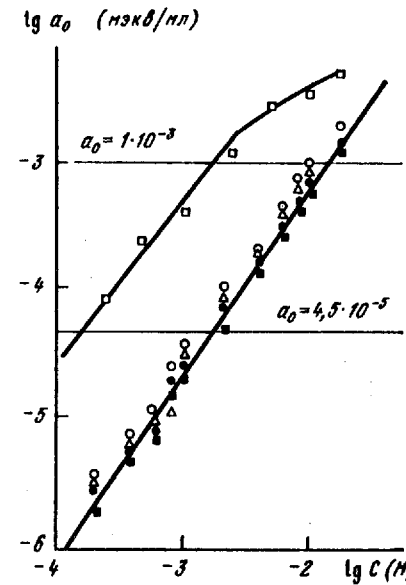


Рис. 2.16. Зависимость коэффициентов распределения иодид- и тиоцианат-ионов от концентрации ионов элюента и от емкости сорбента

Сорбент емкостью $4,5 \cdot 10^{-5}$ мэкв/мл; количество в пробе, ммоль: для иодид-иона 1 — $3,1 \cdot 10^{-5}$; 2 — $3,9 \cdot 10^{-6}$; для тиоцианат-иона; 3 — $3,1 \cdot 10^{-5}$; 4 — $3,9 \cdot 10^{-6}$; 5 — сорбент емкостью $1,0 \cdot 10^{-3}$ мэкв/мл; в пробе $7,8 \cdot 10^{-5}$ ммоль иодид-иона

протекает с разной скоростью. Известен факт, что более сорбируемые компоненты имеют меньший коэффициент внутренней диффузии при прочих равных условиях [это также следует из формулы (2.36)]. В связи с этим ионы, имеющие большие константы обмена, могут не успеть за время прохождения своего фронта вблизи рассматриваемого зерна проникнуть на всю глубину области, содержащей функциональные груп-

Рис. 2.17. Кажущаяся зависимость емкости сорбента от концентрации элюента, полученная из экспериментальных данных по формуле $a_0 = (\Gamma_i C_i) / K_{i1}$. Обозначения см. рис. 2.16



пы. Для таких ионов в chromatографических экспериментах реализуется только часть емкости сорбента. Поскольку коэффициент внутренней диффузии обратно пропорционален, согласно (2.29) коэффициенту распределения иона в области его движения, то с уменьшением коэффициента распределения, т.е. при увеличении концентрации элюента, пропорционально возрастает и коэффициент внутренней диффузии, а значит, возрастает и реализуемая для данного иона емкость сорбента.

Модель не объясняет слишком крутой зависимости $a_0(C_1)$ на рис. 2.17, и превышение динамически найденных значений обменной емкости сорбентов. Модель не объясняет также, почему указанные эффекты имеют место только для низкоемких сорбентов.

Модель нелинейной динамики. Рассмотрим особенности chromatографии как динамического процесса, возникающие при использовании малоемких сорбентов для элюирования ионов с большими константами обмена. В случае ионного обмена однозарядных ионов для коэффициента распределения, определяемого по времени удерживания, согласно изотерме, имеем

$$\Gamma_i = \frac{da_i^p}{dC_i} = \frac{a_0 C_1 K_{i1}}{[C_1 + (K_{i1} - 1) C_i]^2} \quad (2.106)$$

Концентрация элюируемого иона в жидкой фазе C_i , усредненная по зоне компонента в колонке, может быть найдена из условия сохранения полного количества иона в chromatографической зоне:

$$C_i = \frac{M_i \sqrt{N_i'}}{W_s \Gamma_i (\epsilon + a_0 K_{i1} / C_i)}, \quad N_i' = \frac{N}{8 \ln 2}, \quad (2.107)$$

где M_i — количество иона в пробе; W_s — объем разделяющей колонки; N — эффективность разделяющей колонки (число теоретических тарелок), связанная с ее параметрами, согласно уравнениям (2.23), (2.80), (2.81),

$$N_i = 0,5 X_i = \frac{30(1 - \epsilon) D_e l C_1 \Gamma_i}{\delta^2 v A K_{i1}} \quad (2.108)$$

где A — плотность функциональных групп в привитой части зерна сор-

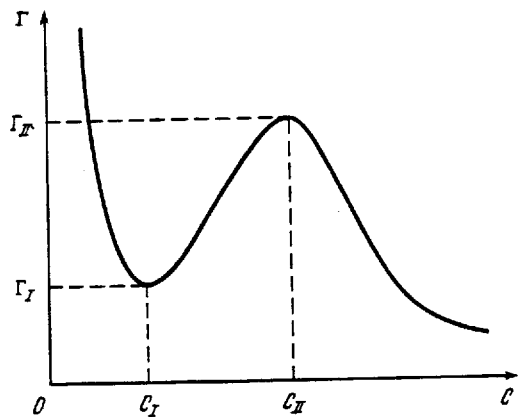


Рис. 2.18. Теоретическая зависимость коэффициента распределения иона от концентрации элюента по уравнению (2.109)

бента; δ — размер этой области или части ее, доступной для рассматриваемого иона. Последнее уточнение позволяет рассматривать δ как функцию коэффициента внутренней диффузии и временной характеристики зоны иона в слое сорбента. При подстановке (2.108) и (2.107) в (2.106), получим

$$\Gamma_I = \left[\sqrt{\frac{a_0 K_{i1}}{C_1}} - \frac{BM_i(K_{i1} - 1)}{(\epsilon + a_0 K_{i1} - 1)\sqrt{K_{i1} C_1}} \right]^2, \quad (2.109)$$

где $B = (2,33/\delta)\sqrt{D_e(1 - \epsilon)/AW_s\omega}$.

Функция (2.109) имеет два экстремума: минимум

$$\Gamma_I = \beta - \epsilon \text{ при } C_I = a_0 K_{i1} / \beta - \epsilon \quad (2.110)$$

и максимум

$$\Gamma_{II} = (\beta' - \epsilon)(1 - \beta/\beta')^2 \text{ при } C_{II} = a_0 K_{i1} / \beta' - \epsilon, \beta' = \beta(\sqrt{1 + 4\epsilon/\beta} - 1), \quad (2.111)$$

где $\beta = BM_i(K_{i1} - 1)/(2K_{i1}\sqrt{a_0})$ (рис. 2.18).

Судя по чрезвычайной малости в эксперименте нижнего предела (C_I) величина β должна иметь очень большое значение — $\sim 10^2 \div 10^3$, а емкость должна быть во столько же раз ниже измеренного значения. Здесь допустимо объяснение с позиций кинетической модели, поскольку для концентраций элюента $< 10^{-4}$ М коэффициент внутренней диффузии для иона с константой $\sim 10^2$ становится $< 10^{-10}$ см²/с и ион за время порядка 10^2 с проникает в привитую область зерна на глубину, меньшую, чем размер этой области (в экспериментах $\delta = (1,0 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ см). Напротив, для концентраций выше указанных кинетическая модель не является обоснованной, поэтому здесь следует пользоваться предельными значениями емкости сорбентов. Иными словами, для получения эффекта, описывающегося средним участком зависимости (2.109), величина C_I , рассчитанная по предельной емкости, должна быть $\sim 10^{-4}$ М, что по (2.110) при $M_i \sim 10^{-5}$ ммоль, $B \sim 10^3$, $K_{i1} \sim 10^2$ соответствует емкости $a_0 \sim 10^{-5}$ экв/мл. Увеличение M_i приводит к возможности увеличения предельного значения емкости, но, согласно (2.110), рост последнего идет медленнее, чем необходимое для этого увеличение массы вводимого иона. При ограниченном таким образом значении емкости сорбента величину C_{II} , согласно (2.111), определяет значение константы обмена:

чем больше константа, тем более протяжен средний участок зависимости (2.109).

Таким образом, наблюдаемый эффект возрастания коэффициента распределения (удерживания иона) с увеличением концентрации элюента может иметь место только для ионов с большими константами обмена и для сорбентов низкой емкости.

2.4. Расчет и оптимизация хроматографического разделения смесей ионов

Перед каждым исследователем-хроматографистом обычно возникает задача: разделить и проанализировать смесь заданного класса веществ. Попутно возникает вопрос: пригодна ли в принципе имеющаяся система для анализа заданной смеси и как провести анализ наилучшим образом? (Большое внимание этому вопросу уделено в работе [7]).

В решении подобных задач существенную роль играют методы априорного расчета искомых режимов и систем.

Ниже рассмотрен расчетный метод априорного выбора условий разделения заданных смесей ионов, базирующийся на математическом аппарате описания ионной хроматографии, приведенном выше и расширенном на случай многокомпонентных элюентов и полиморфных веществ.

2.4.1. Элюирующая сила многокомпонентного элюента

Для расчета элюирующей силы произвольного элюента, содержащего одно- и двухзарядные компоненты, рассмотрим ионообменное равновесие в системе ионит-элюент-ионы разделяемой смеси. Ионы i разделяемой смеси имеют низкие концентрации, которым соответствуют линейные участки изотерм ионного обмена. Элюент представляет собой смесь, содержащую n_1 однозарядных компонентов, обозначаемых индексом j_1 , и n_2 двухзарядных компонентов j_2 . Используя уравнение изотермы ионного обмена и условие баланса емкости, для ионита с полной обменной емкостью, равной a_0 , получим

$$\Gamma_i^{1/z_i} = K_{ij_1} a_{j_1} / C_{j_1} = K_{ij_2} \sqrt{a_{j_2} / C_{j_2}}, \quad (2.112)$$

$$a_0 = \sum_i z_i a_i + \sum_{j_1} a_{j_1} + 2 \sum_{j_2} a_{j_2} \approx \sum_{j_1} a_{j_1} + 2 \sum_{j_2} a_{j_2} \quad (2.113)$$

(в последнем равенстве пренебрегли членом, малым по сравнению с a_0); a_j и C_j — концентрации иона j в твердой и жидкой фазе соответственно; Γ_i — коэффициент распределения иона; z_i — заряд иона.

Выразив a_{j_1} и a_{j_2} из уравнений (2.112) и подставив их в (2.113), получим квадратное уравнение относительно $x_i = \Gamma_i^{1/z_i}$.

$$2b_2 x_i^2 + b_1 x_i - a_0 = 0, \quad (2.114)$$

$$\text{где } b_1 = \sum_{j_1=1}^{n_1} (C_{j_1} / K_{ij_1}); \quad b_2 = \sum_{j_2=1}^{n_2} (C_{j_2} / K_{ij_2}^2).$$

Единственным по смыслу решением уравнения (2.114) является

$$\Gamma_i^{1/z_i} = \frac{\sqrt{b_1^2 + 8b_2 a_0} - b_1}{4b_2}. \quad (2.115)$$

Выберем в качестве иона сравнения произвольный однозарядный ион (необязательно из разделяемых ионов или из ионов элюента) и обозначим его индексом "1". Тогда справедливы преобразования констант ионного обмена:

$$K_{ij_1} = K_{i1}/K_{j_1 1}; \quad K_{ij_2} = K_{i1}/K_{j_2 1}. \quad (2.116)$$

Введем новые обозначения:

$$r_1 = K_{i1} b_1 = \sum_{j_1=1}^{n_1} K_{j_1 1} C_{j_1}; \quad r_2 = K_{i1}^2 b_2 = \sum_{j_2=1}^{n_2} K_{j_2 1}^2 C_{j_2}; \quad (2.117)$$

$$\varphi = \frac{1}{2a_0} (r_1 + \sqrt{r_1^2 + 8r_2 a_0}),$$

подстановка которых в уравнение (2.115) дает

$$\Gamma_i^{1/z_i} = K_{i1}/\varphi. \quad (2.118)$$

Наконец, введя безразмерные параметры

$$u_1 = r_1/2a_0; \quad u_2 = 2r_2/a_0. \quad (2.119)$$

получим, согласно (2.117),

$$\varphi = u_1 (1 + \sqrt{1 + u_2/u_1^2}). \quad (2.120)$$

Физический смысл параметра φ можно понять при рассмотрении уравнения (2.118). Согласно (2.117), φ зависит только от параметров элюента, а так как на степень удерживания элюируемых компонентов Γ_i^{1/z_i} оказывает влияние только этот параметр, причем удерживание снижается при увеличении φ , следовательно, параметр φ характеризует "силу" элюента. Как видно из (2.117), в выражение для φ концентрации компонентов элюента входят лишь в виде линейных комбинаций: u_1 — однозарядных и u_2 — двухзарядных. Как и следовало ожидать, случай, рассмотренный в разд. 2.2, следует из уравнений (2.116) — (2.120) при $n_1 = n_2 = 1$.

Рассмотрим, к примеру, элюент для разделения анионов, содержащий 2 мМ HCO_3^- , 2 мМ CO_3^{2-} , 0,1 мМ SCN^- и 0,1 мМ SO_4^{2-} . Емкость разделяющего сорбента равна 10 мкэкв/мл. Имея в виду следующие значения констант обмена указанных ионов на Cl^- : HCO_3^- — 0,256; CO_3^{2-} — 0,311; SCN^- — 30,7; SO_4^{2-} — 0,874, для силы элюента получим

$$r_1 = 0,256 \cdot 2 + 30,7 \cdot 0,1 = 3,58 \text{ (мМ)};$$

$$r_2 = 0,311^2 \cdot 2 + 0,874^2 \cdot 0,1 = 0,269 \text{ (мМ)};$$

$$u_1 = 3,58/(2 \cdot 10) = 0,179; \quad u_2 = 2 \cdot 0,269/10 = 0,0539;$$

$$\varphi = 0,179 (1 + \sqrt{1 + 0,0539/0,179^2}) = 0,472.$$

Используя (2.118), найдем коэффициент распределения, например, для сульфат-иона:

$$\sqrt{\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} = 0,874/0,472 = 1,85; \quad \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,43.$$

Такое низкое значение коэффициента распределения сульфат-иона характеризует рассматриваемый раствор как сильный элюент.

Рассмотрим теперь другую сторону ионообменного равновесия: поведение элюируемых ионов в условиях ионохроматографического эксперимента. В общем случае каждый из компонентов разделяемой смеси в соответствии с константами диссоциации может присутствовать одновременно в виде нескольких ионных форм. Те вещества, для которых такая ситуация реализуется, назовем полиморфными. К ним относятся соли многоосновных кислот или оснований, константы диссоциации которых по второй или высшим ступеням попадают в область значений pH используемых элюентов. Очевидно, предельным случаем зависимостей, описывающих поведение полиморфных компонентов, должны явиться зависимости для простых (мономорфных) компонентов.

Поведение ионных форм, образованных в результате диссоциации полиморфных веществ, может быть описано уравнениями ионного обмена, диссоциации и баланса форм в жидкой и твердой фазах. Перенумеруем m форм полиморфного вещества индексом l в направлении от форм с меньшим зарядом к большему. Запишем уравнения диссоциации:

$$K_l^d = C_H (C_l / C_{l-1}), \quad (2.121)$$

где K_l^d — константа диссоциации по l -й ступени; C_H — концентрация ионов водорода в случае анионной хроматографии и концентрация ионов гидроксидов в случае катионной хроматографии.

Сумма концентраций всех форм равна исходной концентрации полиморфного компонента:

$$\sum_{l=0}^m C_l = C_p. \quad (2.122)$$

Очевидно, аналогичное равенство справедливо для концентраций ионных форм в фазе ионита:

$$\sum_{l=1}^m a_l = a_p. \quad (2.123)$$

Для каждой из ионных форм полиморфного компонента выполняется уравнение изотермы (2.118). Используя соотношения (2.122) и (2.123) и имея в виду, что заряд ионной формы равен ее номеру, найдем коэффициент распределения полиморфного компонента:

$$\Gamma_p \equiv a_p / C_p = \sum_{l=1}^m \beta_l K_{l1}^d / \varphi^l, \quad (2.124)$$

где

$$\beta_l = C_l / C_p. \quad (2.125)$$

Из равенства (2.122) следует: $\sum_{l=0}^m \beta_l = 1$. Согласно (2.123),

$$\beta_{m-k} = \beta_m C_{\text{H}}^k / \prod_{l=1}^k K_{m-l+1}^d, \quad (2.126)$$

откуда получим для β_m

$$\beta_m = 1 / (1 + \sum_{k=1}^m S_{m-k}), \quad (2.127)$$

где

$$S_k = C_{\text{H}}^{m-k} / \prod_{l=1}^{m-k} K_{m-l+1}^d. \quad (2.128)$$

Очевидно, $\sum_{k=0}^m S_{m-k} = \sum_{k=0}^m S_k$. Подставим β_m в (2.126):

$$\beta_l = S_l / \sum_{k=0}^m S_k. \quad (2.129)$$

Согласно (2.127), значение S_l при $l=m$ равно 1. Подставим (2.129) в (2.124):

$$\Gamma_p = \frac{\sum_{l=1}^m S_l (K_{l1}/\varphi)^l}{\sum_{k=0}^m S_k}. \quad (2.130)$$

Перейдем к новым переменным:

$$x = \lg \varphi; \quad y = \lg (\Gamma_p / \Gamma_g), \quad (2.131)$$

где g — индекс "опорного" иона, т.е. иона, по отношению к которому рассматриваются коэффициенты селективности.

Определим функцию полиморфности как

$$\Phi(x) = \Gamma_p / \Gamma_m. \quad (2.132)$$

Тогда, согласно (2.130) и (2.131),

$$\Phi(x) = \sum_{l=1}^m S_l \cdot 10^{A_{lm} - (l-m)x} / \sum_{k=0}^m S_k, \quad (2.133)$$

$$y = A_{ig} - (z_i - z_g)x + \lg \Phi_i(x), \quad (2.134)$$

где $A_{ij} = z_i \lg K_{i1} - z_j \lg K_{j1}$. (2.135)

Здесь $z_i = m$; индекс компонента смеси i соответствует индексу m предельной его ионной формы.

Анализируя соотношения (2.127)–(2.132), приходим к выводу, что для компонентов, формы которых подчиняются неравенству

$$pK_m^d < p\text{H} - \epsilon \quad (\epsilon \approx 1), \quad (2.136)$$

функция полиморфности близка к 1, и зависимость (2.134) становится

линейной (рис. 2.19):

$$y = A_{ig} - (z_i - z_g)x. \quad (2.137)$$

Такие компоненты назовем простыми. Функция полиморфности компонентов, для которых неравенство (2.136) нарушается, существенно отличается от 1. В этом случае величиной $\lg \Phi$ в (2.134) пренебречь нельзя. Характеристики указанных компонентов, которые назовем полиморфными, представляют собой нелинейную зависимость $y(x)$.

Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда константы диссоциации вещества по соседним ступеням различаются не менее чем на два порядка (в этом случае содержание третьей — меньшей по количеству — формы не превышает 1% от основной формы), что с хорошей точностью соответствует ситуации, когда сосуществуют только две ионные формы полиморфного компонента.

Пусть константы диссоциации рассматриваемого вещества подчиняются закону

$$pK_k^d = pK_1^d + b(k-1), \quad b = \text{const} > 0. \quad (2.138)$$

Тогда, согласно (2.128), получим

$$\lg S_k = (m-k) [pK_1^d - p\text{H} + (b/2)(m+k-1)]. \quad (2.139)$$

Максимум этой функции соответствует

$$k_x = (p\text{H} - pK_1^d) / b + 1/2,$$

т.е.

$$pK_{k_x}^d = p\text{H} - b/2. \quad (2.140)$$

Таким образом, максимально содержание тех форм, индекс которых наиболее близок к значению k_x . Для рассматриваемого случая $b \geq 2$ и существенно отлично от нуля содержание только двух форм (обозначим их $k-1$ и k). Выражение для функции полиморфности (2.133) упрощается:

$$\Phi(x) = \frac{10^{A_{km} - (k-m)x} (1 + 10^{A_{k-1,k} + x + pK_k^d - p\text{H}})}{1 + 10^{pK_k^d - p\text{H}}}, \quad (2.141)$$

и уравнение характеристики полиморфного компонента примет вид (рис. 2.20)

$$y = A_{kg} - (k - z_g)x + \lg \frac{1 + 10^{A_{k-1,k} + x + pK_k^d - p\text{H}}}{1 + 10^{pK_k^d - p\text{H}}}. \quad (2.142)$$

Следствия уравнения (2.142).

1. Характеристика полиморфного компонента проходит через точку (x_0, y_0) , которая является точкой пересечения прямых — индивидуальных характеристик ионных форм $k-1$ и k , причем $x_0 = -A_{k-1,k} = A_{k,k-1}$. Действительно, если подставить указанное значение x_0 в (2.142), то

$$\begin{aligned} y_0 &= A_{kg} - (k - z_g)x_0 = A_{kg} + A_{k-1,k} + (k-1 - z_g)A_{k-1,k} \\ &= A_{k-1,g} - (k-1 - z_g)x_0. \end{aligned}$$

2. В точке (x_0, y_0) касательная к кривой наклонена к оси абсцисс

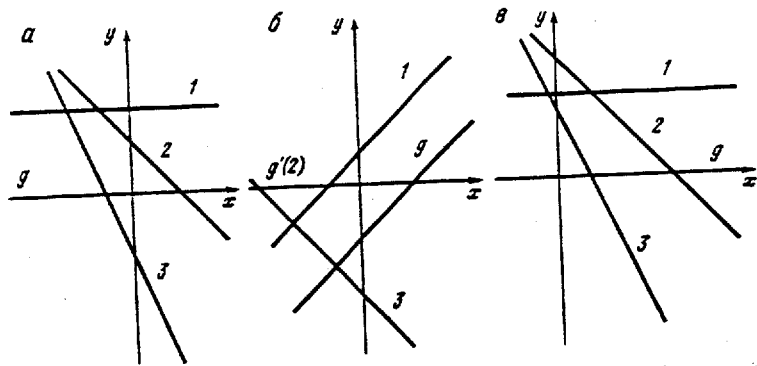


Рис. 2.19. График равновесной характеристики иона

а — характеристика смеси четырех компонентов с опорным ионом g ; б — то же с опорным ионом 2; в — преобразование "замена элюента" (ср. с "а") 1 — $z_i - z_g = 0$; 2 — $z_j - z_g = 1$; 3 — $z_j - z_g = 2$

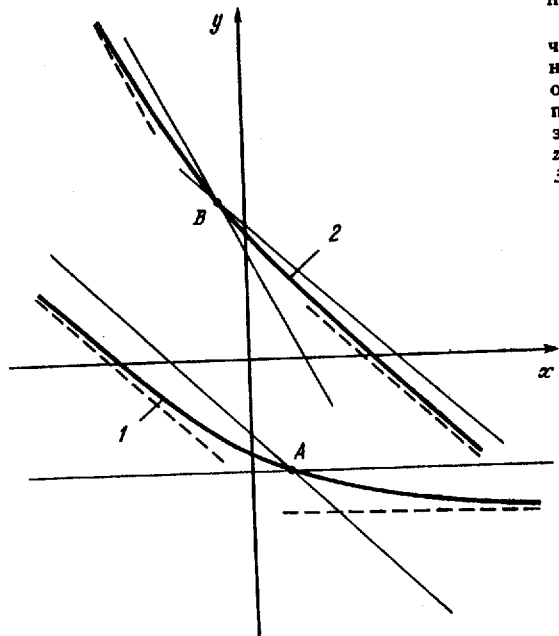


Рис. 2.20. График равновесной характеристики полиморфного компонента

А и В — точки пересечения индивидуальных характеристик форм. 1 — сосуществуют одно- и двухзарядная формы; 2 — двух- и трехзарядная формы

под углом, тангенс которого равен $-(\beta_k + k - 1 - z_g)$ (β_k — доля k -й формы, (2.125), равная $1/(10^{pK_k^d} - pH)$).

3. Характеристика полиморфного компонента имеет две асимптоты:

$$y = A_{kg} - (k - z_g)x + \lg \beta_k, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (2.143)$$

$$y = A_{k-1g} - (k - 1 - z_g)x + \lg \beta_{k-1}, \quad x \rightarrow \infty \quad (2.144)$$

(в рассматриваемом случае $\beta_{k-1} = 1 - \beta_k$).

Смысл приведенных следствий довольно неожиданен: в области хроматографии со слабыми элюентами (далеко слева от точки x_0) для любого значения pH в выбранном интервале существования ионных форм полиморфное вещество ведет себя как более заряженная ионная форма с пониженным значением константы обмена, а в области хроматографии с силь-

ными элюентами (далеко справа от точки x_0) полиморфное вещество ведет себя как менее заряженная ионная форма с пониженным значением константы обмена.

Отметим, что для расчета хроматографического удерживания полиморфных веществ необходимо задать константы ионного обмена $K_{k(i)}$, константы диссоциации K_k^d и pH элюента.

Графическая интерпретация хроматографической системы. Итак, разделяемую смесь ионов можно представить в виде семейства кривых, подчиняющихся уравнению (2.134). Ясно, что чем больше различаются ординаты кривых, тем сильнее различие в коэффициентах селективности соответствующих компонентов и тем лучше при одинаковых значениях абсциссы (т.е. при одном и том же элюенте) они могли бы быть разделены. Однако лишь величина критерия разделения R_{ij} указывает на степень реального разделения пары компонентов. Условием требуемого (со степенью не менее R_0) разделения компонентов смеси i и j служит неравенство

$$R_{ij} \equiv |t_i - t_j| / (\tau_i + \tau_j) \geq R_0.$$

Выберем на хроматографической кривой (рис. 2.21) точки, абсциссы которых θ определяются уравнением

$$\theta_i^\pm = t_i \pm R_0 \tau_i. \quad (2.145)$$

Из (2.145) легко получить, что

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

или

$$R_{i,i+1} = R_0 + \theta_{i+1}^- - \theta_i^+ / (\tau_i + \tau_{i+1}). \quad (2.146)$$

Для $\theta_{i+1}^- \geq \theta_i^+$ $R_{i,i+1} \geq R_0$, т.е. достигается требуемое разделение соседних пиков. В противном случае, при $\theta_{i+1}^- < \theta_i^+$, требуемого разделения нет ($R_{i,i+1} < R_0$). Иными словами, точки на хроматограмме, имеющие абсциссы θ_i^\pm ограничивают пик i -го компонента слева и справа ровно настолько, чтобы при условии непересечения интервалов (θ_i^-, θ_i^+) для соседних пиков выполнялось разделение "не хуже R_0 ".

Найдем на диаграмме x, y точки y_i^\pm , соответствующие временам θ_i^\pm :

$$y_i^\pm = y_i + \lg(1 \pm \delta_i) \quad (2.147)$$

где $\delta_i = R_0 \tau_i / (t_i - t_0)$, или, в соответствии с (2.2),

$$\delta_i = R_0 \sqrt{8 \ln 2} / \sqrt{N_i}. \quad (2.148)$$

Таким образом, согласно (2.147) и (2.148), каждому компоненту смеси на плоскости (x, y) соответствует область, ограниченная кривыми $y_{i\pm}(x)$ и содержащая внутри кривую $y_i(x)$ (рис. 2.22). Назовем эту область полосой i -го компонента. Верхней границе полосы соответствует знак "+", а нижней — знак "-". На рис. 2.23 показаны две полосы — ионов i и i' . Участкам вне области их пересечения: $x \leq A$ и $x \geq B$, отвечают неравенства

$$y_{i-}^A \geq y_{i+}^A; \quad y_i^B \geq y_{i+}^B,$$

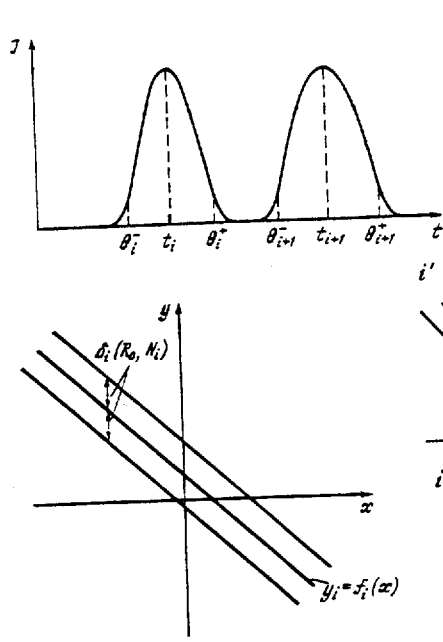


Рис. 2.21. Хромограмма разделения произвольных соседних компонентов

Рис. 2.22. Построение полосы компонента

Рис. 2.23. Пересечения полос двух разнозарядных ионов

Области пересечения (заштрихованы) проектируются на ось абсцисс в виде интервалов AB и Cx_{max}

т.е. $\theta_{i-}^A \geq \theta_{i+}^A$ и $\theta_{i-}^B \geq \theta_{i+}^B$,

откуда, согласно (2.146), имеем

$$R_{i'i} \geq R_0, \quad R_{ii'}^B \geq R_0.$$

И наоборот, внутри области пересечения $|R_{ii'}| < R_0$.

Итак, разделению компонентов с критерием не хуже, чем R_0 , соответствуют такие интервалы абсциссы, для которых конусы разделяемых компонентов не пересекаются. Для такого построения необходимо знать значения характеристики ионов, сорбентов, колонок и т.п., описана выше (разд. 2.3.4). Пример графической характеристики многокомпонентной системы дан на рис. 2.24.

2.4.3. Линии постоянных коэффициентов распределения.

Изохроны

В отличие от относительных хроматографических характеристик, таких, как коэффициент селективности и критерий разделения, которые свидетельствуют о взаимоотношениях компонентов смеси в хроматографической системе, для проведения анализа смеси основными характери-

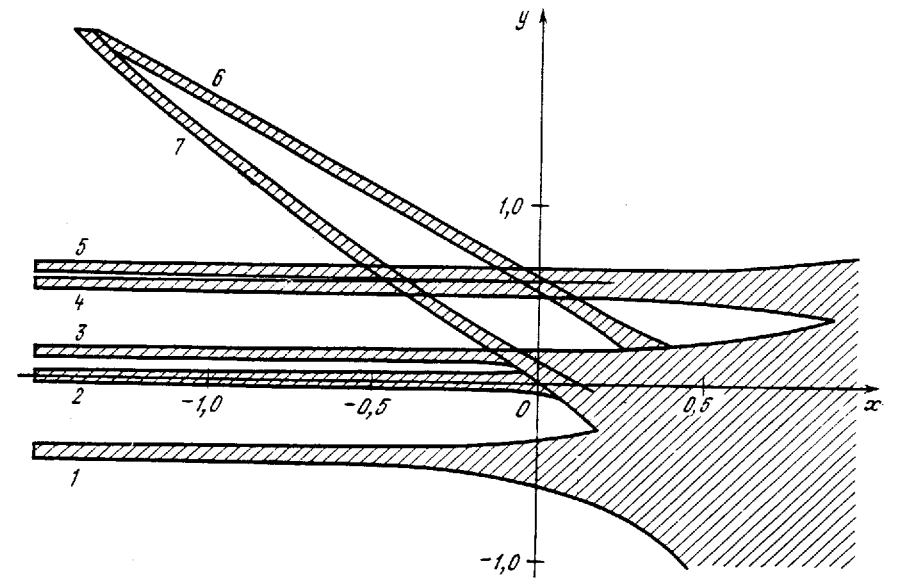


Рис. 2.24. Характеристика семикомпонентной смеси анионов, один из которых полиморфный (7)

1 - F⁻; 2 - Cl⁻; 3 - NO₂⁻; 4 - Br⁻; 5 - NO₃⁻; 6 - SO₄²⁻; 7 - PO₄³⁻

Использованы следующие параметры: pH элюента 11,0, расход 2,0 мл/мин, размеры разделяющей колонки 0,4 × 10,0 см, порозность слоя 0,33, емкость сорбента 0,018 мэкв/мл, зернение 15 мкм, разброс зернения 0,4, толщина оболочки зерна 5 мкм; размеры подавительной колонки 0,6 × 20,0 см, порозность слоя 0,37, емкость сорбента 2,5 мэкв/мл. Константы ионного обмена: F⁻ - 1,30; Cl⁻ - 3,89; NO₂⁻ - 5,13; Br⁻ - 15,0; NO₃⁻ - 17,5; SO₄²⁻ - 3,4; HPO₄²⁻ - 2,12; PO₄³⁻ - 2,24; HCO₃⁻ - 1,0; CO₃²⁻ - 1,21. Константы диссоциации (pK): HPO₄²⁻/PO₄³⁻ - 12,4, HCO₃⁻/CO₃²⁻ - 10,3

ками являются время удерживания и эффективность пика компонента. Эти характеристики связаны с фундаментальными константами ионов - константами ионного обмена, коэффициентами диффузии - через коэффициенты распределения Γ_i . Поэтому необходимо на графике y, x представить поле значений коэффициентов распределения.

Согласно уравнению (2.118), на графике y, x линию постоянных коэффициентов распределения определяет уравнение

$$y = r - z_g \lg K_{g1} + z_g x, \quad (2.149)$$

где $r = \lg \Gamma_i = \text{const}$ - параметр изолинии; g - индекс опорного иона. Из анализа уравнения (2.149) следует, что изолинии коэффициентов распределения представляют собой прямые с положительным наклоном, тангенс угла которого равен заряду опорного иона (рис. 2.25).

При фиксированном отношении l_1/v_1 изолинии коэффициентов распределения могут быть интерпретированы как изолинии времени удерживания - изохроны. Если для некоторого x изохрона начинает ограничивать графическую характеристику смеси сверху, то для этой координаты время анализа (за вычетом t_0) указанной смеси определяется значением

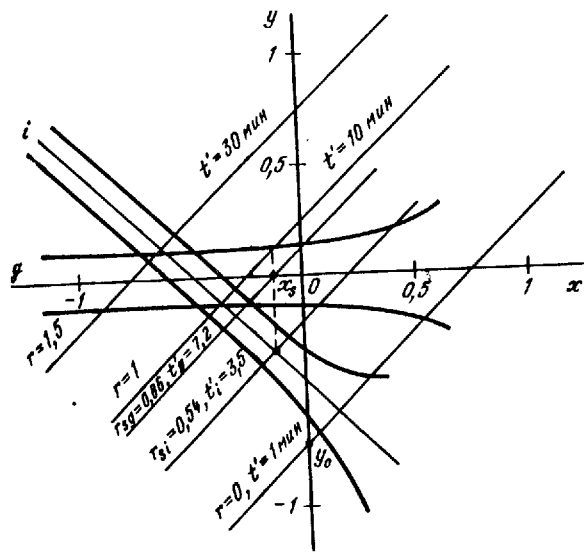


Рис. 2.25. Изолинии коэффициентов распределения (изохроны)

На изолиниях указаны времена, соответствующие значениям r при условии, что $r = 0$ соответствует время 1 мин (например, когда объем разделяющей колонки 1 мл, а расход элюента 1 мл/мин). Из построения легко определить время полного разделения ионов i и g при помощи элюента силой x_s : это время за вычетом t_0 равно 10 мин; соответствующие исправленные времена удерживания: $t'_i = 3,5$ мин, $t'_g = 7,2$ мин

параметра изохроны:

$$t_a - t_0 = (l_1/v_1) \cdot 10^{ra} \quad (2.150)$$

Сетка изохрон на графике y, x имеет существенное значение при оптимизации условий хроматографического анализа. Особенно важно наличие на графике поля коэффициентов распределения в случаях, когда существенной становится зависимость результирующей эффективности системы от коэффициентов распределения (область сравнительно малых их значений). В связи с такой зависимостью толщина полос ионов становится переменной с утолщением в сторону уменьшения значений коэффициентов распределения (см. рис. 2.24, 2.25).

2.4.4. Определение размерных параметров условий разделения

При рассмотрении графической характеристики смеси ионов определяют значения абсциссы и рН, которым соответствуют условия непересечения полос, минимальное время анализа и др. Далее необходимо найти комбинацию компонентов элюента и их концентраций, соответствующие найденным значениям x и рН. Причем природа компонентов элюента должна обеспечивать химическую компенсацию их электропроводности ионитом подавителя. Таким образом, состав элюента определяется следующими

уравнениями:

$$\sum_{j=1}^n C_j^0(z_j^0 - \sum_{l=1}^{m_j} \beta_{l(j)}) = \frac{K_B}{C_H} - C_H \quad (2.151)$$

где z_j^0 – табличные значения степени замещенности исходных веществ;

$$\beta_l = S_l / \sum_{k=0}^m S_k; \quad S_k = C_H^{m-k} / \prod_{l=1}^k K_{m-l+1}^d \quad [\text{см. (2.128), (2.129)}];$$

$$C_H = 10^{-pH},$$

$$[1/(2a_0)] (r_1 + \sqrt{r_1^2 + 8r_2a_0}) = 10^x \quad (2.152)$$

где $r_1 = \sum_{j=1}^n K_{j1} C_j^0 \beta_{1(j)}$; $r_2 = \sum_{j=1}^n K_{j1} C_j^0 \beta_{2(j)}$ [см. (2.117)], и ограничениями

типа неравенств

$$K_1^d(j) \leq L, \quad (2.153)$$

$$\beta_l(j) \leq 1 \quad \text{для } l > 2, \quad (2.154)$$

где C_j^0 и n – концентрации и число вносимых в воду веществ при приготовлении элюента; K_B – константа диссоциации воды; L – предельная константа диссоциации, обеспечивающая необходимую нейтрализацию ионов элюента (обычно L не превышает 10^{-5} М).

Условие (2.154) ограничивает рассмотрение компонентов элюента только как одно- и двухзарядных ионов. Если массив веществ, удовлетворяющих условиям (2.153), (2.154), содержит N элементов, то очевидно уравнения (2.151) и (2.152) оставляют для выбора состава элюента $N - 2$ степени свободы. Иными словами, лишь для двухкомпонентного элюента его состав однозначно связан с условиями хроматографического разделения.

С другой стороны, руководствуясь дополнительными условиями, например, минимизацией концентрации элюента (что желательно для увеличения цикла работы подавителя) или созданием элюентов переменной силы, но постоянной после подавителя (низкой) электропроводности, согласно (2.151)–(2.154), в принципе всегда возможно найти соответствующий набор компонентов элюента.

2.4.5. Применение метода расчета ионохроматографического разделения

Разделение модельной смеси, содержащей семь неорганических анионов (фторид – 3, хлорид – 15, нитрит – 10, фосфат – 25, бромид – 20, нитрат – 30, сульфат-ион – 40 мг/л), проводили на отечественном ионном хроматографе Цвет-3006 с использованием синтезированного в ГЕОХИ РАН центрально-привитого сорбента КанК-АСт. Система хроматографа имела следующие параметры: разделяющая колонка 4 × 100 мм, сорбент КанК-АСт зернением 15 ± 3 мкм, емкость 18 мкэкв/мл; подавительная колонка 6 × 200 мм, КУ-2 × 8, 100 ± 20 мкм; элюент: 2,4 мМ $\text{Na}_2\text{CO}_3/3,0$ мМ

Таблица 2.5

Параметры графической характеристики смеси неорганических анионов, полученные из экспериментальной хроматограммы (см. рис. 2.26)

Ион	Хроматограмма		Характеристики		Параметры графика			K_{i1}
	t_i , мм	τ_i , мм	α_{iCl^-}	N_i	y_i	$\delta_i/2$	A_{iCl^-}	
F ⁻	9	1	0,38	122	-0,42	0,10	-0,42	1,48
Cl ⁻	16,5	1,2	1,0	573	0,0	0,047	0,0	3,89
NO ₂ ⁻	20,3	1,5	1,31	630	0,117	0,045	0,12	5,13
HPO ₄ ²⁻	24,5	1,9	1,64	614	0,215	0,045	0,065	2,12
Br ⁻	42,5	3,2	3,11	781	0,493	0,040	0,49	12,0
NO ₃ ⁻	49	5,0	3,69	449	0,567	0,053	0,57	14,4
SO ₄ ²⁻	64	4,5	4,92	985	0,692	0,036	0,54	3,67

Рис. 2.26. Экспериментальная хроматограмма разделения смеси анионов

1 - F⁻; 2 - Cl⁻; 3 - NO₂⁻; 4 - HPO₄²⁻; 5 - Br⁻; 6 - NO₃⁻; 7 - SO₄²⁻

Хроматограф ЦВЕТ-3006. Разделяющая колонка 4 X 100 мм; КанК-Аст, 15 мкм; подавительная колонка 6 X 200 мм, КУ-2 X 8, 100 мкм; элюент; 2,4 mM Na₂CO₃/3,0 mM NaHCO₃; скорость потока 2,3 мл/мин

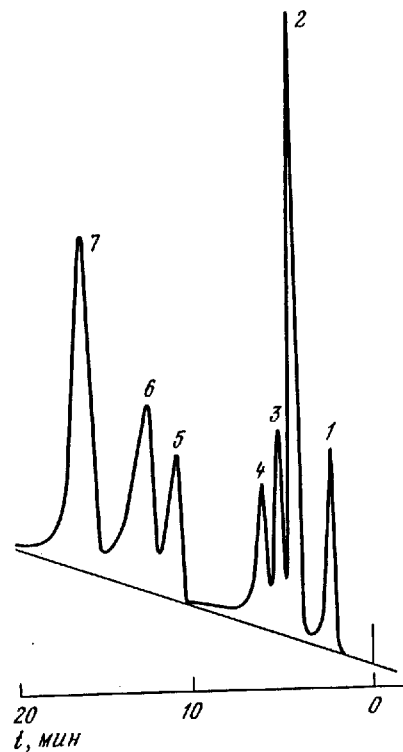
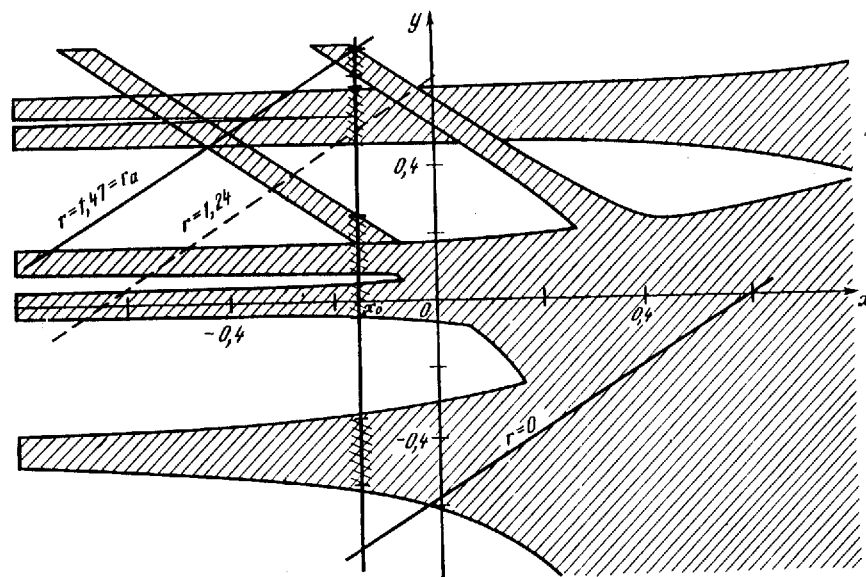


Рис. 2.27. Теоретический график-характеристика смеси семи анионов с нанесенными экспериментальными данными (выделено), взятыми из табл. 2.5



NaHCO₃; расход элюента 2,3 мл/мин. На рис. 2.26 приведена экспериментальная хроматограмма разделения смеси анионов.

По результатам эксперимента строили графическую характеристику указанной смеси анионов. Требующиеся для этого экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2.5. В качестве опорного иона выбран хлорид-ион. Все величины (Γ_i , α_{iCl^-} , N_i , y_i , δ_i , r) рассчитывали по формулам-определениям, данным в разд. 2.1 и в настоящем разделе, с использованием найденных из хроматограммы значений t_i и τ_i , а также $t_0 = 1,1$ мин. и $R_0 = 1,1$. Значения времени t_i и τ_i в табл. 2.5 даны в миллиметрах диаграммной ленты самописца, скорость которой 240 мм/ч.

Выбранные в эксперименте условия (C_1 , C_2 , a_0 в мкэкв/мл, $K = 1,2$) соответствуют $\varphi = 0,708$, т.е. абсциссе $x_0 = -0,150$. Через точки (x_0, y_i) для однозарядных ионов проводили горизонтальные прямые, для двухзарядных - прямые под углом 45° (рис. 2.27). Параллельно построенным линиям на расстоянии $\delta_i/2$ проводили границы соответствующих полос. Следует отметить, что использованные значения δ_i можно полагать неизменными лишь вблизи x_0 : в правой части графика y , x их ширина может возрасти. Разделение Br⁻ и NO₃⁻ не удовлетворяет условию $R_{i1} \geq R_0$ ($R_{i1} = 0,9$). Для построения изохрон определяли $\lg \Gamma_i$, например бромид-иона, равный 1,24. Изолиния коэффициента распределения с параметром 1,24 проходит через точку (x_0, y_{Br^-}) и имеет угол наклона 45°. Если от точки пересечения построенной изолинии с осью y отложить вниз отрезок, равный 1,24, то получим точку изохроны с параметром 0. Как следует из графика (см. рис. 2.27), изохрона, ограничивающая сверху характеристику смеси в точке x_0 , имеет параметр $t_x = 1,47$. Время, соответствующее этой величине (время анализа), определяется по формуле (2.150)

$$t_x = t_0 + (W_1/\omega) \cdot 10^{t_x}$$

где $t_0 = 1,1$ мин; $W_1 = 1,26$ мл - объем разделяющей колонки; $\omega = 2,3$ мл/мин - объемная скорость элюента. Отсюда $t_x = 17,3$ мин, что соответствует экспериментальному значению.

2.4.6. Постановка оптимизационной задачи

Цель любой методики химического анализа — получение максимальной по объему и достоверности информации об объекте изучения в минимальные сроки. Применительно к хроматографии задача сводится к обеспечению заданной степени разделения смеси интересующих веществ за минимальное время.

Количественной характеристикой разделения компонентов i и j в хроматографии служит критерий разделения R_{ij} , который определяется формулой (2.3). В точке минимума между равновысокими хроматографическими пиками, являющимися гауссовыми кривыми, значению $R_{ij} = 1$ соответствует содержание каждого компонента менее 7% от значения в максимуме пика, а $R_{ij} = 1,5$ — менее 0,5%, что почти всегда свидетельствует о полном отсутствии взаимовлияния компонентов на результаты анализа. Если же высоты пиков сильно различаются, то те же значения будут характерны не для критерия (2.3), а для степени разделения (2.41), (2.44).

Временем анализа t_a считают время, прошедшее от начала опыта (момента ввода пробы в поток элюента) до окончательного возврата (с выбранной точностью) ординаты выходной кривой на фоновую линию.

Итак, задача выбора оптимальных условий хроматографического разделения заданной смеси состоит в том, чтобы найти такие параметры хроматографической системы, которые обеспечат данное разделение смеси за минимальное время; иными словами, в качестве критерия оптимальности выбирается время анализа t_a .

2.4.7. Параметры хроматографической системы и система координат

Параметры хроматографической системы подразделяются на константы, варьируемые параметры и переменные.

Константы. К этому типу параметров относятся фундаментальные физико-химические характеристики ионов и сорбентов:

- константы ионного обмена K_{ij} . Приводятся как константы обмена ряда ионов на один из них; сюда входят и значения констант обмена из группы слабопроводящих соединений, использующихся для элюентов;
- константы диссоциации $K_{i(t)}^d$ как разделяемых, так и элюирующих веществ;
- величины эквивалентной электропроводности ионов Λ_i ;
- заряды ионов z_i ;
- могут входить также константы комплексобразования K_i^c и другие константы реакций, сопутствующих хроматографическому разделению ионов;
- емкость привитой части зерна разделяющего сорбента A ;
- емкость подавляющего сорбента a_2 .

Как было показано выше, величина x связана с такими параметрами элюента, как концентрации в жидкой фазе одно- и двухзарядных компонентов и их константы обмена, а также связан с полной обменной емкостью разделяющего сорбента. Кроме того, согласно (2.147), (2.148), толщина полосы зависит от величины эффективности N_f , которая подробно была рассмотрена выше или может быть определена через ВЭТТ как число теоретических тарелок, уместяющееся по длине разделяющей колонки.

В любом случае необходимо иметь в виду связь эффективности системы с подвижностью рассматриваемого иона, зернением и разбросом в зернении разделяющего сорбента, длиной разделяющей колонки, скоростью элюента, с размерами подавительной колонки и зернением, наполняющего ее сорбента. Наконец, как было показано выше, расположение и форма графических характеристик компонентов смеси в большей или меньшей мере зависят от pH элюента, что снова определяется концентрацией и константами диссоциации компонентов элюента. Все перечисленные параметры элюента и хроматографа мы объединяем понятием "условия хроматографического эксперимента".

Варьируемые параметры. Эти параметры задают в условии задачи и их выбор не является целью рассматриваемой задачи. К таким параметрам относятся характеристики элементов хроматографа и требования к хроматографическому процессу:

- разделяющий сорбент: емкость a_0 (или толщина поверхностного слоя зерна λ), средний диаметр зерен d_1 , дисперсия емкости $\delta a/a_0$ (или зернения $\delta d/d_1$), прочность по максимальному рабочему давлению $p_{1\max}$;
- разделяющая колонка: площадь поперечного сечения S_1 , максимально возможная длина $l_{1\max}$, порозность слоя загрузки ϵ_1 ;
- проба: тип базовой составляющей анализируемой смеси B_{mn} ;
- максимальный объем вводимой пробы $W_{пр}^{\max}$, группа компонентов элюента;
- подавляющий сорбент: зернение d_2 , параметр γ ;
- подавительная колонка: длина l_2 , сечение S_2 , порозность ϵ_2 ;
- постоянная системы по электропроводности b_0 .

Кроме перечисленного, требование по качеству разделения: степень разделения любых двух компонентов рассматриваемой смеси не менее R_0 .

Переменные. Значения переменных, которые требуется определить в результате оптимизации:

- элюент: компонентный состав $\{e_1\}$ (однозарядные) и $\{e_2\}$ (двухзарядные), концентрации компонентов $\{C_1\}$ и $\{C_2\}$;
- расход элюента ω ;
- длина разделяющей колонки l_1 .

Система координат. Поиск оптимума, т.е. значения минимального времени анализа t_a , ведется в пятимерной системе координат, где y — координата хроматографической характеристики — логарифма коэффициента селективности; x и pH — характеристики элюента; расход элюента ω и длина разделяющей колонки l_1 .

Сечение пятимерной графической характеристики плоскостью x, y представляет собой семейство полос, подчиняющихся уравнениям (2.134) и (2.147). Если на плоскости x, y построить изолинии коэффициента распределения, выражающиеся уравнением (2.149)

$$y = r - z_g \lg K_{g1} + z_g x,$$

r — параметр изолинии, равный логарифму коэффициента распределения Γ , то они совпадут с сечениями поверхностей-изохрон хроматографического процесса, параметры которых t_r связаны с параметром r формулой (2.150)

$$t_r = (l_1/v_1) \cdot 10^r,$$

где $v_1 = \omega/S_1$ — линейная скорость элюента в разделяющей колонке.

Положение точки начала координат x и y зависит от выбора опорного иона (сдвиг по y и поворот) и выбора однозарядных ионов элюента $\{e_1\}$ (сдвиг по x). От выбора двухзарядных компонентов элюента зависит результат перевода значения x в размерные параметры элюента. Введение опорного иона уменьшает количество рассматриваемых уравнений характеристик ионов на 1, однако выбор его не диктуется никакими соображениями в области физической химии (правда, есть исключение: в качестве опорного иона неудобно использовать полиморфный компонент). С точки зрения анализа удобно в качестве опорного выбирать ион, наиболее распространенный в подобных смесях, что можно оговаривать в исходных данных, посвященных типу разделяемой смеси.

2.4.8. Определение оптимальных условий разделения заданной смеси

Поиск оптимальных условий хроматографического эксперимента по требуемому разделению заданной смеси ионов проводили по программе, созданной на базе рассмотренной математической модели. Графическая трактовка этой модели позволяет сформулировать задачу поиска условий требуемого разделения смеси ионов как геометрическую задачу поиска области G на оси x , для которой пересечение полос, соответствующих компонентам смеси, пусто. Для определения области G нужно из известного отрезка допустимых значений x $[x_{\min}, x_{\max}]$ удалить все отрезки, в которых пересекаются по крайней мере две полосы. Назовем такие отрезки запрещенными. На рис. 2.23 запрещенными отрезками являются $[A, B]$ и $[C, x_{\max}]$. Отрезки, являющиеся дополнением к запрещенным интервалам в области $[x_{\min}, x_{\max}]$, назовем разрешенными отрезками. На разрешенных отрезках отсутствуют пересечения полос, поэтому для каждого из разрешенных отрезков последовательность выхода компонентов смеси, упорядоченная по времени удерживания, постоянна.

У изохрон наклон всегда больше, чем у характеристик ионов (см. рис. 2.25, уравнение (2.149)). Следовательно, для одного и того же отрезка области G минимум времени анализа будет соответствовать крайне правой (по x) точке этого отрезка. Так определяются локальные минимумы, а общий минимум для рассматриваемого сечения xu соответствует локальному минимуму крайне правого отрезка области G . Истинные локальные минимумы (соответствующие каждой своей последовательности элюирования компонентов смеси) и истинный общий минимум времени анализа можно определить, перемещая сечение xu по осям l_1 и ω .

Определение времени анализа. Время анализа t_a складывается из трех слагаемых: t_0 — время выхода пустого объема (2.6), t'_n — исправленное время удерживания последнего иона n и θ_n^+ — ширина "хвоста", которая зависит от критерия R_0 , и при $R_0 = 1$ совпадает с полушириной пика τ_n [см. (2.145)].

Нетрудно показать, что логарифму суммы последних двух членов соответствует значение параметра изохроны, проходящей через верхнюю точку графической характеристики системы с некоторой заданной абсциссой x_a . Выражение для t_a имеет вид

$$t_a = t_0 + t'_n + \theta_n = t_0 + t_{r_a} = t_0 + (l_1/v_1) \cdot 10^{r_a}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Deemter J.J., Zuideveg F.I., Klinkenberg A. // Chem. Eng. Sci. 1956. Vol. 5. P. 271.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
4. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 176 с.
5. Долгоносов А.М., Гарбар А.М. // Журн. физ. химии. — 1986. Т. 60, № 1. — С. 199–200.
6. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. // Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1973. С. 49.
7. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.

Глава 3 СОРБЕНТЫ

3.1. Общие сведения об ионообменных сорбентах

Синтезу и свойствам ионитов посвящено большое число работ, опубликованных в журналах, сборниках и монографиях. Поэтому в данной книге отпадает необходимость подробного описания методов синтеза и общих свойств ионитов. Будут изложены лишь основные направления работ и результаты в этой области, а также кратко описаны принципы, обеспечивающие получение ионитов с необходимыми свойствами.

3.1.1. Свойства, требования по показателям и методы испытания ионообменных сорбентов

Под сорбентами понимают твердые зернистые или волокнистые механически прочные, нерастворимые и химически устойчивые вещества, используемые для разделения или накопления входящих в систему компонентов. Ионообменные сорбенты (иониты) должны обладать способностью к гетерогенным ионообменным реакциям, т.е., во-первых, иметь **ионообменную емкость**, во-вторых, их **кинетические свойства** должны обеспечивать сравнительно полное использование их обменной емкости. Важным свойством ионитов является **селективность**, зависящая от природы обмениваемых ионов.

По мере увеличения масштаба применения и числа отраслей, использующих ионообменные процессы, возростали и требования к ионообменным сорбентам. Так, для ионообменных фильтров, вмещающих десятки кубометров ионитов, в аппаратах с движущимся слоем ионитов или их принудительным перемешиванием, в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) очень важны высокие **механические показатели** ионитов. Из-за частой смены рабочих сред (например, пресная вода и концентрированные регенерационные растворы кислот и щелочей при ионообменной деминерализации воды) предъявляются особые требования к **осмотической устойчивости** ионитов (неразрушаемость зерен при изменении набухания) и их **химической стойкости**. Во всех случаях желательны снижение **стоимости** ионитов, что в заметной степени определяет экономические показатели того или иного процесса. Все эти требования должны учитываться специалистами в области синтеза ионообменных сорбентов.

Для единообразной оценки качества ионообменных сорбентов, производимых в промышленных и полупромышленных масштабах, методы определения многих показателей унифицированы в виде соответствующих ГОСТов. Исходным является ГОСТ 10896-78 "Иониты. Подготовка к испытанию".

Иониты попеременно подвергают обработке в динамических условиях

растворами HCl и NaOH с целью удаления органических и минеральных примесей. При этом контролируют полноту удаления органических веществ (по окисляемости фильтрата), ионов железа (по тиоцианату калия), полноту отмывки дистиллированной водой кислот и щелочей (по метиловому оранжевому и фенолфталеину). Отмытые иониты хранят в виде суспензии в плотно закрытых сосудах. Влажность ионитов (ГОСТ 10898.1-74) определяют высушиванием образцов при 100–105°С (80 ± 2°С для нетермостойких); насыпную массу (ГОСТ 10898.2-74) и удельный объем в набувшем состоянии (ГОСТ 10898.4-74) — с помощью мерного цилиндра, плотность — пикнометрически (ГОСТ 10898.3-74); удельную поверхность (ГОСТ 10898.5-74) — по изменению давления воздуха вследствие адсорбции его образцом ионита при температуре жидкого азота.

Естественно, что ГОСТы на методы испытания ионитов не дают их исчерпывающей характеристики и перспектив каждого из разнообразных применений ионитов. В известной степени в принятых ГОСТах (особенно для определения динамической обменной емкости ионитов) отражаются требования главного потребителя ионообменных сорбентов — энергетиков (для водоподготовки). Поскольку количественная объективная оценка равновесных и кинетических свойств ионообменных сорбентов может быть получена только на основе теории их действия, некоторые методы определения свойств излагаются ниже.

Обменная емкость. Способность к ионному обмену обеспечивается наличием в сорбентах химически активных групп с подвижными обмениваемыми ионами. Их концентрацию в мэкв/г (или мэкв/мл) сорбента называют полной обменной емкостью (ПОЕ) ионита. В соответствии со знаками зарядов матрицы различают сорбенты, способные к обмену катионов (катиониты), и сорбенты, способные к обмену анионов (аниониты). В химическом аспекте по природе функциональных ионогенных групп катиониты соответствуют кислотам (подвижный ион водорода) или их производным (солям); аниониты соответствуют основаниям (подвижный ион гидроксид-иона) или их производным (солевые формы анионитов). В последнее время в гидрометаллургической промышленности, где требуется сравнительно высокая селективность ионного обмена, возник интерес к амфотерным ионообменным сорбентам (амфолитам), сочетающим, благодаря наличию нескольких функциональных групп, свойства кислот и оснований.

В свою очередь и катиониты, и аниониты подразделяют на две группы по степени ионизации функциональных групп, обусловленной их химической природой, что аналогично обычным понятиям сильные и слабые электролиты. Высокоионизованные сильнокислотные катиониты, так называемые универсальные (КУ), например сульфокатиониты, обладают способностью к обмену ионов водорода в растворах с широким интервалом изменения pH; слабоионизованные катиониты КБ (буферные), например карбоксильные, фосфорнокислые, способны к обмену ионов водорода на металл только в щелочных и лишь отчасти в нейтральных растворах.

Аналогично различают высокоионизованные, высокоосновные (например, с четвертичными аммониевыми основаниями) аниониты АВ универсального действия и аниониты низкоосновные АН, способные к обмену ионов гидроксид-иона лишь в кислых и отчасти в нейтральных растворах.

В условиях эксперимента иониты легко различить по основности, проводя определение обменной емкости в растворах различного pH: для катионитов — в щелочных и нейтральных солевых растворах, для анионитов — в кислых и нейтральных солевых растворах. Если степень ионизации ионита известна, обменную емкость по обоим растворам определяют только для высокоионизованного образца. Амфолиты, получаемые, как правило, введением карбоксильных или фосфорнокислых групп в низкоосновные аниониты, обозначают соответственно АНКБ или АНКФ.

Поскольку число функциональных ионогенных групп в единице массы (объема) ионита является одной из важнейших характеристик ионообменных сорбентов, методы определения обменной емкости стандартизованы. Согласно ГОСТу 20255-74, полную статическую обменную емкость (ПСОЕ) определяют выдерживанием точно отмеренного объема ионита в 0,1 М растворе HCl (NaOH) и титрованием непрореагировавшего избытка кислоты (щелочи); высокоионизованные иониты выдерживают 2 ч, слабоионизованные 24 ч. Равновесную статическую обменную емкость (РСОЕ) определяют аналогично, выдерживая в течение 12 ч катиониты в 0,05 М CaCl₂ и аниониты — в 0,1 М NaCl.

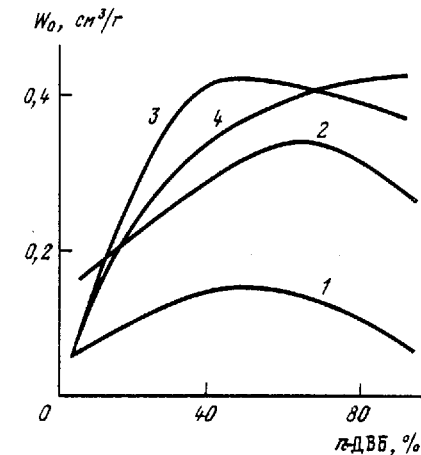
В динамических условиях (ГОСТ 20255.2-74) определяют обменную емкость при полной или частичной регенерации. Экспериментально находят три показателя: динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ), до полной отработки ионита (ПДОЕ), а в опытах с растворами хлоридов кальция или натрия — равновесную динамическую обменную емкость (РДОЕ). Иониты регенерируют 5%-ными растворами кислоты (щелочи), низкоосновные аниониты — 2%-ным раствором NaOH. Во всех случаях проскок изучаемого иона определяют по индикаторам, концентрацию ионов в фильтрате — титриметрически.

Эксперименты проводят в стеклянных колонках строго заданных размеров: 25 × 600 и 16 × 850 мм при полной или частичной регенерации соответственно. В случае полной регенерации используют 0,1 М растворы кислоты (щелочи), а для сильноионизованных ионитов — дополнительно 0,01 М растворы хлоридов кальция (натрия). В опытах с заданным расходом регенерирующего вещества через колонки катионита в H⁺- и Na⁺-формах пропускают 1,75 мМ раствор CaCl₂, для H⁺-формы определяют дополнительно ДОЕ по 3,5 мМ раствору NaHCO₃. Через низкоосновный анионит в OH⁻-форме пропускают 3,5 мМ раствор HCl (H₂SO₄), через высокоосновный анионит — 0,01 М раствор NaCl. Во всех случаях строго выдерживают удельные нагрузки (объемные скорости потока). В случае слабоионизованных ионитов растворы в колонку подают снизу вверх. Динамическую обменную емкость выражают в экв/л ионита.

В американских методиках [1] помимо полной обменной емкости в статических условиях и динамической обменной емкости до произвольного (в зависимости от задачи) уровня проскока определяют и другие показатели. Предусмотрено снятие кривых потенциметрического титрования двумя способами: прямой — титрование кислотой (анионит) или щелочью (катионит) в присутствии ионита и 1 М раствора NaCl и равновесный — метод отдельных навесок с 1 М растворами KCl и KOH (HCl). В последнем способе из кривых зависимости pH равновесного раствора от логарифма степени нейтрализации ионита находят константы ионизации

Рис. 3.1. Зависимость суммарного объема пор сополимера стирола с *n*-ДВБ от содержания *n*-ДВБ

1 — без растворителя; 2 — 30; 3 — 70; 4 — 100% *n*-гептана



соответствующих функциональных групп. Кроме того, рекомендуют проводить статические опыты, на основании которых рассчитывают концентрационный коэффициент распределения элементов для растворов различной ионной силы.

Из аналогичного опыта с большим объемом раствора и перемешиванием путем периодического отбора аликвотных частей (от 0,5 мин до 8 ч) графически находят зависимость степени нейтрализации ионита от квадратного корня из времени.

Следует иметь в виду, что информация, полученная по этим методикам, позволяет лишь сравнительно охарактеризовать иониты. Для обоснованного решения конкретных задач указанных выше равновесных характеристик недостаточно, прежде всего, из-за отсутствия данных о кинетических особенностях систем, поэтому ниже будут сформулированы дополнительные требования к необходимым для описания ионообменных систем параметрам и изложены методы их определения.

Пористость. Обменная емкость ионитов любой структуры не зависит от размера их зерен, так как весь объем зерна более или менее доступен для ионообменной реакции. Однако во многих случаях пористые иониты имеют существенные преимущества перед массивными, гелевыми. Пористость ионитов является важным фактором, который способствует ускорению процесса ионного обмена во внутридиффузионной области и снижает отравление анионитов органическими примесями.

Поскольку процесс сополимеризации проводят в органических растворителях, было предложено (в начале 60-х годов) вводить дополнительно в реакционную смесь летучий растворитель, после удаления которого образуются пористые иониты (рис. 3.1). Были созданы разнообразные образцы пористых ионитов (макропористые, однороднопористые и др.), которые характеризуются новыми для ионитов (но привычными для адсорбентов типа активных углей) свойствами: объемом пор, распределением пор по радиусам, удельной поверхностью ионитов. В различных исследованиях эти параметры определяли методами порометрии (обычно ртутной), адсорбции газов [по методике Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ)], структурными методами (рентгеновский, электронная микроскопия).

Структура пористых сополимеров обусловлена природой порообразователя и в случае применения спиртов имеет глобулярный характер, что приводит к образованию межглобулярных пор большого размера. Так, при использовании в качестве порообразователя изооктилового спирта средний радиус глобул равен 30–60 нм, однако присутствуют поры и

существенно меньших размеров. При увеличении числа атомов в изомерном спирте сополимеры получаются с более однородными по размерам порами, а суммарный объем пор уменьшается. Наилучшими порообразователями считаются первичные одноатомные алифатические спирты.

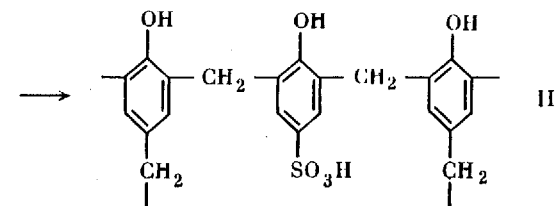
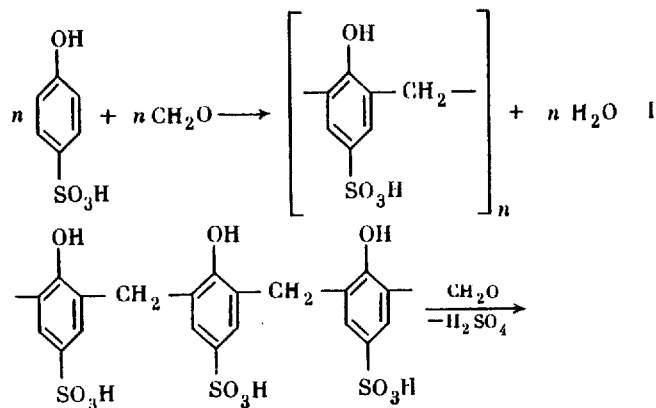
Для большей конкретности изложения такие свойства ионитов как прочность, химическая стойкость, селективность рассмотрим в контексте обсуждения исследований в области синтеза ионитов.

3.1.2. Исследования в области синтеза ионитов

По мере роста требований к ионообменным сорбентам и расширения возможностей синтеза интенсивно разрабатывались методы получения высококачественных ионитов. Главной задачей здесь является целенаправленный синтез ионитов с улучшенными показателями механической прочности, более высокой обменной емкостью, термически, радиационно и химически стойких в различных средах.

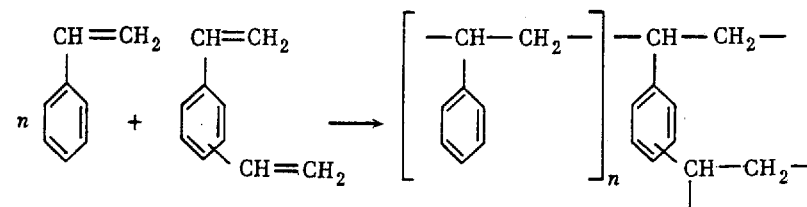
Механическая прочность и химическая устойчивость. Механическая прочность наряду с осмотической стабильностью и химической стойкостью определяет продолжительность возможного использования ионитов. Механической прочностью характеризуются иониты, получаемые на основе высокомолекулярных органических соединений, прочно связанные многочисленными химическими связями (сшитые) — так называемые полимеры трехмерной структуры.

Высокомолекулярные соединения получают двумя способами: поликонденсацией и полимеризацией. Метод поликонденсации основан на реакции *o*- и *n*-оксизамещенных бензола (например, фенола или сульфенола) с альдегидом, протекающей с выделением молекул воды. При этом образуются линейные (I) в случае чисто *o*-замещенных и трехмерные (II) — в присутствии *n*-замещенных продуктов конденсации, в которых молекулы фенола или его производных связаны между собой метиленовыми мостиками от формальдегида.



В реакциях поликонденсации используют, с одной стороны, фенол, сульфенол и полиамины, с другой стороны, формальдегид, эпихлоргидрин, что определяет многообразие конденсационных катионитов и анионитов. В процессе поликонденсации затруднительно изменять степень конденсации, поэтому трудно регулировать и набухаемость конденсационных сорбентов. Поскольку фенолы и альдегиды сравнительно мало устойчивы в щелочных средах, то конденсационные иониты в присутствии окислителей имеют ограниченную химическую стойкость. Весьма часто они придают щелочным растворам желто-коричневую окраску; для растворов, контактирующих с конденсационными ионитами, характерна также высокая окисляемость, особенно при первоначальном использовании таких ионитов. В концентрированных щелочах некоторые конденсационные иониты полностью растворяются.

Метод полимеризации приводит к образованию высокомолекулярных соединений за счет раскрытия двойных связей мономера (например, этилена). Такая полимеризация приводит к образованию лишь линейных полимеров; нити полимеров связаны между собой только слабыми межмолекулярными силами, поэтому полимеры сильно набухают и даже растворяются в ряде растворителей. Для получения химически стойкой матрицы цепи полимеров химически "сшивают" соединениями с двумя двойными связями (например, дивинилбензолом). Если в качестве основного исходного мономера используют стирол, к бензольному кольцу которого сравнительно легко присоединить различные заместители, получают сополимер трехмерной структуры, нити которого прочно сшиты между собой силами химической связи:



Поскольку число поперечных связей (степень сшивки) сополимеризационных ионитов легко регулируется соотношением исходных компонентов, можно получать сорбенты с заданной набухаемостью.

Число поперечных связей в матрице ионита принимают равным номинальному содержанию дивинилбензола в исходной смеси. Экспериментально показано, что для сорбентов с данными ионогенными группами и одина-

Таблица 3.1

Некоторые свойства различных образцов катионита КУ-2

Сшивающий агент	Содержание, мол. %	Удельный объем, см ³ /г	Влажность, %	Набухаемость, об. %
ДВБ технический	4	5,2	34,3	212
	8	2,5	23,9	95
	12	2,0	24,3	78
п-ДВБ	8	2,6	25,5	89
м-ДВБ	8	2,4	23,3	70
п-ДВБ + 0,8% ДЭБ	8	2,4	23,7	81

Примечание. ДЭБ – диэтилбензол.

ковой обменной емкостью набухаемость линейно уменьшается при увеличении содержания дивинилбензола в исходной смеси (табл. 3.1). Такая закономерность позволяет оценить число поперечных связей в изучаемом ионите, что весьма существенно, поскольку даже с помощью инфракрасной спектроскопии получают скорее качественное, чем количественное представление о числе поперечных связей.

В промышленных синтезах сополимеров часто используют технический дивинилбензол (ДВБ), содержащий в качестве примеси винилбензол и др., либо представляющий собой смесь изомеров.

Высокие показатели свойств сополимера, полученного с м-ДВБ, подтверждаются данными о его более регулярной структуре, полученными на основе ИК-спектров [2].

Селективность. В связи с проблемами прямого избирательного определения элементов в сложной смеси и извлечения металлов при комплексной переработке руд и из технологических растворов в гидрометаллургии возник интерес к селективным сорбентам.

Как правило, селективность ионообменных сорбентов определяется двумя факторами. С одной стороны, при обычном типе обмена (например, катионы на катионите) селективность может быть обусловлена точным соответствием размеров пор сорбента размеру гидратированного радиуса иона элемента: ионы с большими радиусами не входят в объем зерна ионита (ситовый эффект), а ионы слишком малых размеров характеризуются меньшей энергией сорбции. Такой эффект проявляется тем более четко, чем меньше набухаемость сорбента. Иллюстрацией тому могут служить результаты исследования сульфокатионитов КУ-2 на основе сополимеров стирола с ДВБ, существенно различающихся содержанием ДВБ [3].

Как видно из рис. 3.2, при изменении степени сшивки от 2 до 16% скорость вымывания натрия остается практически постоянной, в то время как объем раствора, необходимый для вымывания калия, резко возрастает. Таким образом, для катионитов с высоким содержанием ДВБ характерна селективность в отношении тяжелых щелочных металлов. Этот гидратационный эффект проявляется еще более четко в практически ненабухающих неорганических ионообменных сорбентах.

С другой стороны, селективность ионообменных сорбентов может быть

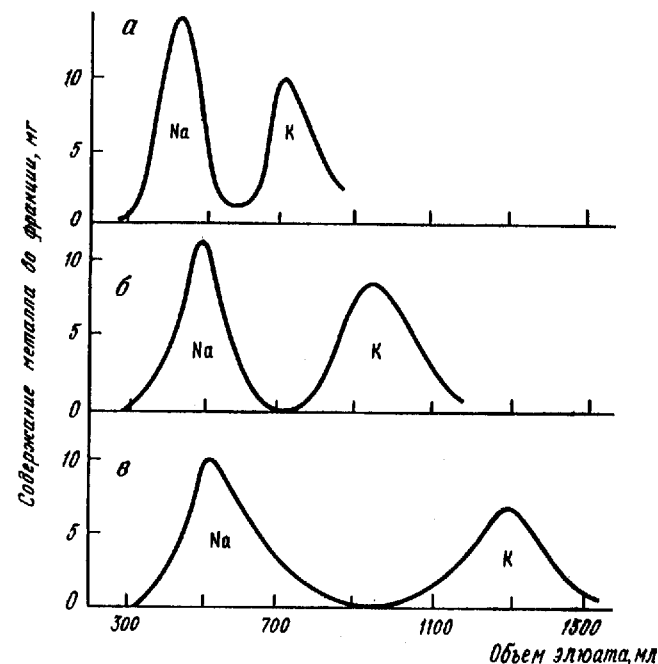


Рис. 3.2. Хроматографические выходные кривые натрия и калия на катионите КУ-2 с различным содержанием ДВБ, масс. %
а – 2; б – 10; в – 16

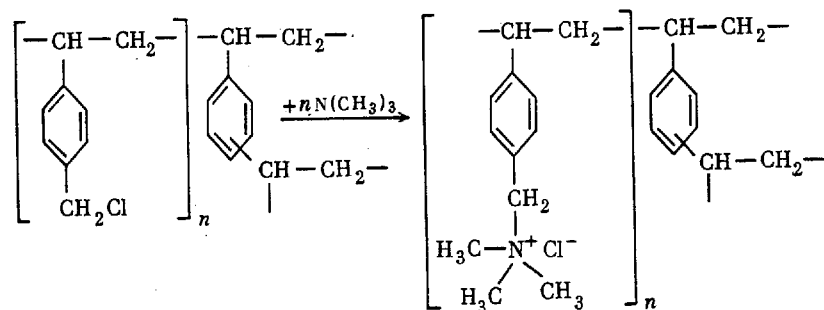
обусловлена и химическим взаимодействием компонентов с функциональными группами ионита, например комплексобразованием металлов, появлением помимо ионной дополнительной координационной связи с атомами функциональных групп. Для металлов типа железа, урана, редкоземельных элементов характерно образование комплексных соединений с кислородом в качестве адденда; неслучайно селективными по железу являются иониты с большим числом фенольных групп, а по урану и редкоземельным металлам – карбоксильные и фосфорнокислые катиониты. Кабальт, никель, медь, цинк, образующие в растворах устойчивые аммиакаты, селективно сорбируются анионитами, особенно содержащими первичные аминогруппы.

При синтезе катионитов в качестве кислотных функциональных групп, определяющих катионообменные свойства, в матрицы ионитов обычно вводят сульфогруппы, карбоксильные, фосфорнокислые, мышьяковокислые, сульфогидрильные и другие группы. В качестве сульфорирующих агентов для сополимера стирола и ДВБ обычно используют серную кислоту, олеум, хлорсульфоновую кислоту, в последнем случае ионит омыляют горячей (50°C) водой. Во избежание растрескивания зерна сополимера в процессе сульфирования оставляют набухать в растворителях (толуол, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, дихлорэтан). При правильном ведении процесса у каждого бензольного кольца имеется одна сульфогруппа, содержание серы в сополимеризационных сульфокатионитах соответствует их обменной емкости.

Сульфогруппы хорошо гидратируются и весьма прочно удерживают одну или несколько молекул воды. Общее содержание воды в полистирольных сульфокатионитах, как и набухаемость, существенно понижается при увеличении содержания ДВБ. Так, при увеличении содержания ДВБ от 2 до 24% набухаемость снижается с 943 до 96 мг воды на 1 экв емкости иона. С повышением содержания ДВБ существенно уменьшается прочность связи сульфогрупп с матрицей. При содержании ДВБ в катионите КУ-2 2 и 20% при температуре 125°C и экспозиции 200 ч обменная емкость снижается на 8 и 40%, а при 220°C — приблизительно на 60 и 90% соответственно по сравнению с этим показателем при нормальных условиях.

При синтезе анионитов в качестве основных групп, определяющих анионообменные свойства, в матрицы ионитов обычно вводят первичные, вторичные, третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые основания, гетероциклические азотсодержащие соединения. Это во многом определяет силу анионитов как оснований и их селективность. Многообразие конденсационных анионитов, в том числе и по их основности, определяется составом исходных мономеров и конденсирующих агентов. Широкое применение нашли дешевые полиэтиленполиамины, ароматические амины, пиридин и его производные. В качестве связующего агента помимо формальдегида часто используют эпихлоргидрин.

Сополимеризационные аниониты получают через промежуточную стадию хлорметилирования. Для этого сополимер стирола и ДВБ подвергают действию хлорметилового эфира, где он набухает, а затем ведут процесс хлорметилирования в присутствии четыреххлористого олова или хлорида цинка в качестве катализаторов. Образующийся набухший хлорметилированный сополимер далее взаимодействует с различными аминами.



К числу сополимеризационных анионитов, полученных по этой схеме, относятся аниониты на основе метиламина, диметиламина, аммиака, триметиламина, диметилксиэтиламина, этилендиамина, полиэтиленimina, полиэтиленполиаминов, гексаметилендиамина, пиридина и его многочисленных производных.

Путем аминирования хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ бис-диметиламинометаном и смесью ди- и триметиламинов получены сополимерные аниониты АП-2П и АП-3П, свойства которых сопоставимы со свойствами АВ-17П и АВ-18П. Потенциометрически установлена моно-

функциональность АВ-17П и полифункциональность трех остальных. Для АП-2П, значение рК 3,8 и 6,5; для АВ-18П значение рК 4,7. Основность анионитов убывает в ряду АВ-17П > АП-3П > АП-2П > АВ-18П.

С увеличением основности возрастают обменная емкость, влагоемкость и удельный объем анионитов. В такой же последовательности снижается химическая стойкость образцов и механическая (в том числе — осмотическая) прочность.

3.1.3. Промышленные образцы отечественных ионитов

В 1974 г. на выпускаемые в промышленном масштабе иониты были разработаны общесоюзные стандарты. ГОСТ 20298-74 "Смолы ионообменные. Катиониты" включает сильнокислотные катиониты КУ-2-8, КУ-2-8чС, КУ-2-20, КУ-1, КУ-23 (в модификациях 10/60, 12/18, 15/100, 30/100) и слабокислотные катиониты КБ-2, КБ-2-4, КБ-4, КБ-4П-2, КБ-4-10П, КБ-2-7П, КБ-2-10П. ГОСТ 20301-74 "Смолы ионообменные. Аниониты" включает высокоосновные аниониты АВ-17-8, АВ-17-8чС, АВ-17П (в модификациях 10П/0,6; 10П/0,8; 12П/1,0), АВ-29-12П, АВ-16ГС и низкоосновные АН-21 (в модификациях 6 и 14), АН-18-8, АН-22-8, АН-221, АН-18П (в модификациях 10П и 12П), АН-31, АН-1, АН-2ФН, ЭДЭ-10П. В обоих ГОСТах содержатся требования и нормы по гранулометрическому составу ионитов (размер зерен, содержание рабочей фракции, эффективный размер зерен, коэффициент однородности), содержанию влаги, удельному объему катионитов в H^+ - и Na^+ -формах и анионитов в OH^- -форме, удельной поверхности, полной и равновесной статической обменной емкости (для низкоосновных анионитов — только ПСОЕ), динамической обменной емкости (для катионитов — при полной и частичной регенерации), перманганатной окисляемости и рН фильтрата, осмотической стабильности, содержание железа и хлора; для анионитов дополнительно нормируются содержание щелочи, карбонатов и обесцвечивающая их способность.

Остановимся подробнее на сополимеризационных ионитах.

Сильнокислотный катионит КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74) имеет структуру геля, содержит только один вид ионообменных групп — сульфогруппу. Катионит получают сульфированием гранульного сополимера стирола с 8% дивинилбензола. Насыпная плотность товарного катионита 0,8 т/м³. Обменная емкость в динамических условиях при полной регенерации 1360 экв/м³. В H^+ -форме катионит может работать в водных растворах при 110–120°C. При температуре до 170°C относительные потери обменной емкости вследствие десульфирования заметно возрастают и через 24 ч достигают 19,5%. Катионит отличается высокой химической стойкостью в разбавленных растворах щелочей и кислот, органических растворителях и некоторых окислителях. Кипячение катионита в 5 М растворе H_2SO_4 или NaOH , в 1 М HNO_3 и 10%-ном растворе H_2O_2 не снижает полную обменную емкость в статических условиях (табл. 3.2).

Сильнокислотный катионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74) представляет собой модификацию катионита КУ-2-8 и отличается от него особой чистотой. Применяется для глубокого обессоливания воды и разделения смесей различных элементов.

Сильнокислотный катионит КУ-2-20 (ГОСТ 20298-74) имеет гелевую

Таблица 3.2
Некоторые свойства отечественного катионита КУ-2-8
и зарубежных его аналогов

Показатель	КУ-2-8	Wofatit KPS-200 (Германия)	Levatit S-100 (Германия)	Amberlite IR-120 (США)	Zerolit 225 (Англия)	Varion KS (Венгрия)
Насыпная плотность, г/м ³	0,72	0,81	—	0,88	—	—
Содержание рабочей фракции (размер гранул 0,315–1,25 мм), %	≥99,3	≥96,7	≥99,0	≥99,2	≥99,0	≥08,6
Эффективный размер зерна, мм	≤0,50	≤0,54	≤0,43	≤0,63	≤0,54	≤0,36
Коэффициент однородности	≤1,60	≤1,57	≤1,51	≤1,42	≤1,51	≤2,0
Удельный объем набухшего катионита, см ³ /г						
в Н ⁺ -форме	2,9	3,0	2,9	2,8	3,6	3,0
в Na ⁺ -форме	2,45	2,9	2,6	2,7	3,4	2,4
PCOE, мэкв/г	1,7	5,5	5,3	4,9	5,1	5,1
PCOE, мэкв/г	4,75	5,3	4,7	4,7	4,5	4,7
ДОЕ, экв/м ³	1850	1820	1920	1790	1700	1800
Осмотическая стабильность, %	≥90,0	≥93,3	≥91,0	—	≥90,0	≥96,0
Окисляемость фильтра, мг O ₂ /г	0,93	1,15	—	5,2	—	0,75

структуру и отличается от КУ-2-8 высоким (20%) содержанием дивинилбензола. Выпускается в Н⁺-форме, применяется для очистки растворов гальванических производств.

Сильнокислотный катионит КУ-23 (ГОСТ 20298-74) (химический аналог катионита КУ-2-8) имеет макропористую структуру, содержит только сульфогруппы. Его получают сульфированием гранульного макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом. Отличается от катионита КУ-2-8 несколько меньшей обменной емкостью. Макропористая структура катионита обеспечивает его улучшенные кинетические свойства и повышенную осмотическую стабильность. Пористость КУ-23 характеризуется следующими показателями:

Пористость, %	30–60
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,12–1,4
Размер пор, мкм	0,5–10
Эффективный радиус пор, мкм	0,8–10
Удельная поверхность, м ² /г	5–70

Близкими к катиониту КУ-23 по структуре и свойствам являются такие зарубежные иониты, как Levatit SP-120 (Германия), Amberlite-200 (США), Amberlyst-15A (США), Varion KSM (Венгрия).

Высокоосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74) имеет гелевую структуру, содержит только один вид ионогенных групп — четвертичные аммониевые основания. Получают хлорметилированием сополимера стирола с 8% дивинилбензола с последующим взаимодействием с триметиламином. При комнатной температуре анионит сравнительно устойчив к действию разбавленных кислот, щелочей и окислителей. При кипячении в течение 30 мин в 5 М растворах щелочей и серной кислоты обменная емкость в статических условиях снижается соответственно на 14 и 7%, при взаимодействии с 10%-ным раствором Н₂O₂ при комнатной температуре в течение 48 ч — на 16,4%. Температурные пределы его использования зависят от требований, предъявляемых к обессоленной воде, и составляют 40–45°С при обескремнивании воды (содержание кремниевой кислоты в фильтрате 10–15 мкг/кг) и 85–90°С при сорбции анионов минеральных кислот. Анионит АВ-17-8 по структуре и свойствам близок к следующим зарубежным анионитам: Amberlite IRA-400 (США), Dowex-1 (США), Zerolit FF (Англия), Duolite A-101 (Франция), Wofatit SBW, Levatit M-500 (Германия), Varion AT-660 (Венгрия) (табл. 3.3).

Анионит АВ-17-8чС (ГОСТ 20301-74) является модификацией анионита АВ-17-8 и отличается особой чистотой.

Высокоосновный анионит АВ-29-12П (ГОСТ 20301-74) имеет макропористую структуру. Получают суспензионной сополимеризацией стирола и ДВБ в присутствии порообразователя с последующим хлорметилированием, а затем аминированием сополимера диметилэтанолламином. По химической и термической стабильности несколько уступает аниониту АВ-17-8, но обладает более легкой регенерируемостью. Предназначается для процессов водоподготовки при невысоких требованиях к остаточному содержанию анионов кремниевой и угольной кислот и для очистки сточных вод.

Некоторые свойства анионита АВ-29-12П и его зарубежного аналога Levatit MP-600 (Германия) приведены в табл. 3.3.

3.2. Общие требования к сорбентам для ионной хроматографии

Хроматография как любой динамический процесс характеризуется равновесием и кинетикой. Хроматографические носители — сорбенты — подбирают так, чтобы в процессе хроматографии можно было бы обеспечить наибольшее различие в равновесных свойствах разделяемых компонентов, с одной стороны, и максимально быстрое достижение равновесия в каждом акте хроматографического разделения, с другой. Чем строже выполняются эти требования, тем выше разрешающая способность хроматографии.

Хроматограмма — результат хроматографического разделения — представляет собой временную развертку качественной и количественной информации о составе смеси. Во многих случаях, например при контроле технологических процессов, в биологии, медицине и др. от методов химического анализа требуется экспрессность, что противоречит самому характеру хроматографического процесса. Это приводит к ужесточению требований, предъявляемых к разделяющим сорбентам.

Таблица 3.3

Некоторые свойства отечественных анионитов АВ-17-8 и АВ-29-12П и их зарубежных аналогов

Показатель	АВ-17-8	АВ-29-12П	Amberlite IRA-400 (США)
Эффективный размер зерна, мм	<0,5	<0,5	<0,38
Коэффициент однородности	<1,5	<1,5	<1,63
Удельный объем набухшего анионита, см ³ /г	2,9	3,5	3,25
ПОЕ, мэкв/мл	3,6	3,7	4,4
РСОЕ, мэкв/мл	3,0	2,7	3,6
ДОЕ, экв/м ³	1100	700	1020
Осмогическая стабильность, %	98,0	96,0	—

При выборе разделяющих сорбентов исходят из следующих требований к свойствам аналитической системы хроматографа.

Система должна быть способна к разделению заданного класса веществ. Для разделения анионов сорбентом должен быть анионит, для разделения катионов — катионит. Сорбент должен обладать разной селективностью к разным ионам заданного класса.

Система должна обеспечивать высокую эффективность разделения (это условие диктует верхний предел размеров зерен сорбента, величину коэффициентов диффузии ионов внутри сорбента); экспрессность анализа (в условиях ионной хроматографии требование экспрессности анализа однозначно приводит к необходимости снижать емкость разделяющего ионообменника); воспроизводимость результатов анализа (ионообменники должны быть стойкими к физическому разрушению и химическим воздействиям в процессе эксплуатации); надежность и полноту анализа (должно быть исключено взаимовлияние компонентов, все разделяемые ионы должны участвовать в ионном обмене на сорбенте преимущественно в линейной области изотерм, т.е. сорбенты должны иметь функциональные группы с умеренной селективностью и доступные для любого компонента смеси); низкие пределы обнаружения ионов (чувствительность системы зависит от количества разделяющего сорбента: для увеличения чувствительности объем сорбента стремятся уменьшить, — поэтому сорбент должен иметь большую удельную (на 1 мл) эффективность. Эта характеристика бессмысленна в условиях внешнедиффузионной кинетики и зависит от пропорций разделяющей колонки, однако в условиях внутридиффузионной кинетики она имеет физический смысл).

Одним из основных выводов относительно необходимых свойств разделяющих сорбентов является вывод об особой, слоистой, структуре зерен сорбентов (см. разд. 2.3). Он вытекает из противоречивости требований высокой эффективности разделения, экспрессности и воспроизводимости анализа. Действительно, выбрав поверхностно-привитый или центрально-привитый ионит в качестве разделяющего сорбента, можно одновременно обеспечить малые размеры области диффузионного сопротивления внутри зерна сорбента, малую обменную емкость при достаточно боль-

Varion AT-660 (Венгрия)	Duolite A-101 (Франция)	Wofatit SBW (Германия)	Levatit M-500 (Германия)	Levatit MP-600 (Германия)
<0,58	<0,62	<0,47	—	<0,44
<1,46	<1,32	<1,67	—	<1,68
3,3	3,8	5,0	4,0	3,6
4,3	4,0	4,5	4,8	3,6
3,9	3,6	3,8	3,3	2,45
1080	960	810	—	700
86,0	98,0	80,0	78,0	90,0

шом диаметре зерен, что позволяет удерживать гидродинамическое сопротивление слоя сорбента в безопасных с точки зрения прочности зерен пределах.

3.2.1. Критерии качества сорбентов

Из описания равновесия и кинетики ионной хроматографии следуют рекомендации по физико-химическим свойствам сорбентов.

1. **Заряд и природа функциональных групп.** Знак заряда определяет вид ионита: "—" соответствует катиониту, "+" соответствует аниониту. Как правило, функциональные группы — это либо моноосновные кислоты, либо однозарядные катионы соответствующих оснований. По степени диссоциации функциональные группы бывают сильно-, средне- или слабо-кислотными или -основными для катионов и анионитов соответственно. По избирательности взаимодействия с ионами (т.е. по величине констант ионного обмена) иониты могут быть селективными к определенным группам ионов (например, если константа обмена превышает 100) и умеренно селективными к большому ряду ионов. Например, все слабокислотные катиониты селективны к иону водорода, слабоосновные аниониты — к гидроксил-иону. Напротив, сильнокислотные катиониты или высокоосновные аниониты являются умеренно селективными по отношению к широкому ряду ионов: к катионам щелочных, щелочноземельных, переходных металлов; анионам карбоновых кислот, неорганических бескислородных и кислородсодержащих кислот и т.п. (исключение составляют некоторые ионы, например, $\beta\text{-FeO}_2^-$, NO_2^- и I_3^-).

2. **Основа сорбента.** Хотя матрица полимерного ионита или другая основа сорбента неорганической природы не участвует непосредственно с меж-ионном взаимодействии, используемом в ионной хроматографии, тем не менее они придают сорбенту свойства твердой фазы, что в гетерофазном процессе имеет существенное значение, в том числе и при установлении равновесия ионного обмена. На равновесные свойства сорбента оказывают влияние эластичность или жесткость каркаса ионита в области, насыщенной функциональными группами, что в свою очередь связано с количеством сшивающего агента. Действительно, гидратные оболочки ионов стремятся

увеличить объем вмещающего полимера, который в силу определенной жесткости связей противодействует этому процессу, что отражается на величинах характеристик равновесия — констант ионного обмена (см. рис. 3.2).

Основа сорбента должна также обладать необходимой по условиям его эксплуатации прочностью и химической стойкостью. При прочих равных условиях большей прочностью обладают сферические (овальные) гранулы сорбента, а также более сшитые полимеры. По химической стойкости лучше использовать более сшитые полимеры, причем с убывающей химической стойкостью в ряду: С/ДВБ (сополимер стирола и дивинилбензола) > ПМА (полиметакрилатный гель) > СГ (силикагель или пористое стекло).

3. Емкость сорбента. Полная обменная емкость (ПОЕ) ионитов может быть определена как: а) плотность функциональных групп в привитой части зерна сорбента, б) удельная характеристика числа функциональных групп, усредненная по объему слоя сорбента. Первую величину обозначим как A , вторую — a_0 . Для однородно-привитых ионитов (ОПИ) — наиболее распространенных ионитов, выполняется равенство

$$a_0 = (1 - \epsilon)A. \quad (3.1)$$

Для уже рассмотренных выше хроматографических ионитов ППИ и ЦПИ связь между локальной и средней величинами обменной емкости дана в уравнениях (2.53) и (2.54):

$$\text{ППИ} \quad a_0 = 6(1 - \epsilon)A\lambda/d;$$

$$\text{ЦПИ} \quad a_0 = (1 - \epsilon)A(1 - 2\lambda/d)^3.$$

Способы получения слоистых сорбентов могут влиять не только на свойства, соответствующие прямому назначению сорбентов (например, анионообменные свойства — аниониту), но и на побочные свойства, мешающие основным функциям сорбентов и вытекающие из особенностей синтеза. К побочным свойствам можно отнести способность анионообменника к обмену катионов и наоборот. В этом случае необходимо обеспечить корректность экспериментального определения ПОЕ по анионам или по катионам.

Перейдем к критериям качества сорбентов, определяющим эффективность хроматографического разделения.

4. Зернение сорбента. Как следует из (2.39), ВЭТТ пропорциональна диаметру зерен сорбента, т.е. при уменьшении зернения сорбентов эффективность хроматографического разделения возрастает. Однако при этом, согласно формуле (2.52), возрастает сопротивление слоя сорбента потоку элюента, которое не должно превышать предельного рабочего давления в разделяющей колонке во избежание разрушения сорбента. Существует оптимальная область зернения сорбента, лежащая обычно в пределах 5–40 мкм.

Более точным является выбор зернения сорбента с учетом способа его получения. Так, при модифицировании зерен разного диаметра исходного полимера (или другой основы) с поверхности они тем не менее приобретают оболочки примерно равной толщины, что приводит к зависимости усредненной емкости сорбента от его зернения. Для ППИ и ЦПИ это происходит, согласно (2.53) и (2.54), при $\lambda = \text{const}$. Такая зависи-

мость используется при выборе зернения, соответствующего требуемой емкости сорбента. Как было рассмотрено в гл. 2, зависимость емкости от зернения приводит к емкостному уширению хроматографической кривой. В этой связи важна величина относительной дисперсии емкости $\delta a/a_0$, которая связана с дисперсией зернения приближенным равенством

$$\delta a/a_0 \approx n \delta d/d, \quad (3.2)$$

где для сорбентов типа ППИ $n = 1$, для ЦПИ $n = 3$.

Дисперсия фракции ($\delta d/d$) сорбента из геометрических соображений связана с порозностью его плотного слоя: чем больше дисперсия (разброс) зернения, тем меньших значений порозности слоя можно достичь [4].

Из уравнения Эргуна (2.51) следует, что даже при сравнительно небольшом уменьшении порозности слоя величина падения давления на слое увеличивается. Например, при изменении порозности с 0,33 до 0,31, т.е. на 6%, давление при прочих равных условиях возрастает на 28%.

Таким образом, на качество разделяющего сорбента влияют диаметр частиц и степень неоднородности фракции по зернению. То же можно сказать о подавительном сорбенте, хотя влияние рассмотренных двух факторов на эффективность разделения и перепад давления значительно слабее, чем в случае разделяющего сорбента.

5. Коэффициент внутренней диффузии — один из важнейших кинетических параметров. Согласно выражению (2.36), он зависит как от свойств диффундирующих ионов, так и от свойств твердой фазы — пористости (распределения пор в зернах сорбента по протяженности и диаметру канала), извилистости поровых каналов. Коэффициент внутренней диффузии зависит также от равновесной характеристики гетерофазной системы — локального коэффициента распределения. Высокой эффективности разделения соответствуют большие величины коэффициентов внутренней диффузии. Поэтому в качестве разделяющих сорбентов предпочтительны макропористые полимерные иониты с не очень большими значениями локальных коэффициентов распределения для рассматриваемых ионов.

6. Структурные параметры зерен сорбента. Разделяющими сорбентами могут служить иониты слоистой структуры: ППИ или ЦПИ. Структуры таких сорбентов характеризуются толщиной поверхностного слоя (λ) и плотностью функциональных групп в привитой области зерна (A). В случае ППИ сильно ухудшающим качеством фактором является размытость границы, отделяющей поверхностно-привитую область зерна от основы, поскольку в этом случае диффузионный путь ионов (с пониженным значением коэффициента диффузии) сильно удлиняется. К такому же эффекту приводит наличие недостаточно тонкой привитой оболочки (при этом емкость сорбента получается слишком высокой). Лишь обеспечив (при синтезе) узкую границу привитого слоя зерна ППИ, при достаточно малых значениях отношения $\lambda/d < 1/10$ определять кинетику будет внешнедиффузионная стадия, благодаря чему исчезает зависимость эффективности от структурных параметров, что характеризует сорбенты этого типа.

Для сорбентов типа ЦПИ размытость границы ядра (области ЦПИ, содержащей функциональные группы) также является ухудшающим качеством фактором. Что касается размера ядра (или инертной оболочки), то оптимальное его значение соответствует отношению $\lambda/d = 1/3$ (см. гл. 2).

3.2.2. Методы контроля качества сорбентов

Методы контроля качества сорбентов включают методы экспериментального определения (прямого или косвенного) указанных выше критериев.

Определение размеров фракций. Для определения размеров зерен сорбента менее 30 мкм можно использовать оптический микроскоп с увеличением 280X. Производят выборку из 100 частиц, определяют среднестатистическое значение диаметра частиц d и среднеквадратичное отклонение по формулам

$$d = \frac{100}{\sum_{k=1}^{100} d_k} / 100; \quad \sigma = \sqrt{\frac{100}{\sum_{k=1}^{100} (1 - d_k/d)^2}}; \quad \delta d/d = \sigma \sqrt{2 \ln 2} / 100, \quad (3.3)$$

где d_k — измеренный диаметр частиц; σ — дисперсия фракции, %.

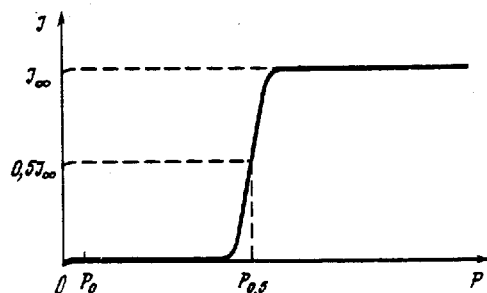


Рис. 3.3. Выходная кривая динамического опыта по определению ПОЕ разделяющего сорбента по катионам или по анионам

Определение полной обменной емкости. Полную обменную емкость (ПОЕ) рассчитывают по формуле (рис. 3.3)

$$a_0 = (P_{0,5} - P_0) / P_k, \quad (3.4)$$

где $P_{0,5}$ — объем раствора, прошедшего до достижения точки выходной кривой, отвечающей половине ее высоты; P_k — объем слоя сорбента в колонке; P_0 — пустой объем системы (объем межзернового пространства в разделяющей и подавительной колонках, а также объем соединительных трубок), может быть определен по времени выхода неустойчивого компонента в хроматографическом опыте t_0 : $P_0 = t_0 \omega$, где ω — объемная скорость элюента.

При определении ПОЕ по анионам через колонку, наполненную разделяющим сорбентом в форме ионов натрия и гидроксила или карбоната и подключенную в качестве разделяющей к системе ионного хроматографа, пропускают 1 мМ раствор NaNO_3 и по показаниям кондуктометра строят выходную кривую зависимости электропроводности раствора после подавительной колонки (катионит в H^+ -форме) от количества пропущенного раствора (см. рис. 3.3). ПОЕ рассчитывают по формуле (3.4).

При определении ПОЕ по катионам через колонку, наполненную разделяющим сорбентом в форме ионов водорода и аниона сильной кислоты и подключенную в качестве разделяющей к системе ионного хроматографа, пропускают 1 мМ раствор NaNO_3 и по показаниям кондуктометра строят выходную кривую зависимости электропроводности раствора

после подавительной колонки (анионит в OH^- -форме) от количества пропущенного раствора (см. рис. 3.3). ПОЕ рассчитывают по (3.4).

При определении констант обмена анионов на бикарбонат-ион или катионов на ион водорода колонку с сорбентом используют как разделяющую в системе ионного хроматографа с подавительной колонкой, наполненной катионитом в H^+ -форме (для анионов) или в OH^- -форме (для катионов). Элюентом служит раствор бикарбоната натрия (анионы) или раствор азотной кислоты (катионы). В предварительно переведенную в форму элюента разделяющую колонку вводят 10–20 мкл 1 мМ раствора аниона или катиона. Затем через систему со скоростью 1,5–2,5 мл/мин пропускают элюент и получают зависимость сигнала кондуктометра от времени, прошедшего с начала опыта. Константу обмена аниона или катиона рассчитывают по формуле

$$K_{i1} = \frac{C_1}{A_0} \left[\frac{\omega(t_i - t_0)}{P_k} \right]^{1/z_i}, \quad (3.5)$$

где C_1 — концентрация элюента, мМ; z_i — заряд аниона (катиона); a_0 — ПОЕ по анионам (катионам), мкэкв/мл.

Определение коэффициентов внутренней диффузии. При исследовании кинетики сорбции для определения коэффициентов диффузии веществ внутри сорбента широкое распространение получил метод тонкого слоя, суть которого сводится к тому, что через слой сорбента с постоянной скоростью пропускают раствор, содержащий сорбируемое вещество. Толщину слоя выбирают такой, чтобы перепад концентрации по всему слою был мал. По прошествии некоторого времени опыт прекращают и определяют количество поглощенного сорбата. Для получения каждой точки на кинетической кривой необходимо ставить отдельный опыт (с варьируемым временем контакта фаз).

Описанный метод имеет ряд недостатков, среди которых большая инерционность, не дающая возможности изучать быстропротекающие процессы (время контакта фаз порядка 1–10 с и менее). К таким процессам можно отнести и диффузию внутрь высокоэффективных сорбентов, которые используются в ионной хроматографии.

Ранее нами были предложены выражения для расчета коэффициентов внутренней диффузии при известных характеристиках равновесия фаз и пористости ионита. Наиболее простая (и часто достаточная для оценки величины коэффициентов диффузии) формула (2.29) подтверждается разнообразными экспериментальными данными для полимерных ионитов. Тем не менее с использованием выражения для ВЭТТ (2.80) и формулы для экспериментального определения эффективности хроматографической системы по i -му иону (2.2) можно определить коэффициент внутренней диффузии рассматриваемого иона в конкретных условиях хроматографического эксперимента. Для этого необходимо знать структурные параметры зерен сорбента.

Определение структурных параметров зерен сорбентов. Для определения толщины поверхностного слоя и локальной емкости привитой части зерен слоистых ионитов теоретически достаточно двух экспериментальных точек в кривой зависимости емкости сорбента от его зернения. В дейст-

вительности же для уменьшения погрешности при определении структурных параметров до приемлемых значений число экспериментальных точек следует увеличить в 2–3 раза.

Разделив исходную фракцию испытываемого сорбента на несколько фракций разного зернения, находят ПОЕ по интересующему типу ионов. Если зависимость емкости от зернения убывающая, параметры структуры зерен следует искать по формуле (2.53) для ППИ, в противном случае – толщину поверхностного слоя зерна и емкость его привитой области можно определить по формуле (2.54) для ЦПИ. Однако из выражения для емкости ППИ следует, что без привлечения дополнительных физико-химических зависимостей или другой информации по A или λ возможным является лишь определение произведения этих величин:

$$\lambda A = \frac{\overline{(a_0 d)}}{6(1 - \epsilon)}, \quad (3.6)$$

где черта обозначает арифметическое среднее, взятое по результатам проведенных экспериментов.

В случае сорбента типа ЦПИ определение λ и A возможно. Выразив из (2.54) величину $2\lambda/d$ и имея в виду, что λ и A – константы, сложим почленно такие уравнения для n фракций:

$$2\lambda \sum_{k=1}^n \frac{1}{d_k} = n - \frac{\sum_{k=1}^n a_{0k}^{1/3}}{[(1 - \epsilon)A]^{1/3}}.$$

Подставив в полученное уравнение выражение для A :

$$A = \frac{a_{0*}}{(1 - \epsilon)(1 - 2\lambda/d_*)^3}, \quad (3.7)$$

получим

$$\lambda = \frac{1 - (a_0^{1/3})/a_{0*}^{1/3}}{2[(1/d) - (a_0^{1/3})/d_* a_{0*}^{1/3}]}, \quad (3.8)$$

где индекс "*" относится к произвольно взятой фракции. Здесь для большей точности желательно брать значения, наиболее отстоящие от средних.

3.3. Поверхностно-привитые иониты

3.3.1. Структура и принципы синтеза

Существует ряд ионообменников, удовлетворяющих большинству из приведенных выше требований. Они успешно применяются в ионной хроматографии. Функциональные группы таких сорбентов имеют умеренную селективность по отношению к широкому классу катионов и анионов (сульфогруппы, фосфорнокислые группы, четвертичные аммониевые основания) и располагаются в тонком поверхностном слое сорбентов, что удовлетворяет требованию к структуре зерен. Зерна, преимущественно сферической формы, имеют размеры от 7 ± 2 до 33 ± 7 мкм [5]. Выбор таких

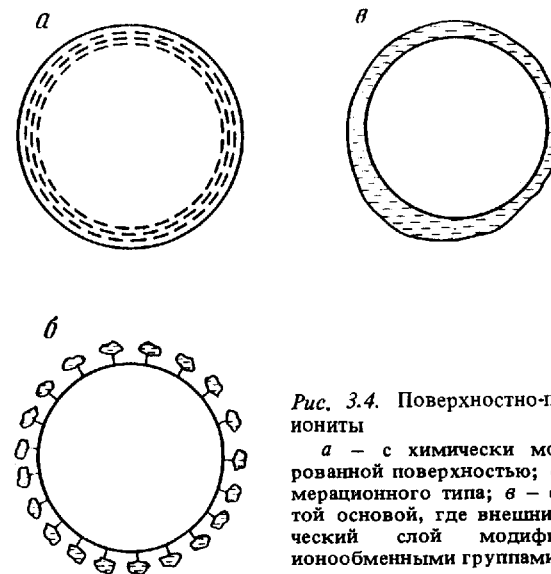


Рис. 3.4. Поверхностно-привитые иониты

a – с химически модифицированной поверхностью; b – агломерационного типа; c – со слоистой основой, где внешний сферический слой модифицирован ионообменными группами

мелких зерен способствует быстрому протеканию внешней диффузии. Материалы, используемые для приготовления сорбентов, например сополимер стирола с дивинилбензолом (С/ДВБ), силикагель, пористое стекло (СГ), метилметакрилатный гель (ПМА), выдерживают давления до 10–20 МПа, а давления в ионных хроматографах обычно не превышают 10 МПа. Емкость сорбентов 1–50 мкэкв/мл, что обычно обеспечивает длительность анализа не более чем 20 мин.

Известны три принципиально различных способа получения разделяющих сорбентов для ионной хроматографии, функциональные группы которых расположены в поверхностном слое (рис. 3.4): 1) химическая прививка функциональных групп к поверхности полимерной основы сорбента с предварительной маскировкой внутренней части зерна (фирма "Biotronik") или без таковой ("Wescan"); 2) механическое приклеивание субмикронных частиц ионита к поверхности инертного носителя ("Dionex"); 3) нанесение тонкого активного слоя на инертную основу с последующей химической прививкой функциональных групп к активному слою (МГУ, "Vydak", "Toyo Soda"). В качестве основы для получения таких сорбентов обычно используют сополимер стирола с ДВБ различной степени сшивки, метилметакрилатный гель, силикагель с поверхностью порядка 10^2 м²/г, пористое стекло.

По первому способу на основе сополимера стирола с ДВБ 4% сшивки фирма "Dionex" (США) получает сульфокатионит, а фирмы "Biotronik" (Германия) и "Wescan" (США) на той же основе получают высокоосновный поверхностно-привитый анионит. По второму способу фирма "Dionex" и Институт химии АН Эстонии готовят разделяющий анионит, причем во втором случае вместо сополимера берут метилметакрилатный гель с размером частиц 25–40 мкм. В обоих случаях активный слой формируется из субмикронных (0,1–0,5 мкм) частиц высокоосновного анионита. По

третьему способу на основе гидрофобизированного силикагеля ("Vydak", США) и пористого стекла ("Тоуо Soda", Япония) получают катиониты и аниониты для одноклоночного варианта ионной хроматографии. По первому способу в Институте макромолекулярных соединений АН ЧСФР синтезирован анионит, обладающий повышенной селективностью к ионам нитрата и бромиды. Его получают путем аминирования и иодметилирования метилметакрилатного геля. Сейчас сорбент такого типа — "Aniex" выпускается фирмой "Вагос" (Эстония). Методики получения приведенных сорбентов для ионной хроматографии по понятным соображениям освещены в литературе недостаточно полно, поэтому приводить их здесь вряд ли целесообразно.

В агрессивных средах предпочтительна основа из сополимера стирола с ДВБ. Наименее надежен и воспроизводим в этом смысле второй способ. Соплимер является активной основой, что затрудняет его использование в третьем способе. Следовательно, для получения химически стойких воспроизводимых сорбентов наиболее предпочтителен первый способ с основой из сополимера.

Как уже отмечалось, ППИ по основным параметрам удовлетворяют требованиям к разделяющим сорбентам для ионной хроматографии. Их достоинства — доступность функциональных групп, расположенных в тонком приповерхностном слое зерен, т.е. быстрая внутридиффузионная кинетика. При таком расположении функциональных групп достигается также малая емкость слоя ионита.

3.3.2. Применение, достоинства и недостатки поверхностно-привитых ионитов

Широкое применение метода ионной хроматографии стало возможным благодаря использованию в качестве разделяющих — сорбентов типа ППИ (объемно-привитые разделяющие сорбенты в ионной хроматографии не используются из-за низкой эффективности разделения, а применение ЦПИ ограничено теми же рамками, что и ППИ). Низкая емкость и малый диффузионный путь, достигаемые в таких сорбентах обеспечили методу высокую чувствительность, селективность и экспрессность.

Выдающимися достижениями метода, в которых не последнюю роль играют свойства разделяющих ППИ, являются: возможность анализа ионов концентрацией на уровне 0,01–0,1 мкг/л [6], определение 30 анионов за 30 мин [7] и полное разделение стандартной смеси семи неорганических анионов за 2–3 мин [8]. Конечно, это стало возможным, в первую очередь, из-за использования концентрирующей колонки, градиентного метода элюирования и мембранного подавателя соответственно. Однако все это при условии использования высококачественных разделяющих сорбентов. Такие сорбенты характеризуются размерами зерен в области 5–15 мкм, узость фракции ($\delta d/d$) измеряется несколькими процентами, величина ВЭТТ составляет 5–7 диаметров зерен.

Очевидно, для достижения высоких показателей по эффективности и экспрессности разделения смесей ионов необходимо добиться для разделяющих сорбентов минимально возможного значения произведения емкости на величину ВЭТТ: $\min(a_0 h_i)$. Но, согласно (3.8), для ППИ: $a_0 d =$

$= 6(1 - \epsilon)\lambda A$. Если коэффициент пропорциональности между h_i и d положить постоянным, например около 7 [строго говоря, этот коэффициент по формуле (2.80) зависит от d и v], то величина произведения $\lambda A \approx 0,03(a_0 h_i)$. Для $a_0 \approx 10^{-3}$ мэquiv/мл, $h_i \approx 10^{-2}$ см имеем $\lambda A \approx 10^{-7}$ мэquiv/см².

Оценим для A минимально возможное значение. Как известно, ионообменное взаимодействие — результат взаимодействия ионов сразу с несколькими функциональными группами (ф.г.) ионита, т.е. необходимым условием селективного ионного обмена является не слишком большая удаленность ф.г. друг от друга. Порядок их максимальной разнесенности в матрице сорбента составляет 3–10 радиусов Дебая, т.е. 1–3 нм. Это условие определяет величину A : $0,1 - 1/(10^{-7})^3$ ф.г./см³, или с использованием числа Авогадро, $A \approx 0,1 \div 1,0$ мэquiv/мл. Итак, порядок $\min A$ составляет 0,1 мэquiv/мл, что дает для λ порядок 10^{-6} см, т.е. 10 нм. С учетом грубости оценки и с поправкой на длину алкильных радикалов, удерживающих ф.г. на поверхности сорбента, можно говорить о монослое ф.г. на поверхности таких ППИ. Очевидно, указанные выше характеристики — предел возможностей сорбентов этого класса.

Однако ППИ имеют и существенные недостатки, принципиально связанные со структурой зерен. Зерна сорбентов в слое соприкасаются друг с другом поверхностями, насыщенными функциональными группами. Поток элюента, осуществляющий перенос ионов, вблизи точек контакта зерен образует застойные зоны — зоны затрудненного массообмена, что является причиной запаздывания ионного обмена в этих зонах по сравнению с массообменом на других участках поверхности ППИ. Такой эффект приводит к дополнительной (наряду с внешедиффузионным) размыванию хроматографической кривой и во многих случаях лимитирует процесс разделения ионов. Другой недостаток ППИ связан с износом в процессе эксплуатации поверхности зерен сорбента, что сказывается на толщине поверхностного слоя и сильно влияет на сорбционные свойства сорбента. Это негативное свойство ППИ сильно ограничивает срок их службы (обычно не более 1 года), приводит к применению колонок сравнительно большого диаметра и большого объема сорбента для нивелирования этого эффекта.

Таким образом, несмотря на то что ППИ широко применяются в ионной хроматографии, они имеют серьезные недостатки, ограничивающие их возможности.

3.4. Центральнo-привитые иониты

3.4.1. Получение центрально-привитых анионитов

Центральнo-привитые иониты — новый тип сорбента для хроматографии, поэтому рассмотрим их более подробно.

Зерно ЦПИ в центральной части имеет ядро с ионообменными функциональными группами, которое окружено слоем полимера, инертного по отношению к обмениваемым ионам (рис. 3.5). Полимерный слой вокруг ядра должен, во-первых, придать зерну необходимую жесткость и достаточно большие размеры, чтобы предотвратить чрезмерное гидродинами-

ческое сопротивление слоя, во-вторых, обеспечить быстрый транспорт ионов к ионообменному ядру и равномерно распределить поток ионов на границе с ядром, в-третьих, уменьшить емкость слоя сорбента до требуемых значений.

Первое и третье свойства появляются автоматически, если частицы ионита покрыть полимерным (или иным, достаточно прочным) слоем необходимой толщины и не имеющим сродства к разделяемым ионам. Чтобы иметь возможность быстро транспортировать ионы к ядру, инерт-

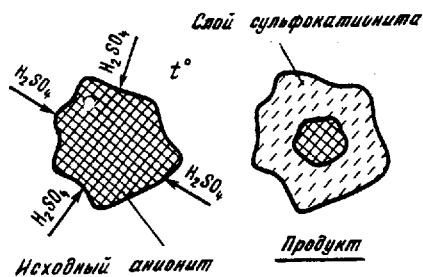


Рис. 3.5. Схема получения ЦПИ

ная оболочка должна представлять собой пористую гидрофильную мембрану. Возникает вопрос: какие поры должны быть у оболочки ЦПИ, чтобы не оказывать сопротивления транспорту ионов к ионообменному ядру? Ранее было показано, если гидрофильный материал не обладает сродством к иону ($\Gamma = 0$), его коэффициент внутренней диффузии равен коэффициенту диффузии в растворе при диаметре пор в несколько нанометров. Это означает, что оболочкой ЦПИ может служить полимер, не имеющий микропор (пор с диаметром < 1 нм). Очевидно, что этот полимер не должен иметь емкости по разделяемым ионам, однако придать ему свойство гидрофильности могут только полярные или диссоциирующие группы, которые поэтому могут обладать сродством к разделяемым ионам.

Одним из вариантов материала для оболочки ЦПИ может быть ионит с противоположной полярностью по отношению к иониту ядра (например, ядро — анионит, оболочка — катионит и наоборот). В этом случае оболочка не будет обладать сродством к ионам, обмениваемым ядром ЦПИ.

Как уже отмечалось, разделяющий сорбент должен быть умеренно селективным. В применении к ЦПИ это означает, что указанным свойством должно обладать его ядро, т.е. оно может быть либо высокоосновным анионитом, либо сильноокислотным катионитом.

Выше было показано, что толщина оболочки ЦПИ и диаметр ядра должны быть равны или сравнимы по величине. Если воспользоваться принципами получения ППИ, то, согласно последнему утверждению, третий способ не представляет интереса для получения ЦПИ. Второй способ также не пригоден для получения ЦПИ, поскольку рекомендуемое там приклеивание частиц к поверхности зерна в случае ЦПИ равносильно склеиванию частиц одного размера и слой, составленный из таких "конгломератов", при рыхлой укладке будет иметь большую порозность, что ухудшает внешнюю диффузию, а при однородной укладке с порозностью, имеющей обычные для хроматографии значения, слой создаст сильные перепады давления из-за малости размера частиц, диктуемого размером ядра. Этот случай

аналогичен рассмотренному ранее варианту применения в ионной хроматографии однородно-привитого ионита.

Наиболее приемлем в принципиальном плане для создания ЦПИ способ, заключающийся в химической модификации поверхностного слоя зерна. Если взять в качестве исходного материала ионит, подходящий по свойствам для ядра, а по размерам, соответствующий зернам будущего сорбента, и удалить функциональные группы из поверхностного слоя определенной толщины, то таким способом можно приготовить ЦПИ. При этом нужно иметь в виду, что оболочка ЦПИ должна обладать указанными выше свойствами.

При разработке способа получения центрально-привитого анионита мы руководствовались, кроме приведенных соображений, также следующими фактами: 1) высокоосновные аниониты на основе сополимера стирола с ДВБ при температурах выше 100°C с течением времени частично теряют емкость; 2) при этих температурах сополимер стирола с ДВБ можно просульфировать концентрированной серной кислотой; 3) серная кислота нейтрализует отщепляемое от анионита четвертичное аммониевое основание. Кроме того, формированию острого фронта реакции сульфирования анионита способствуют такие качества серной кислоты, как большая вязкость, высокая температура кипения, плохая диссоциация в концентрированном состоянии. Фронт реакции сульфирования является границей между ядром и оболочкой ЦПИ, поэтому от того, когда был он остановлен, зависит соотношение ядра и оболочки, т.е. свойства сорбента.

Таким образом, найдено, что для получения центрально-привитого анионита в качестве исходных веществ можно взять тонкоизмельченный высокоосновный анионит на основе сополимера стирола с ДВБ и концентрированную серную кислоту. Условия проведения реакции были найдены эмпирически [9].

3.4.2. Испытания сульфированного анионита высокоосновного в качестве разделяющего сорбента для ионной хроматографии

При испытаниях полученных образцов ЦПИ мы руководствовались методом испытания разделяющих сорбентов для ионной хроматографии, изложенными выше.

Для определения емкости сульфированного анионита высокоосновного (САВ) по анионам элементы ионного хроматографа располагают в такой последовательности: насос — колонка с переведенным в форму ионов карбоната и натрия САВ — подавительная колонка с катионитом КУ-2 зернением 50–70 мкм в водородной форме — датчик кондуктометра. Кондуктометр соединен с регистратором. Элюентом (раствор NaNO_3) промывают все подводящие к разделяющей колонке коммуникации (насос и трубки). Затем пропускают его через систему с постоянной скоростью, регистрируя электропроводность элюата в зависимости от времени, прошедшего с начала опыта.

Нитрат-ионы обмениваются в колонке с САВ на карбонат-ионы, которые фиксируются датчиком кондуктометра в виде низкопроводящей угольной кислоты. Угольная кислота образуется в подавительной колонке вследствие обмена ионов натрия элюента на ионы водорода. При исчерпа-

нии анионообменной емкости САВ наступает проскок в элюат нитрат-ионов, которые фиксируются в датчике кондуктометра в виде хорошо проводящей азотной кислоты. При этом на диаграммной ленте самописца вычерчивается нарастающая кривая, которая при полном исчерпании емкости САВ по анионам переходит в горизонтальную линию с максимальным значением сигнала. Определяют время, соответствующее электропроводности, составляющей половину от максимального значения, и вычисляют искомую величину по формуле (3.4).

При исследовании САВ было изучено около 50 образцов сорбента, анионообменная емкость a_0 которого изменялась в интервале 0–50 мкэкв/мл (в отдельных случаях доходила до 100 мкэкв/мл).

Нами было показано, что сорбент САВ обладает также и катионообменной емкостью. Для проведения таких экспериментов использовали систему: насос – колонка с САВ, переведенным в форму ионов серной кислоты – подавительная колонка с анионитом АВ-17 в гидроксильной форме – датчик кондуктометра. В качестве элюента использовали раствор сульфата натрия. В процессе опыта получали выходную кривую сорбции ионов натрия на катионообменной емкости сорбента САВ. Обработку результатов эксперимента проводили так же, как и при определении емкости САВ по анионам. Емкость САВ по катионам составляет 0,3–0,5 мэкв/мл.

Для определения констант обмена анионов на бикарбонат и карбонаты на сорбенте САВ используют следующую систему ионного хроматографа: насос – дозатор – разделяющая колонка с переведенным в форму ионов бикарбоната и натрия САВ – подавительная колонка (катионит в водородной форме) – датчик кондуктометра (такую цепочку в дальнейшем для краткости будем называть "аналитическая система ионного хроматографа". Элюент – раствор карбоната натрия. Готовят индивидуальные растворы определяемых анионов: фторида, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, сульфата. Для получения хроматограммы введенного вещества в постоянно промывающуюся элюентом систему дозатором вводят раствор одного из анионов. Момент ввода вещества служит началом отсчета времени. Из хроматограммы определяют положение максимума пика (в единицах времени). Константу обмена этого иона на бикарбонат-ион рассчитывают по формуле (3.5).

Аналогичными опытами с элюентом в виде раствора карбоната натрия показано, что отношение констант K_{11}/K_{12} величина постоянная, равная 1,2 (выше она была обозначена как K_{21}).

Сложнее определить константы обмена анионов слабых кислот, поскольку форма их нахождения сильно зависит от pH раствора. Таким анионом, например, является гидрофосфат-ион, получающийся при диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени (pH 9,8). Для определения константы обмена гидрофосфат-иона готовят элюент в виде раствора карбоната и бикарбоната натрия, причем отношение концентраций компонентов элюента выбирают из (2.147). Из хроматограммы по формуле (2.5) определяют коэффициент распределения HPO_4^{2-} и подставляют его вместе с величинами a_0 , C_1 и C_2 в (2.22), откуда и находят искомую константу ионного обмена.

Найденные в результате проведенных экспериментов константы обмена некоторых неорганических анионов на анионы хлорида на сорбенте САВ

даны ниже:

Анион	F ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
$K_1 Cl^-$	0,334	0,256	1,0	1,32	3,86	4,50	0,311	0,514	0,874

Сравнение полученных значений констант ионного обмена с литературными данными (см. рис. 2.3) позволяет сделать вывод о том, что САВ является высокоосновным анионитом с функциональными группами в виде четвертичного аммониевого основания, т.е. в результате синтеза САВ природа анионообменных групп исходного анионита не меняется. Эксперименты по определению констант ионного обмена проводили на различных образцах сорбента, полученных в различных условиях. Тем не менее константы таких образцов полностью совпадали с константами обмена, приведенными выше, что позволяет при определении емкости по анионам новых образцов САВ не проводить специальных экспериментов: достаточно провести хроматографический опыт с произвольным анионом (для которого константа обмена известна) при известных концентрациях компонентов элюента и воспользоваться уравнением (2.22), определив вначале коэффициент распределения по (2.5).

Определение структуры сорбента САВ. Как уже отмечалось, распределение функциональных групп в объеме зерна ионита можно исследовать, используя зависимость емкости полученных в одинаковых условиях фракций ионита от диаметра частиц этих фракций.

Эксперименты по изучению структуры сорбента САВ проводили в двух вариантах: 1) фракционирование исходного анионита и затем одинаковая обработка фракций с целью получения сорбента САВ; 2) получение продукта сульфирования исходного анионита широкой фракции и последующее фракционирование продукта. В обоих вариантах исходный анионит (АВ-171, 40/100) и условия проведения эксперимента (конц. H_2SO_4 , 155°C, 5 ч) были одинаковыми. По первому варианту изучали три фракции: 21 ± 3 , 26 ± 3 и 33 ± 3 мкм. Измеряли полную емкость по анионам полученных образцов сорбента САВ-300 (время сульфирования 300 мин) и строили график зависимости емкости сорбента по анионам от зернения. По второму варианту образец САВ-300 широкой фракции (15–50 мкм) седиментационным способом был поделен на 4 фракции: 18 ± 3 , 25 ± 5 , 35 ± 5 , 50 ± 5 мкм, для которых также определяли емкость по анионам. Данные по зависимости экспериментально найденной емкости образцов сорбента САВ-300 от зернения приведены в табл. 3.4.

Как видно из таблицы, емкость полученного в одинаковых условиях анионита зависит от зернения и растет с его увеличением, поэтому анионит САВ можно отнести к классу ЦПИ. Чтобы ответить на вопрос, имеет сорбент САВ моноядерную структуру или полиядерную и какова толщина инертной к анионам оболочки САВ-300, данные табл. 3.4 были подставлены в формулу (2.54).

Емкость исходного анионита АВ-171 $A' \equiv A(1 - \epsilon)$ была найдена экспериментально и составляла 0,4 мэкв/мл. Расчет λ по формуле (3.8) показал, что значения λ лежат в интервале (8 ± 1) мкм, причем не наблюдалось никакой тенденции в отклонении значения λ от среднего. Этот факт позволил сделать вывод о том, что сорбент САВ имеет структуру моноядерного ЦПИ с достаточно четкой границей ядра (не более 1–2 мкм при

Таблица 3.4

Емкость различных образцов анионита САВ-300

Вариант	Фракция, мкм	Емкость САВ-300, мкэкв/мл	Вариант	Фракция, мкм	Емкость САВ-300, мкэкв/мл
1	21 ± 3	6,2	2	25 ± 5	23
1	26 ± 3	15	2	35 ± 5	54
1	33 ± 3	50	2	50 ± 5	152
2	18 ± 3	0			

толщине оболочки 8 мкм). Сравнение экспериментальных данных (табл. 3.4) и расчета по формуле (3.3) при $A' = 0,4$ мкэкв/мл и $\lambda = 7$; 8 и 9 мкм показано на рис. 3.6.

Эксперименты с САВ подтвердили предположение о независимости скорости продвижения фронта сульфирования от размеров зерен сорбента. Такое предположение основано на отсутствии какого-либо фактора, связанного с размером зерна, влияющего на скорость движения фронта сульфирования. Из этого предположения следует, что толщина оболочки λ при заданных условиях получения САВ однозначно связана с временем проведения реакции сульфирования: $\lambda = f(t^s)$. Серия экспериментов по изучению этой зависимости показала, что при временах t^s , соответствующих получению не слишком толстых оболочек ($\lambda = 6 \div 8$ мкм), зависимость $f(t^s)$ имеет линейный участок. Коэффициент пропорциональности (начальная скорость движения фронта сульфирования) сильно зависит от степени сшивки полимерной основы исходного анионита, поэтому для разных партий исходного анионита (АВ-171) были получены разные значения коэффициента пропорциональности: от 0,14 до 0,6 мкм/мин.

Таким образом, показано, что сорбент САВ — центрально-привитый анионит, ядро которого представляет собой остаток исходного анионита и имеет те же равновесные характеристики, а инертный к анионам слой является сульфокатионитом с плотностью сульфогрупп, соответствующей количеству отщепленных функциональных групп исходного анионита. Ядро и оболочка САВ разделены узкой границей (не более 1–2 мкм). Толщина оболочки САВ одинакова для всех зерен, обработанных в одинаковых условиях, и при значениях, не превышающих 6–8 мкм, линейно зависит от времени сульфирования. Сорбент САВ удовлетворяет требованиям к разделяющим сорбентам для ионной хроматографии по физической и химической стойкости и по равновесным характеристикам.

Определение кинетических характеристик сорбента САВ особенно важно для ЦПИ, поскольку скоростьопределяющей стадией кинетики при использовании ЦПИ является внутренняя диффузия.

Чтобы доказать, что ЦПИ, в частности, САВ, действительно характеризуются внутридиффузионной кинетикой, проводили следующий опыт. Две колонки наполняли одним и тем же сорбентом КанК-АСт (коммерческая марка сорбента САВ) зернением 15 ± 3 мкм; одна колонка имела размеры 6 × 50 мм, другая — 4 × 100 мм, т.е. объемы этих колонок были

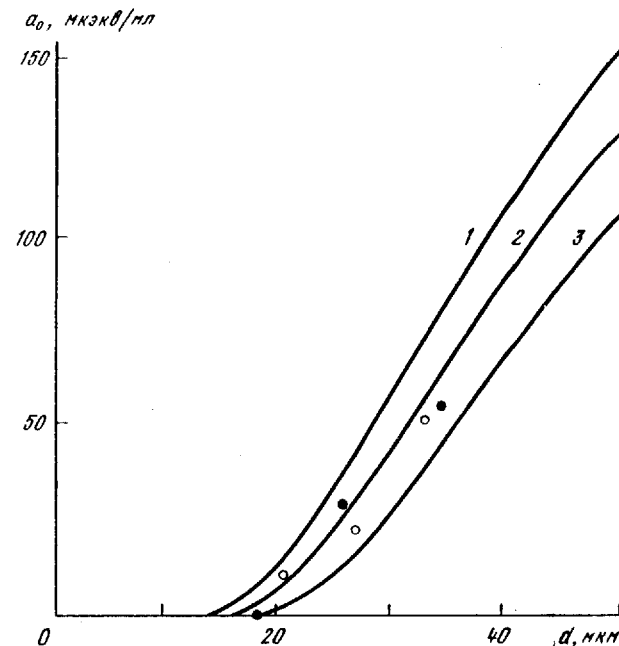


Рис. 3.6. Зависимость анионообменной емкости от зернения для САВ-300 при различных значениях λ , мкм

1 — 7, 2 — 8, 3 — 9

Экспериментальные точки соответствуют табл. 3.4 (светлые кружки — вариант 1, темные кружки — вариант 2)

почти равны. Колонки поочередно включали как разделяющие в аналитическую систему ионного хроматографа. В обоих случаях элюент, содержащий $2,0 \cdot 10^{-3}$ М карбоната натрия и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М бикарбоната натрия, пропускали с одинаковой объемной скоростью 2,0 мл/мин. Вводили смесь фторида, хлорида, нитрита, фосфата, бромиды, нитрата и сульфата. В результате хроматографического разделения в обоих случаях были получены одинаковые хроматограммы. Об этом наглядно свидетельствовали разделенные пики бромиды и нитрата, так как точка минимума, разделяющая их пики, сильно реагирует на небольшое изменение эффективности разделения. Измеряли также эффективность системы по сульфату, которая в обоих случаях составила ~ 1100 т.т.

Согласно теоретическим представлениям, такие результаты можно получить только в случае внутридиффузионной кинетики [см. уравнения (2.80)–(2.82)], поскольку в этом случае при $l/v = \text{const}$ величина h_i также не меняется. Напротив, в случае внешнедиффузионной кинетики при изменении длины колонки ($l/v = \text{const}$) величина X изменится пропорционально \sqrt{l} , т.е. в приведенном опыте при использовании первой колонки число теоретических тарелок было бы на 40% меньше, чем при использовании более длинной второй колонки, что легко можно заметить по разделению бромиды и нитрата.

Таблица 3.5
Сорбционные параметры (в мм), полученные при анализе записей на диаграммной ленте

Параметр	F ⁻		Cl ⁻	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>t</i> ₀	48,0	10,6	36,0	8,0
<i>t</i> ₁	27,0	27,0	74,0	74,0
<i>t</i> _{10,5}	7,15	6,45	14,42	14,20
ω	2400		1800	

Следует обратить внимание на то, что принятая для ППИ форма удельной эффективности системы в виде числа теоретических тарелок, приходящегося на единицу длины колонки, теряет смысл объективной характеристики для ЦПИ. Для них удобнее ввести удельную эффективность в виде числа теоретических тарелок, приходящегося на единицу объема колонки.

Как уже отмечалось, существующие для изучения ионообменных процессов методики (методы тонкого слоя, ограниченного объема) не позволяют определить внутридиффузионные коэффициенты для САВ из-за малости времени достижения равновесия с раствором (несколько секунд). Однако данные по коэффициентам внутренней диффузии, согласно теоретическому подходу, развитому выше, можно получить из выходной кривой хроматографического опыта. Перед тем как воспользоваться этим подходом, необходимо найти неизвестные теоретические параметры.

Единственным таким эмпирическим параметром в рамках изложенного подхода является коэффициент γ в выражении эффективности подавительной колонки (2.78).

Для экспериментальной проверки формулы (2.78) и определения параметра γ исследовали размытие пиков фторида и хлорида на различных подавительных колонках. Разделяющая колонка была наполнена анионитом САВ-300 зернением 25 ± 3 мкм, диаметр колонки 4 мм, высота 70 мм, порозность 0,3. Первую подавительную колонку (колонка *a*) наполняли катионитом КУ-2 в Н⁺-форме зернением 60 мкм, размеры колонки 6 X X 250 мм, порозность 0,3. Во второй подавительной колонке (колонка *b*) использовали тот же катионит, размеры колонки 4 X 70 мм, порозность слоя 0,3. В качестве элюента во всех опытах был использован 1,1 мМ водный раствор карбоната и 1,4 мМ бикарбоната натрия; скорость элюента 2,0 мл/мин.

Были проведены четыре опыта: два по определению размытия фторида с применением колонок *a* и *b* и два опыта по определению размытия хлорида с подавительными колонками *a* и *b*. Полученные данные приведены в табл. 3.5.

Согласно формуле (2.78), отношение чисел N_2^* подавительных колонок *a* и *b* для одного компонента дается выражением

$$\frac{N_{2ai}^*}{N_{2bi}^*} = \left(\frac{W_2b}{W_2a}\right)^2 \frac{l_a}{l_b} = 5,49 \cdot 10^{-2}. \quad (3.9)$$

Разность их обратных величин найдем, используя (2.76):

$$N_{2a}^{*-1} - N_{2b}^{*-1} = N_a^{-1} - N_b^{-1}, \quad (3.10)$$

где N_a и N_b — результирующие эффективности системы, определяемые по формуле (2.2).

Из экспериментальных данных для иона фтора $N_a^{-1} = 1,266 \cdot 10^{-2}$, $N_b^{-1} = 1,030 \cdot 10^{-2}$, тогда в соответствии с (3.9) и (3.10) находим $N_{2aF}^* = 402,1$. Соответственно для иона хлора $N_a^{-1} = 6,854 \cdot 10^{-3}$, $N_b^{-1} = 6,647 \times 10^{-3}$, откуда $N_{2aCl}^* = 4565,2$. Из табл. 3.5 найдем коэффициенты распределения фторида и хлорида: $\Gamma_F = 1,35/0,264 = 5,1$, $\Gamma_{Cl} = 4,93/0,264 = 18,7$.

Согласно (2.78), величина N_2^* должна быть пропорциональна Γ^2 . Величина $(\Gamma_{Cl}/\Gamma_F)^2 = 13,4$, а из определенных ранее по экспериментальным данным значений находим $N_{Cl}^*/N_F^* = 11,4$, т.е. эти величины совпадают в пределах точности определения ($\pm 0,05$).

Из найденных значений N_2^* по формуле (2.78) можно определить параметр γ :

$$\gamma = \frac{l_2 \Gamma^2}{2 N_2^* d_2} \left(\frac{\epsilon_1 W_1}{\epsilon_2 W_2} \right)^2. \quad (3.11)$$

Подставив значения $N_{2aF}^* = 402,1$, $\epsilon_1 W_1 = 0,264$ мл, $\epsilon_2 W_2 = 2,13$ мл, $l_{2a} = 250$ мм, $d_2 = 60$ мкм, $\Gamma_F = 5,1$, получим $\gamma = 2,1 \pm 0,4$.

Итак, формула (2.78) правильно отражает влияние подавительной колонки на вид хроматографической кривой, а параметр этого выражения в рассмотренной системе равен 2,1.

Для того чтобы выделить кинетическую составляющую эффективности разделяющей колонки, необходимо правильно учесть емкостное размытие хроматографической кривой (см. гл. 2). Перед проведенным с этой целью экспериментом о кинетике считалось известным лишь то, что ЦПИ свойственна внутридиффузионная кинетика, следовательно, согласно (2.80)–(2.82), кинетическая составляющая эффективности обратно пропорциональна скорости потока элюента.

Суть эксперимента сводилась к построению зависимости результирующей эффективности разделяющей колонки от скорости пропускания элюента. Для этого использовали аналитическую систему ионного хроматографа с разделяющей колонкой 4 X 70 мм, заполненной сорбентом САВ-300 зернением 25 ± 5 мкм, и подавительной колонкой размерами 6 X 200 мм, заполненной катионитом КУ-2 зернением 50 ± 5 мкм. Элюент — водный раствор 1,2 мМ карбоната и 3,0 мМ бикарбоната натрия. В каждом опыте вводили смесь анионов бромид и сульфата.

Была проведена серия из пяти опытов, различающихся только скоростью пропускания элюента — 4,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5 мл/мин. Из полученных хроматографических кривых определяли эффективность системы по бромид- и сульфат-ионам и коэффициенты распределения этих ионов.

Таблица 3.6

Данные эксперимента по выявлению емкостного размытия при использовании центрально-привитого ионита САВ-300

Скорость элюента, мл/мин	Бромид-ион			Сульфат-ион		
	Γ	$N_{\text{эксп}}$	N_1 (ПК)	Γ	$N_{\text{эксп}}$	N_1 (ПК)
1,5	18,5	358	359	32,2	373	373
2,0	18,6	276	277	32,3	260	260
2,5	18,6	237	237	32,8	307	307
3,5	18,6	219	219	32,5	255	255
4,0	18,6	185	185	31,7	184	184

Примечание. N_2^* (ПК) для Br^- $3,4 \cdot 10^4$, для SO_4^{2-} $1,3 \cdot 10^5$.

С учетом влияния подавительной колонки при помощи формул (2.78) и (2.76) определяли результирующую эффективность разделяющей колонки. По полученным данным (табл. 3.6) строили график зависимости (рис. 3.7) $Y = N_1^{-1/2}$ от $X = (v/v_0)^{1/2}$, причем в качестве v_0 была выбрана скорость элюента, равная 1 мл/мин. На рис. 3.7 прямая соответствует теоретической кривой, рассчитанной по формуле

$$Y = g + bX, \quad (3.12)$$

вытекающей из (2.69) и указанного выше предположения о внутридиффузионном характере кинетики, а значения постоянных g и b равны 0,0264 и 0,0228 соответственно. С другой стороны, выражение для g имеет вид

$$g = (\kappa \delta a / 2a_0) \sqrt{d/l}. \quad (3.13)$$

Рассчитанный по (2.60) разброс емкости $\delta a/a_0$ равен 2,0. Поэтому, согласно (3.13), коэффициент качества выделения фракции κ будет равен $1,4 \pm 0,1$.

Как видно из рис. 3.7, данные, рассчитанные по (2.69), согласуются с экспериментальными, что дает возможность пользоваться изложенным теоретическим подходом для учета емкостного размытия хроматографической кривой.

Таким образом, определив размывающее влияние подавительной колонки и полидисперсности фракции разделяющего сорбента, можно найти кинетическую составляющую эффективности разделяющей колонки, которая, согласно (2.18), (2.19), (2.23), выражается как

$$N_{Bi} = 30D_i \Gamma_i l / [(d - 2\lambda)^2 v], \quad (3.14)$$

где D_i — искомые коэффициенты внутридиффузии.

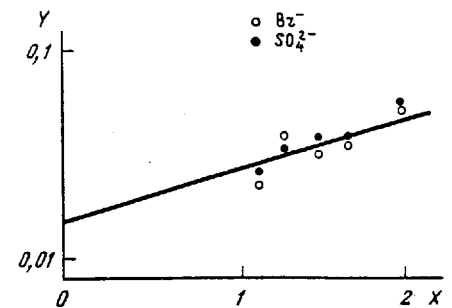
Вычленив кинетическую составляющую эффективности можно с помощью следующих двух соотношений:

$$N_1^{-1} = N_{\text{эксп}}^{-1} + N_2^{*-1}; \quad N_{Bi}^{-1/2} = N_{1i}^{-1/2} - g, \quad (3.15)$$

где g находят из (3.13), а N_2^* — из (2.78).

Определение коэффициентов внутренней диффузии ряда неорганичес-

Рис. 3.7. График эксперимента по определению емкостного размытия



ких анионов для ЦПИ САВ-300 проводили на аналитической системе ионного хроматографа. Разделяющую колонку 4×70 мм заполняли сорбентом САВ-300 зернением 25 ± 5 мкм, подавительную колонку 6×250 — катионитом КУ-2 в водородной форме зернением 60 ± 10 мкм. Элюент (0,85 мМ карбоната натрия и 2,71 мМ бикарбоната натрия) пропускали со скоростью 2,5 мл/мин. В поток вводили смесь шести неорганических анионов: фторид, хлорид, нитрит, фосфат, нитрат и сульфат. Из полученной хроматограммы по формулам (2.2) и (2.5) определяли $\Gamma_{\text{эксп}}$ и $N_{\text{эксп}}$ а затем, пользуясь (2.78), (3.13)–(3.15) — D_i (табл. 3.7).

Таким образом, коэффициенты внутренней диффузии при использовании ЦПИ могут быть определены из хроматограммы. В этих условиях они

Таблица 3.7

Коэффициенты внутренней диффузии неорганических анионов для САВ-300

Анион	Γ_i эксп	N_i эксп	N_{i2}^*	N_{i1}	$D_i \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$
F^-	2,3	112,2	395	156,7	17,40
Cl^-	7,3	237,0	2352	264,0	9,24
NO_2^-	9,4	232,0	3405	249,0	6,76
HPO_4^{2-}	13,7	218,0	6686	225,0	4,20
NO_3^-	29,5	147,0	25340	148,0	1,28
SO_4^{2-}	51,0	261,0	79780	262,0	1,31

Таблица 3.8

Теоретические значения коэффициентов внутренней диффузии для сорбента САВ

Анион	Γ_{0i}	$D_{ei} \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{i\text{теор}} \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{i\text{эксп}} \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$
F^-	73,6	1,47	20,0	17,4
Cl^-	233,6	2,03	8,69	9,24
NO_2^-	300,8	1,92	6,38	6,76
HPO_4^{2-}	438,4	1,52	3,47	4,20
NO_3^-	944	1,90	2,01	1,28
SO_4^{2-}	1632	2,12	1,30	1,31

имеют тот же порядок, что и внутридиффузионные коэффициенты для обычных высокоосновных анионитов. Однако, как указывалось выше, коэффициенты диффузии ионов внутрь полимерных ионитов могут быть рассчитаны из фундаментальных равновесных и электрокинетических характеристик ионов, для чего в уравнение (2.29) нужно подставить значения D_{ei} , полученные по (2.30); коэффициент распределения Γ должен относиться к области зерна с функциональными группами, т.е. к ядру ЦПИ. Его величину можно рассчитать по формуле, вытекающей из (2.54),

$$\Gamma_{oi} = [\Gamma_i / (1 - \epsilon)] (1 - 2\lambda/d)^{-3}. \quad (3.16)$$

Как следует из табл. 3.8, рассчитанные таким образом коэффициенты внутренней диффузии, хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет для получения информации о кинетических характеристиках сорбентов отказаться от трудоемких и в некоторых случаях неточных экспериментов, и использовать расчетный путь. Кроме того, представленные результаты свидетельствуют о том, что диффузионное сопротивление в инертной к анионам оболочке ЦПИ пренебрежимо мало в сравнении с сопротивлением, которое оказывает движению анионов ядро ЦПИ. Это следует из того, что в расчете оболочка вообще не была учтена.

3.4.3. Вывод о пригодности сорбента САВ для ионной хроматографии

Результаты экспериментов полностью подтвердили правильность теоретических представлений о ЦПИ и возможности их использования в ионной хроматографии в качестве разделяющих сорбентов. Экспериментальное изучение свойств представителя ЦПИ, анионита САВ, показало, что этот сорбент удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к разделяющим сорбентам для ионной хроматографии: по физической и химической стойкости, по структурным, равновесным и кинетическим характеристикам.

К кинетическим характеристикам разделяющих сорбентов относится, кроме прочих, удельная эффективность слоя сорбента. Как отмечалось, для ЦПИ физически оправдано введение удельной эффективности в форме числа теоретических тарелок, отнесенного к единице объема (массы) слоя сорбента. Величина, обратная этой характеристике, выражает объем сорбента, эквивалентный одной теоретической тарелке (ОЭТТ).

Введение такой характеристики не означает, что в случае постоянства объема сорбента и объемной скорости элюента при любом увеличении сечения колонки эта характеристика останется неизменной. Она будет неизменна только при таких изменениях режима процесса, при которых скоростьопределяющей стадией кинетики будет оставаться внутренняя диффузия. Критерий N , согласно (2.20) и (2.25), пропорционален квадратному корню из линейной скорости потока элюента, поэтому при слишком сильном увеличении сечения колонки процесс может перейти в область кинетики, в большей мере определяемой внешней диффузией. Однако используя ЦПИ в области внутридиффузионной кинетики, можно достаточно широко варьировать поперечное сечение ОЭТТ и добиться при этом значительного уменьшения величины ВЭТТ.

В области внутридиффузионной кинетики, как будет показано ниже, ЦПИ обладает явными преимуществами по показателям удельной эффективности (ОЭТТ и ВЭТТ) перед ППИ, которые используются в области внешнедиффузионной кинетики. Но при использовании в области внешнедиффузионной кинетики ЦПИ проигрывает ППИ по тем же показателям. Последнее обусловлено тем, что при создании для одинаковых по равновесным характеристикам и внешним размерам ЦПИ и ППИ одинаковых гидродинамических условий, во внешнедиффузионной области критерий N для ЦПИ будет несколько выше, чем для ППИ, что при одинаковой скорости протекания внешнедиффузионной стадии означает более медленную внутридиффузионную стадию в случае ЦПИ. Этот факт породил мнение, что ППИ принципиально единственный класс высокоэффективных сорбентов для хроматографии. Но это не так. Во-первых, из (2.80) следует, что для зависимости $h_i(v)$ существует участок паритета кинетических режимов, реализуемых для ЦПИ и ППИ (см. рис. 2.13). Во-вторых, наличие в зернистом слое зон затрудненного массообмена (застойных зон) в местах касания зерен не всегда позволяет связывать одинаковые гидродинамические условия для сорбентов одинакового зёрнения с одинаковой скоростью массопереноса к поверхности области зерна с функциональными группами.

В условиях быстрой внешнедиффузионной стадии вблизи свободных участков поверхности особое значение приобретает одновременность достижения ионами поверхности области внутреннего массообмена. В формулировке (2.20) критерий N не отражает факта существования застойных зон, которые негативно влияют на быстроту массообмена вблизи поверхности зерен. Поскольку расстояние между застойными зонами имеет порядок размера зерна, то концентрационные флуктуации, порождаемые ими, нивелируются лишь на расстоянии в несколько диаметров зерен от своего источника. Величина "длины волны" флуктуаций, порождаемых застойными зонами, существенно увеличивает ВЭТТ. Так как поверхность области внутреннего массообмена у ППИ совпадает с поверхностью зерна, то отмеченное выше имеет отношение к ионитам этого типа. Напротив, у ЦПИ поверхность области внутреннего массообмена совпадает с поверхностью его ядра, поэтому неоднородности в распределении концентрации ионов на поверхности зерна практически не сказываются на однородности потока ионов через поверхность ядра. Градиенты концентрации в застойных зонах в местах касания зерен ЦПИ на несколько порядков ниже, чем в случае применения ППИ, поэтому при использовании ЦПИ флуктуациями, порождаемыми застойными зонами, можно пренебречь.

Таким образом, ЦПИ при достаточно малых размерах ядер могут успешно конкурировать с ионитами типа ППИ в качестве сорбентов для разделяющих колонок ионных хроматографов.

3.4.4. Применение центрально-привитых ионитов в анализе

На базе сорбентов САВ разработана серия сорбентов с общим названием КанК (ан[ионит], окруженный К[атионитом]), отражающим строение их зерен. Ниже даны области применения сорбентов КанК:

Марка	Область применения
КанК-АСт (анионит стандартного разделения)	Универсальный сорбент для разделения анионов Для определения неорганических анионов двухколоночным вариантом ионной хроматографии в природных и сточных водах, для контроля технологических процессов
КанК-АОС (анионит с обращением селективности)	Универсальный сорбент для разделения анионов Для дополнительной идентификации ионов по заряду; для определения неорганических анионов и органических анионов с константами обмена до 15–20
КанК-АСУ (анионит для разделения сильноудерживаемых анионов)	Для разделения анионов с константами обмена > 20 Для анализа сточных вод, рассолов, питьевых вод, контроля технологических процессов
КанК-БП (биполярный сорбент)	Для анализа как анионов, так и катионов с константами обмена ≤ 10 Для одновременного определения анионов и катионов в одноколоночном варианте ионной хроматографии; для анализа смесей моноосновных карбоновых кислот или аминов в пищевых, биологических объектах, сточных и природных водах

В табл. 3.9 приведены некоторые свойства сорбентов КанК. Для испытания колонок с сорбентами КанК используют тестовые смеси и элюенты, указанные ниже в примечании к табл. 3.10, при этом для колонок размерами 4 × 100 мм или 6 × 50 мм и скорости элюента до 2,5 мл/мин время разделения соответствующей смеси не более 20 мин, степень разделения пар компонентов хлорид–нитрит, бромид–нитрат, аммоний–калий не менее 0,9, а для остальных компонентов не менее 1,2.

Таблица 3.9
Свойства сорбентов КанК

Показатель	КанК-АСт	КанК-АОС	КанК-АСУ	КанК-БП
Диаметр зерен, мкм	7–8	7–8	12–14	7–8
	12–14	12–14	18–20	12–14
	18–20	18–20	24–26	–

Показатель	КанК-АСт	КанК-АОС	КанК-АСУ	КанК-БП
Дисперсия фракции, %	≤20	≤20	≤20	≤20
Разрушение зерен при давлении 8–10 МПа за 10 ч работы, %, не более	1	1	2	1
Полная обменная емкость (ПОЕ), мкэкв/мл				
по анионам	5–25	25–40	0,01–0,1	100–200
по катионам		Не лимитируется		200–300
Изменение ПОЕ при рН –1; 14, T = 25°С за 10 ч, %	≤10	≤10	≤20	≤10
Изменение ПОЕ при рН 7, T = 100°С, за 10 ч	≤10	≤10	≤10	≤10
Эффективность разделения по указанным ионам на 1 м длины разделяющей колонки, тыс. т.т.	≥12 (SO ₄ ²⁻)	≥12 (SO ₄ ²⁻)	≥3 (SCN ⁻)	≥3 (NH ₄ ⁺) ≥10 (Cl ⁻)
Время разделения соответствующих тестовых смесей, мин	≤20	≤20	≤20	≤25
Удельная масса сухого сорбента, г/мл	≤0,5	≤0,5	≤0,5	≤0,5
Изменение характеристик по ПОЕ или эффективности при хранении в сухом виде в течение 36 мес, %	≤20	≤20	≤20	≤20

Таблица 3.10

Стандартные условия испытания сорбентов КанК

Сорбент	Тестовые смеси и порядок выхода ионов	Элюенты для разделения тестовых смесей	Рис. с хроматограммой
КанК-АСт	№ 1а	А	3.8
КанК-АОС	№ 1а, № 1б	А, Б	4.3, 4.4 (см. гл. 4)
КанК-АСУ	№ 2	А	3.9
КанК-БП	№ 3	В	3.10
КанК-КСт	№ 4	Г	3.11

Примечание к таблице 3.10.

Тестовые смеси и порядок выхода ионов: № 1а: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, HPO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻; все концентрации порядка 10 мг/л;
№ 1б: смесь та же, порядок выхода: F⁻, HPO₄²⁻, Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻;

№ 2: CrO₄²⁻, WO₄²⁻, J⁻, SCN⁻; все концентрации порядка 100 мг/л;

№ 3: F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, Cl⁻ все концентрации порядка 10 мг/л;

№ 4: Na⁺, NH₄⁺, K⁺; все концентрации порядка 10 мг/л.

– шкала кондуктометра 8X или 16X, объем вводимой пробы 10–30 мкл.

Элюенты для разделения тестовых смесей:

А: 2,2 мМ Na₂CO₃ + 2,7 мМ NaHCO₃; Б: 12 мМ K₂CO₃; В: 3 мМ NaHCO₃; Г: 5 мМ HNO₃.

1. Аналитическая химия полимеров. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т. 1. 592 с.
2. Тагер А.А., Цилопоткина М.В., Маковская Э.Б. и др. // Высокомолек. соединения. 1971. Т. А13, С. 2370.
3. Сенявин М.М., Колосова Г.М., Пашков А.Б. // Тр. комиссии по аналит. химии. 1960. Т. 11. С. 406.
4. Азров М.Э. и др. Аппараты со стационарным зернистым слоем. М.: Химия, 1979. 176 с.
5. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. 224 с.
6. Pohl C.A., Johnson E.L. // J. Chromatogr. Sci. 1980. Vol. 18. P. 442.
7. Проспект фирмы "Dionex".
8. Weiss J. Handbuch der Ionenchromatographie. VCH. D-6940. Weinheim, 1985.
9. А.с. 1161513 СССР. Сорбент для ионной хроматографии / А.М. Долгоносков. Опубл. Б.и. № 22. 1985.

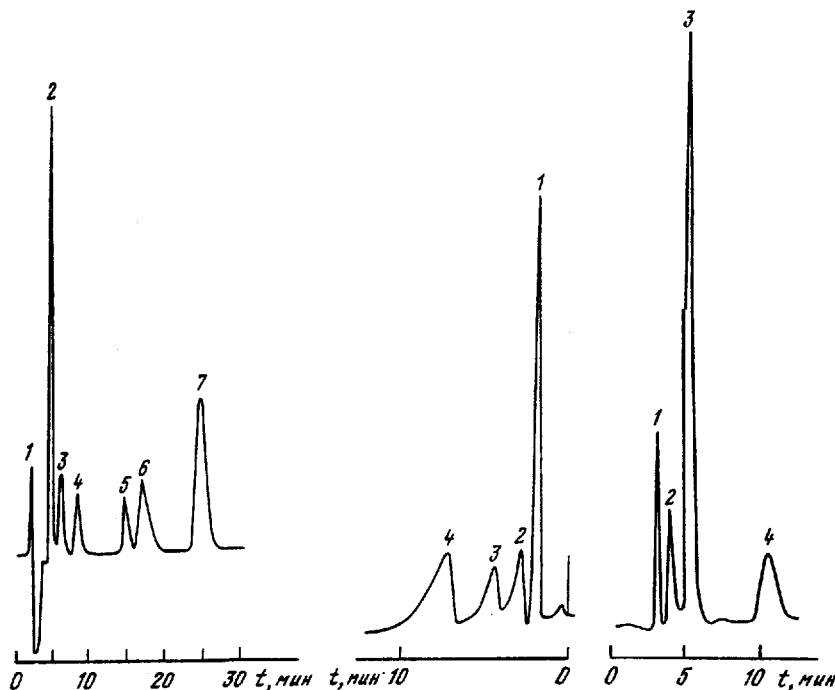


Рис. 3.8. Хроматограмма разделения смеси анионов на колонке размерами 3 x 100 мм, наполненной сорбентом КанК-АСт

Концентрация, мг/л: 1 - F^- 0,3; 2 - Cl^- 1,5; 3 - NO_2^- 1,0; 4 - HPO_4^{2-} 2,5; 5 - Br^- 2,0; 6 - NO_3^- 3,0; 7 - SO_4^{2-} 4,0

Двухколоночная схема хроматографа ХПИ-1. Элюент: 1,9 мМ Na_2CO_3 /2,4 мМ $NaHCO_3$, скорость потока 0,9 мл/мин

Рис. 3.9. Хроматограмма разделения смеси анионов на колонке размерами 6 x 100 мм, наполненной сорбентом КанК-АСУ

Концентрация, мг/л: 1 - CrO_4^{2-} 10, 2 - WO_4^{2-} 25; 3 - I^- 10; 4 - SCN^- 10

Двухколоночная схема хроматографа ЦВЕТ-3006. Элюент: 3 мМ Na_2CO_3 /3 мМ $NaHCO_3$, скорость потока 2,0 мл/мин

Рис. 3.10. Хроматограмма разделения смеси анионов на колонке размерами 4 x 100 мм, наполненной сорбентом КанК-БП

Концентрация, мг/л: 1 - F^- 1; 2 - CH_3COO^- 20; 3 - $HCOO^-$ 10; 4 - Cl^- 5

Двухколоночная схема хроматографа ЦВЕТ-3006. Элюент: 1,0 мМ Na_2CO_3 , скорость потока 2 мл/мин

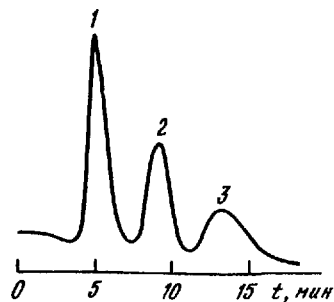


Рис. 3.11. Хроматограмма разделения смеси катионов на колонке размерами 4 x 100 мм, наполненной сорбентом КанК-КСт; двухколоночная система хроматографа ЦВЕТ-3006; элюент 5 мМ HNO_3 , скорость потока 2 мл/мин. Анализируемая смесь: 1 - Na^+ - 1, 2 - NH_4^+ - 1, 3 - K^+ - 1 (мМ)

Глава 4
**СПОСОБЫ ОРГАНИЗАЦИИ
ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

4.1. Расчетные способы организации анализа

*4.1.1. Обратная задача и ее применение
в организации анализа методом ионной хроматографии*

Постановка обратной задачи. Математическая модель ионной хроматографии содержит 3 блока параметров, связанных между собой уравнением

$$C = A + B, \quad (4.1)$$

где C — характеристики хроматограммы; A — параметры хроматографической системы; B — константы, описывающие свойства ионов, и концентрации ионов.

Прямая задача заключается в определении C при известных значениях A и B с использованием уравнения (4.1). Любое другое использование этого уравнения является вариантом *обратной задачи*. Таким образом, имеем два варианта обратной задачи (ОЗ):

ОЗ-1. Известны C и A , требуется определить B ;

ОЗ-2. Известны C и B , требуется определить A .

Параметры модели.

A — параметры хроматографа и элюента: насос (v_w, P) дозатор (w_{np}), детектор (B); разделяющая колонка (l_1, D_1, ϵ_1), разделяющий сорбент ($d_1, \Delta d/d, a_1, \xi, \lambda$); подавитель ($l_2, D_2, \epsilon_2, d_2, a_2$); элюент ($pH, c_1, C_2, K_{21}, \Lambda_E, K_{mE}^d$).

B — константы и концентрации ионов смеси: заряды (z_{m_i}), ионный обмен (K_{m_i}), диссоциация ($K_{m_i}^d$), эквивалентная электропроводность (Λ_{m_i}); концентрации (c_i).

C — характеристики хроматограммы: мертвое время (t_0), время удерживания (t_i), полуширина (τ_i), высота пика (h_i): в сложных случаях необходимо представление хроматограммы в виде функции $G(t) = \sum_i G_i(t)$.

Связи модели подробно описаны в гл. 2 и кратко будут рассмотрены ниже.

Параметры, заведомо известные в любой ОЗ: характеристики экспериментальной хроматограммы; характеристики элюента, насоса, дозатора, детектора; характеристики колонок (l_1, l_2, D_1, D_2) сорбентов (a_2, d_2, ξ).

Критерием правильности решения ОЗ является соответствие одноименных расчетных и реальных значений в пределах погрешности эксперимента ($\pm \delta$) — для произвольного параметра из уравнения (4.1).

Последовательность рассмотрения вариантов ОЗ.

Перед тем как приступить к определению параметров по уравнению (4.1), необходимо найти значения $a_1, d_1, \epsilon_1, \epsilon_2$ (из независимых экспериментов).

Далее для неисследованной хроматографической системы необходимо решить задачу ОЗ-2 по определению параметров хроматографа. Затем приступают к решению задачи количественного и качественного определения компонентов смеси ОЗ-1.

Корректность обратной задачи. Несмотря на то что заданным исходным параметрам системы (и смеси) с полной определенностью соответствует лишь один результат в виде, например, хроматограммы, связь между исходными данными и результатами хроматографического разделения не является взаимно однозначной. Как и в случае любого другого метода анализа, в хроматографии в процессе анализа происходит частичная потеря информации об исходной системе. Потерянная информация может оказаться либо полезной (информация о составе смеси), либо второстепенной (об аналитической системе). Следовательно, лишь при условии сохранения полезной информации в хроматографическом разделении постановка обратной задачи является корректной. Это условие необходимое, но не достаточное.

Представим себе, что эффективность аналитической системы хроматографа настолько высокая, что возможно разделение компонентов, разность времен удерживания которых оказывается меньше случайной погрешности в определении времени удерживания. Тогда неизбежна ошибка в идентификации, а следовательно, и в количественном определении компонентов смеси. Постановка обратной задачи для такой системы оказывается некорректной. То же относится и к случаю, когда минимально значимый интервал времени для аналитической системы оказывается не меньше полуширины пиков отдельных компонентов, так как становится невозможно отличить единичный пик от спаренного. Обобщая, можно сделать вывод, что обратная задача теории хроматографического анализа поставлена корректно, если в процессе хроматографического разделения и детектирования полезная информация сохраняется, а погрешность в определении результатов хроматографического разделения меньше минимальной разности (возможных) значений характеристик определяемых компонентов, в частности, меньше величины этих характеристик.

Очевидно, приведенные выше условия корректности постановки обратной задачи в хроматографическом анализе определяют соответствие некоторых смесей веществ выбранной аналитической системе. Эти смеси назовем базовыми.

Решение обратной задачи для базовых смесей. Свойства базовых смесей следуют из условий корректности обратной задачи. Во-первых, для сохранения полезной информации в процессах хроматографического разделения смеси необходимо, чтобы исходные данные системы соответствовали "различному" разделению пиков компонентов на хроматограмме. Поиск таких исходных данных может быть осуществлен путем их подбора и решением каждой раз прямой задачи, т.е. построением хроматограммы и определением значений степени разделения компонентов, которые для базовых смесей должны быть не меньше 0,7–0,8. Во-вторых, концентрация и свойства компонентов смеси должны соответствовать разрешающей способности применяющегося в аналитической системе способа детекти-

рования. В-третьих, компонентами базовых смесей могут быть лишь такие, для любой пары которых можно определить режим разделения, когда разность времен удерживания компонентов больше погрешности их определения.

В соответствии с перечисленными свойствами для аналитической системы с произвольным набором параметров можно определить свое множество базовых смесей. Более того, можно говорить о классе базовых смесей аналитического метода как объединении всех множеств базовых смесей, полученных при варьировании параметров базового для рассматриваемого метода.

Теперь рассмотрим переход полезной исходной информации в результате ионохроматографического эксперимента для корректно поставленной обратной задачи.

1. **Равновесная часть.** Значения концентраций компонентов элюента, емкости разделяющего сорбента, констант обмена и зарядов ионов — компонентов смеси определяют значения коэффициентов распределения ионов, которые вместе с величинами объемной скорости элюента, объемов и порозностей сорбентов в разделяющей и подавительной колонках влияют на времена удерживания t_j и t_0 :

$$(C_1, C_2, a_0, K_{ij}, z_j) \rightarrow G_j; (\Gamma_j, W_1, \epsilon_1, W_2, \epsilon_2, \omega) \rightarrow (t_j, t_0).$$

Здесь полезной информацией является в исходных данных K_{ij} и z_j , а в результатах — t_j . Остальные параметры дают вспомогательную информацию. В явном виде уравнение обратной задачи для равновесных характеристик выглядит следующим образом:

$$K_{j1} = \varphi[(t_j - t_0) \omega / W_1]^{1/z_j}, \quad (4.2)$$

где $\varphi = (C_1/2a_0) (1 + \sqrt{1 + 8K_{21}^2 C_2 a_0 / C_1^2})$, $t_0 = \epsilon_1 W_1 + \epsilon_2 W_2 / \omega$.

Уравнение (4.2) содержит два неизвестных: K_{j1} и z_j ; для их определения требуется дополнительное условие, например уравнение (4.2) с другим значением φ . Такой подход используют в методе обращения селективности, который будет рассмотрен ниже.

2. **Кинетическая часть.** Другая группа параметров, определяющая величины ВЭТТ для компонентов смеси, влияет на полуширину пиков τ_j на хроматограмме:

$$(l_1, l_2, d_1, d_2, A, \lambda, \delta d/d_1, \gamma, a_2, \omega, \Gamma_j, z_j, \Lambda_j) \rightarrow (h_j, (t_j - t_0)) \rightarrow \tau_j.$$

Здесь полезной исходной информацией является набор Λ_j , а в результатах τ_j . Уравнение обратной кинетической задачи довольно громоздко. Связь $\Lambda_j \leftrightarrow \tau_j$ базируется на уравнениях (2.80), (2.30) и (2.25).

Решение равновесной и кинетической частей обратной задачи в ионной хроматографии позволяет провести идентификацию компонентов смеси по трем характеристикам: константе обмена, заряду и эквивалентной электропроводности.

3. **Количественная сторона обратной задачи** заключается в необходимости определения исходных концентраций компонентов смеси по высотам или площади соответствующих пиков на хроматограмме. Здесь, со-

гласно уравнениям (2.84) — (2.95), имеются следующие связи:

$$(W_{пр}, W_1, W_2, \gamma, C_{HE}, b_0/b, \Lambda_E^-; \Lambda_j, z_j, h_j, \Gamma_j, C_{0j}) \rightarrow G_j.$$

Носителями полезной информации в рассматриваемой задаче являются C_{0j} и G_j . В линейной области зависимости высоты пика от концентрации иона уравнение обратной задачи примет вид

$$C_{0j} = \frac{W_1 \Gamma_j (b_0/b) \Delta G_j}{z_j W_{пр} [\Lambda_j + \frac{1}{2} (\Lambda_{H^+} - \Lambda_{E^-})] \sqrt{l_1/h_j}}. \quad (4.3)$$

Ниже рассмотрены способы организации анализа, которые преобразуют различные смеси ионов в базовые для метода ионной хроматографии смеси. Иными словами, такие способы позволяют повысить правильность анализа, перевести ионохроматографический анализ смесей ионов в область корректно поставленных обратных задач.

4.1.2. Метод обращения селективности в ионохроматографическом анализе

Широкое применение ионной хроматографии обуславливают экспрессность, высокая эффективность, чувствительность и универсальность этого метода анализа смесей анионов. Универсальность достигается благодаря использованию в ионной хроматографии кондуктометрического детектирования. Однако неспецифический характер детектирования снижает число критериев идентификации в хроматографии до одного (время удерживания) и, кроме того, затрудняет количественное определение трудно-разделимых компонентов. Один из путей решения проблемы — придание специфичности детектированию за счет применения детекторов разных типов или кондуктометров в сочетании с избирательно поглощающими определенными анионы колонками. Другой путь базируется на данных о физико-химическом поведении компонентов смеси в различных сорбционных условиях. В этом случае обычно используют несколько хроматографических систем с разным удерживанием (или порядком удерживания) определяемых веществ.

Различие порядка хроматографического удерживания компонентов объясняется обращением селективности сорбционной системы по отношению к некоторым парам компонентов. Этот известный в ионной хроматографии эффект обусловлен двумя причинами: различием природы функциональных групп разделяющего сорбента и изменением заряда разделяемых ионов (степени их протонирования) при варьировании pH элюента. Если осуществить два параллельных разделения анализируемой смеси на сорбентах, имеющих функциональные группы различной природы, то порядок удерживания компонентов в этих опытах может быть различным причем эти различия будут соответствовать рядам селективности для использованных сорбентов. Если в анализируемой смеси есть анионы многоосновных или слабых кислот, то изменяя pH элюента в соответствии с константами диссоциации, можно изменить порядок удерживания этих компонентов, которые в новых условиях будут иметь новый заряд (рис. 4.1). Обращение селективности в обоих рассмотренных случаях для известных веществ может служить, во-первых, способом их иденти-

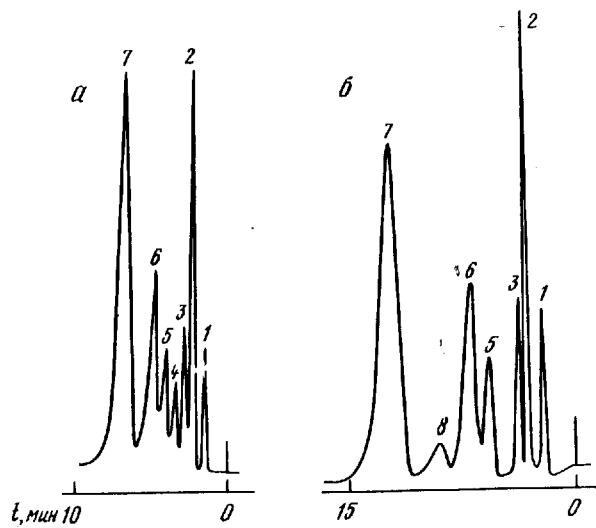


Рис. 4.1. Хроматограммы, иллюстрирующие поведение фосфат-иона при изменении его степени протонирования
a – элюент: 1,5 мМ Na₂CO₃ + 2,5 мМ NaHCO₃, pH 9,9; *b* – элюент: 1,5 мМ Na₂CO₃ + 0,5 мМ KOH, pH 11,9. 1 – F⁻; 2 – Cl⁻; 3 – NO₂⁻; 4 – HPO₄²⁻; 5 – Br⁻; 6 – NO₃⁻; 7 – SO₄²⁻; 8 – PO₄³⁻

фикации в анализируемых смесях, во-вторых, средством улучшения количественного разделения компонентов смесей.

Способы обращения селективности, основанные на различиях в природе функциональных групп и степени протонирования ионов, имеют слабые стороны, связанные в первом случае с необходимостью изучения и применения различных дефицитных сорбентов, а во втором – с ограниченностью класса соответствующих кислот. Для ионной хроматографии представляет интерес метод обращения селективности, основанный на свойствах ионообменного равновесия, в частности, на явлении электроселективности.

Напомним некоторые выводы теории, изложенной в гл. 2. Для случая использования двухкомпонентного элюента, содержащего одно- и двухзарядные компоненты и обычно применяющегося в ионной хроматографии, на основании уравнения Никольского выведена формула для расчета коэффициента распределения

$$\Gamma_i^{1/z_i} = \frac{K_{i1} C_1}{4K_{21}^2 C_2} \left(\sqrt{1 + 8K_{21}^2 \frac{a_0 C_2}{C_1^2}} - 1 \right),$$

где индексы "1" и "2" обозначают характеристики одно- и двухзарядного компонентов элюента соответственно; *C* – концентрация, М; *K_{ij}* – константа ионного обмена; *a₀* – емкость сорбента, мэкв/мл; *z_i* – заряд иона.

Из отношения коэффициентов распределения для разных ионов получим выражение для коэффициента селективности α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = \frac{\Gamma_j}{\Gamma_i} = \frac{K_{j1}^{z_j}}{K_{i1}^{z_i}} \varphi^{z_i - z_j}, \quad (4.4)$$

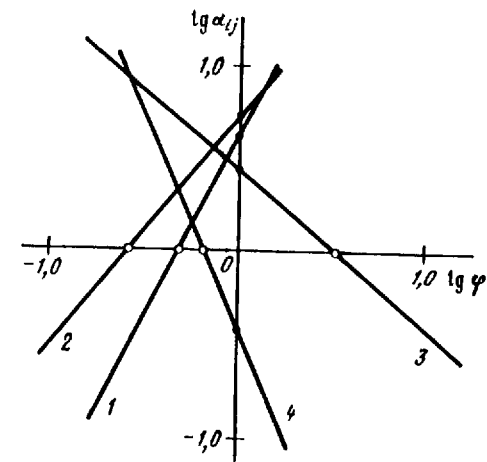


Рис. 4.2. Зависимость селективности для пар разнозарядных ионов от характеристик элюента и емкости сорбента (параметра φ)
 1 – $z_i - z_j = -2$; 2 – $z_i - z_j = -1$; 3 – $z_i - z_j = 1$; 4 – $z_i - z_j = 2$
 Светлые кружки – точки обращения селективности; темные кружки – значения постоянной $A_{ij} = z_i \lg K_{i1} - z_j \lg K_{j1}$

где

$$\varphi = u_1 (1 + \sqrt{1 + u_2/u_1^2}); \quad u_1 = \frac{C_1}{2a_0}; \quad u_2 = \frac{C_2 K_{21}^2}{a_0}. \quad (4.5)$$

Здесь $K_{21} = K_{11}/K_{12}$ – постоянная для компонентов элюента заданной природы.

Из анализа выражения (4.4) следует, что коэффициент селективности только в том случае зависит от концентрации компонентов элюента, когда компоненты пробы имеют разные заряды. В противном случае коэффициент селективности связан с константами ионного обмена, т.е. величина постоянная. При изменении коэффициента селективности от значения, большего 1, до значения, меньшего 1, произойдет обращение селективности для рассматриваемой пары компонентов. Как следует из формул (4.4), (4.5), этот эффект теоретически возможен для любой пары разнозарядных ионов. Из выражений (4.4), (4.5) можно построить графики зависимости коэффициентов селективности произвольных пар ионов от характеристик элюента и емкости сорбента (рис. 4.2). Точки на графиках с ординатой, равной нулю, являются точками обращения селективности для рассматриваемых пар ионов.

Пусть смесь содержит ряд ионов заряда z_1 , обозначенных индексом i_1 , ряд ионов заряда z_2 , обозначенных индексом i_2 , и т.д. При обращении селективности выделенных пар целесообразно с точки зрения максимального разделения подобрать такие условия, чтобы в триадах, расположенных последовательно по времени удерживания компонентов (средний из которых – "переставленный"), коэффициенты селективности были равны. Это условие (равноудаленности) в общем виде записывается сле-

дующим образом:

$$\alpha_{l_1, l_2} = \alpha_{l_2, l_1 + 1} = \sqrt{\alpha_{l_1, l_1 + 1}} \quad (4.6)$$

Оно может не выполняться одновременно для нескольких триад. Тогда либо выбирают условия разделения внутри небольшой области, объединяющей условия равноудаленности для этих триад, либо, если указанная область велика, проводят серию экспериментов с последовательным выполнением условия (4.6) для каждой из изучаемых триад.

Пример осуществления метода. Рассмотрим смесь семи неорганических ионов F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} . Константы их обмена на HCO_3^- мало различаются для разных типов разделяющих сорбентов, имеющих группы четвертичного аммониевого основания. В частности, для сорбентов КанК-АСт их значения даются в гл. 3. В приведенных ниже экспериментах использовали образец анионита КанК-АОС, несколько отличающийся от упомянутых выше по константам обмена неорганических ионов на HCO_3^- ($\delta = 0,05$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Анион	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Константа обмена K_{l_1}	1,35	3,9	5,2	14,8	17,4	1,20	1,61	2,9

Эксперименты проводили на отечественном ионном хроматографе Цвет-3006. Разделяющий сорбент КанК-АОС готовили по способу, описанному в разд. 3.4. В аналитическую систему входили разделяющая колонка 4×100 мм, заполненная сорбентом КанК-АОС зернением 15 ± 3 мкм, емкостью 28 мкэкв/мл; подавительная колонка 6×200 мм, заполненная катионом КУ-2 зернением 100 ± 20 мкм; кондуктометрический детектор. При использовании элюента состава $4,2$ мМ HCO_3^- + $1,5$ мМ CO_3^{2-} (расход $2,5$ мл/мин) получили традиционный порядок удерживания компонентов (рис. 4.3).

Рассчитывали состав элюента (см. ниже) для реализации порядка удерживания с обращением селективности для пар $Cl^- - HPO_4^{2-}$ и $Br^- - SO_4^{2-}$. Соответствующая хроматограмма, полученная с использованием описанной выше системы при пропускании в качестве элюента 16 мМ раствора K_2CO_3 (расход $1,5$ мл/мин), приведена на рис. 4.4.

Для расчета условий обращения селективности приведенные выше значения констант обмена подставляли в выражения (4.4), (4.5) и строили графики зависимости $\lg \alpha_{ij}$, $\lg \varphi$ для пар $Cl^- - HPO_4^{2-}$ и $Br^- - SO_4^{2-}$ (рис. 4.5). Штриховыми линиями на рисунке обозначены значения $-0,5 \lg \alpha_{ij}$ для пар $F^- - Cl^-$ и $NO_2^- - Br^-$ (в масштабе рисунка они совпадают, так как эти величины равны $-0,230$ и $-0,227$) соответственно. Точки пересечения сплошных и штриховых линий отвечают условию (4.6). Штрих-пунктирной линией обозначены следующие оси обращения селективности, которыми являются линии селективности F^- и NO_2^- (предыдущая ось обращения селективности — ось абсцисс, т.е. линии селективности Cl^- и Br^- , выбранные за начало отсчета). Отрезок AB соответствует упомянутой выше небольшой области, объединяющей условия равноудаленности (4.6) для имеющихся триад F^- , HPO_4^{2-} , Cl^- и NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- . Условия разделения, показанного на рис. 4.3, соответствуют точке A на этом отрезке.

Определив таким образом значение φ по изолинии селективности, пост-

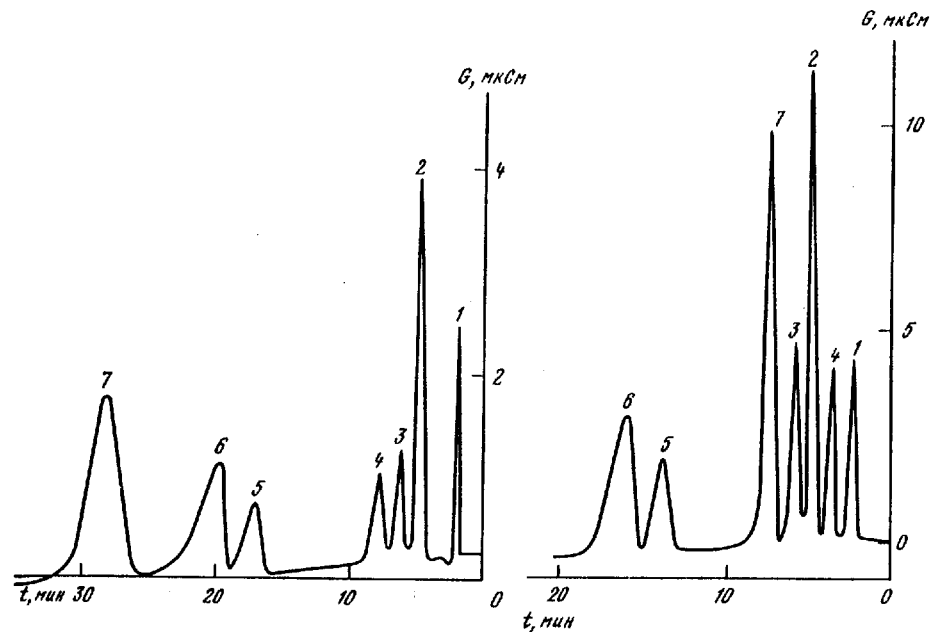


Рис. 4.3. Хроматограмма разделения смеси неорганических анионов с обычным порядком удерживания

1 — F^- ; 2 — Cl^- ; 3 — NO_2^- ; 4 — HPO_4^{2-} ; 5 — Br^- ; 6 — NO_3^- ; 7 — SO_4^{2-}

Рис. 4.4. Хроматограмма разделения смеси неорганических анионов с обращением селективности для пар $Br^- - SO_4^{2-}$ и $Cl^- - HPO_4^{2-}$

1-7 — см. рис. 4.3

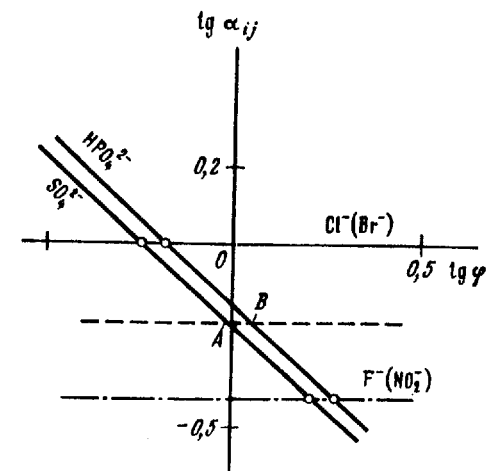


Рис. 4.5. Выбор условий обращения селективности в рассматриваемой системе

Светлые кружки — точки обращения селективности; прямые линии — условия (4.6)

роенной по уравнению

$$p_1(1 + \sqrt{1 + p_2/p_1^2}) = 1, \text{ т.е. } p_2 = 1 - 2p_1, \quad (4.7)$$

где $p_1 = u_1/\varphi = C_1/2a_0\varphi$; $p_2 = u_2/\varphi^2 = K_{21}^2 C_2/a_0\varphi^2$, находим ряд составов элюента (C_1, C_2), соответствующих разным рН среды, которая и определяет форму существования некоторых компонентов (см. рис. 2.24). Одним из таких элюентов является 16 мМ раствор CO_3^{2-} .

Основываясь на изложенном подходе, для ионохроматографического анализа методом обращения селективности можно воспользоваться следующей последовательностью операций: 1) определяют (если неизвестно заранее) удобные (стандартные) условия разделения (см. гл. 2) и порядок удерживания ионов изучаемого класса (на модельных растворах); 2) проводят ионохроматографическое разделение неизвестной смеси в стандартных условиях и определяют коэффициенты распределения компонентов Г; 3) для компонентов, коэффициенты распределения которых соответствуют коэффициентам распределения многозарядных ионов, делают заключение о природе этих ионов и, исходя из их характеристик, по формулам (4.4)–(4.7) определяют условия обращения селективности; 4) проводят ионохроматографическое разделение неизвестной смеси в новых рассчитанных условиях.

Если обращение селективности произошло, то предположения, сделанные при расчете, верны, в противном случае предположение о многозарядности рассмотренных компонентов неверно. В обоих случаях идентификация компонентов может быть проведена по двум критериям: заряду и константе обмена иона, что увеличивает достоверность ее результатов по сравнению с обычным способом (по коэффициенту распределения). Возможна ситуация, когда для пары компонентов анализируемой смеси имеют место одновременно и обращение селективности, и его отсутствие, т.е. один из компонентов как бы раздваивается; это означает, что при разделении в стандартных условиях произошло совмещение пиков разнозарядных ионов, ошибочно трактуемое как пик одного компонента.

Предложенный метод обращения селективности способствует улучшению качественного и количественного анализа смесей ионов: количество критериев идентификации увеличивается до двух (заряд и константа обмена иона); за счет обращения селективности улучшается разделение и определение трудноразделимых разнозарядных компонентов. Метод обращения селективности можно использовать в сочетании с другими способами повышения качества ионохроматографического анализа, в том числе и при использовании сорбентов с функциональными группами различной природы.

4.2. Способы выбора элюентов по их фоновой электропроводности

Наиболее распространенным способом детектирования ионов в ионной хроматографии – кондуктометрический. Он основан на регистрации изменения электропроводности элюента при прохождении через кондуктометрический датчик зоны определяемого компонента. При этом различают две причины, вызывающие это изменение. Первая – это различие электропро-

водности соединений, образуемых определяемыми и элюирующими ионами. Вторая – различие значений предельной эквивалентной электропроводности определяемого и элюирующего иона. Соответственно существует три способа реализации кондуктометрического детектирования: 1) использование подавительных систем для снижения фонового сигнала элюента; 2) введение проводящих добавок в элюент; 3) способы без подавления фонового сигнала.

Электролитические характеристики определяемых компонентов, следовательно, обуславливают выбор элюента по его фоновой электропроводности, что в свою очередь определяет выбор способа реализации их детектирования. Поэтому остановимся на принципах выбора элюента подробнее.

4.2.1. Реакции ионообменного подавления фонового сигнала

Детектирование ионов в ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала осуществляют путем регистрации электропроводности сильнопроводящих соединений определяемых ионов на фоне слабопроводящих элюирующих. Эти соединения, как правило, образуются при прохождении определяемых и элюирующих ионов через подавительную систему. Таким образом, основное требование, предъявляемое к элюентам, используемым в ионной хроматографии с подавительной системой, – низкая электропроводность соединений, образующихся при прохождении элюента через подавительную систему. Элюенты, удовлетворяющие этому требованию, можно условно назвать элюентами с низкой фоновой электропроводностью элюента. К ним относятся растворы солей слабых кислот – в случае определения анионов, а также растворы минеральных кислот и их солей со слабыми основаниями – в случае определения катионов. Для снижения электропроводности этих растворов нужно перевести их в низкопроводящие слабые кислоты или основания путем использования ионного обмена.

Наиболее простая и доступная подавительная система, основанная на использовании реакций ионного обмена, – колонка большого объема, заполненная соответствующими анализу ионообменниками высокой емкости. Так, при проведении ионохроматографического анализа анионов колонку заполняют сильнокислотным катионообменником емкости в H^+ -форме. Наиболее эффективен для заполнения подавительных колонок сульфокатионообменник Dowex 50 x 8 и отечественный аналог КУ-2 x 8. В процессе прохождения элюента через такую подавительную систему происходит ионообменное замещение H^+ на катионы, входящие в состав элюента. В результате этого сильнопроводящий элюирующий раствор соли слабой кислоты превращается в низкопроводящий раствор слабой кислоты. Влияние подавительной колонки на результат разделения смеси на аналитической колонке пропорционально квадрату ее пустого объема, квадрату коэффициента распределения иона (см. гл. 2). Накопление катионов продолжается до тех пор, пока не наступит проскок по катиону элюента, что обычно соответствует практически полному исчерпанию емкости катионита в подавительной колонке.

Время работы такой подавительной системы определяется величиной полной обменной емкости колонки, которая зависит от размеров колонки

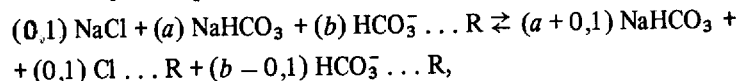
Таблица 4.1

Элюенты, применяемые при определении анионов в ионной хроматографии с ионообменным подавлением фонового сигнала

Элюент	Элюирующий ион	Продукты реакции подавления
NaOH	OH ⁻	H ₂ O
CNC ₆ H ₄ ONa	C ₆ H ₄ O ⁻	CNC ₆ H ₄ OH (pK 9,98)
NaHCO ₃	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ (pK 6,35)
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	H ₂ CO ₃
Na ₂ B ₄ O ₇	BO ₂ ⁻	HBO ₂ (pK 9,20)
NaHCO ₃ - Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	H ₂ CO ₃
Na ₂ CO ₃ - NaOH	CO ₃ ²⁻ , OH ⁻	H ₂ CO ₃ + H ₂ O
NaOC ₆ H ₄ CH ₂ C(NH ₂)COONa	⁻ OC ₆ H ₄ CH ₂ C(NH ₂)COO ⁻	H ₂ O
Аминокислоты	Анионы аминокислот	H ₂ O

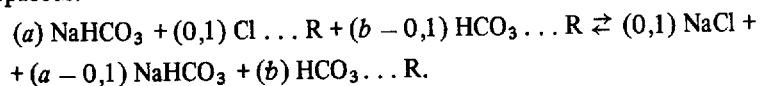
и удельной емкости заполняющего ее сорбента, а также концентрацией катионов, присутствующих в растворе элюента. Регенерацию колонки после ее отработки осуществляют, пропуская через нее 0,1–1,0 М раствор серной или азотной кислоты. В табл. 4.1 приведены соединения, которые наиболее часто используются при приготовлении элюирующих растворов для ионной хроматографии анионов, и продукты ионообменных реакций, протекающих в подавительной системе.

Рассмотрим подробнее причины, обуславливающие необходимость использования при определении ионов элюентов с низкой фоновой проводимостью, а соответственно и подавительных систем, которые ее обеспечивают. Допустим, в качестве элюента используют раствор гидрокарбоната натрия. Анионит в разделяющей колонке находится, соответственно, в HCO₃⁻-форме. В качестве пробы берут раствор хлорида натрия с концентрацией 0,1 мМ. При прохождении пробы через разделяющую колонку имеем следующее равновесие:



где a — число мМ гидрокарбоната натрия; b — число мМ ионообменных групп в объеме колонки.

На выходе из разделяющей колонки равновесие выглядит следующим образом:



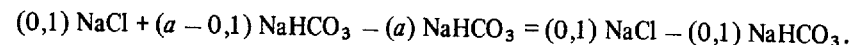
Если система для подавления фонового сигнала отсутствует, ионы после разделяющей колонки попадают непосредственно в детектор, который фиксирует фоновую электропроводность элюента, на которую накладывается сигнал определяемых анионов, в момент их прохождения через него. В этом случае изменение электропроводности будет определяться

Таблица 4.2

Электропроводность некоторых растворов

Раствор	Концентрация, мМ	Электропроводность, мкСм	Раствор	Концентрация, мМ	Электропроводность, мкСм
NaCl	0,1	12,3	NaHCO ₃	0,1	8,6
HCl	0,1	40,5	H ₂ CO ₃	0,1	3,1

проводимостью следующих соединений:



Видно, что изменение сигнала детектора не соответствует эквивалентному количеству NaCl, а соответствует сигналу, меньшему на величину, равную электропроводности 0,1 мэкв/л NaHCO₃. Такое уменьшение кондуктометрического сигнала определяемого иона на величину сигнала вытесненного количества элюирующего иона принято называть "матричным эффектом". Использование же подавительной системы для снижения фонового сигнала элюента позволяет этот эффект существенно снизить или даже в некоторых случаях устранить вообще. Так, изменение электропроводности для рассматриваемого примера после прохождения через подавительную колонку будет определяться электропроводностью соединений 0,1 HCl - 0,1 H₂CO₃.

В табл. 4.2. приведены данные, демонстрирующие влияние фоновой проводимости элюента и применения системы подавления на чувствительность определения хлорида. Как следует из таблицы, снижение фонового сигнала элюента существенно влияет на величину сигнала определяемого иона. При этом величина сигнала определяемого аниона характеризуется как проводимостью кислоты, образующейся после прохождения его через подавительную систему, так и проводимостью слабой кислоты, присутствующей в элюате. Это накладывает ограничения на возможность применения метода ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала для определения некоторых анионов, образующих в результате подавительной реакции слабодиссоциирующие кислоты.

Как правило, вариант ионной хроматографии с подавлением используют для определения анионов кислот с $pK_a < 7$. В свою очередь pK_a кислоты, образованной элюирующим ионом, должен быть больше 7, так как от степени диссоциации этой кислоты зависит величина матричного эффекта. Чем ниже фоновая электропроводность элюента, тем выше чувствительность определения, так как повышается величина соотношения сигнал/шум. Наиболее высокая чувствительность достигается при использовании очень слабопроводящих элюентов, приготовленных из растворов соединений, способных при прохождении через подавительную систему превращаться в деионизованную воду. В этом случае величина кондуктометрического сигнала определяемого иона прямо пропорциональна его концентрации в пробе. Такими элюентами, как следует из табл. 4.1, являются растворы гидроксидов и солей аминокислот.

Таблица 4.3

Элюенты, применяемые при определении катионов в ионной хроматографии с ионообменным подавлением фонового сигнала

Элюент	Элюирующий ион	Ионная форма анионита подавляющей колонки	Продукты реакции подавления
HNO ₃	H ⁺	ROH	H ₂ O
Пиридин · HCl	PyH ⁺	ROH	H ₂ O + Py
Этилендиамин · 2HCl	ЭДАН ₂ ²⁺	ROH	H ₂ O + ЭДАН ⁺ + OH ⁻
Фенилендиамин · 2HCl	ФДАН ₂ ²⁺	ROH	H ₂ O + ФДАН ⁺ + OH ⁻
AgNO ₃	Ag ⁺	RCl	AgCl
Cu(NO ₃) ₂	Cu ²⁺	RNH ₂	RNH ₂ · Cu(NO ₃) ₂
Ba(NO ₃) ₂	Ba ²⁺	R ₂ SO ₄	BaSO ₄ ↓
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	RIO ₃	Pb(IO ₃) ₂ ↓
Аргинин · 2HNO ₃	ArgH ₂ ²⁺	ROH	H ₂ O + ArgH ⁺ + OH ⁻
Лизин · 2HNO ₃	LisH ₂ ²⁺	ROH	H ₂ O
β-Аланин · HNO ₃	β-AlanH ⁺	ROH	H ₂ O

Наиболее распространенными элюентами для ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала служат растворы, приготовленные из карбонатного буфера. Такие элюенты обладают низкой фоновой электропроводностью, которую можно понизить еще больше, установив после подавляющей ионообменной системы дополнительную мембранную, способную удалять CO₂ [1]. Обычно в качестве такой мембраны используют проницаемую для CO₂ пористую фторопластовую трубку. Благодаря мембране концентрация углекислоты в элюате снижается на 90%. За счет этого уменьшаются матричный эффект, влияние дополнительного отрицательного карбонатного пика на определение слабоудерживаемых анионов, повышается чувствительность метода. Использование элюентов с очень низкой фоновой электропроводностью позволяет проводить градиентное элюирование без существенного изменения фонового сигнала.

Определение катионов осуществляют с использованием в качестве подавительной системы колонки, заполненные сильноосновным анионообменником высокой емкости в OH⁻-форме. Элюент — раствор минеральной кислоты или раствор соли, образованной этой кислотой со слабым основанием, — проходя через такую колонку, превращается в деионизованную воду или раствор слабого основания, имеющий низкую фоновую электропроводность. Определяемые катионы (а ими могут быть только катионы щелочных, щелочноземельных металлов и некоторых аминов с $pK_b < 7$) в подавительной колонке переходят в основания, обладающие высокой электропроводностью.

Реакцию ионообменного подавления фонового сигнала при определении катионов иногда сочетают с реакциями осаждения. Так, катионы щелочноземельных металлов можно определить, используя раствор нитрата серебра в качестве элюента и подавляющую колонку в Cl⁻-форме [2]. В этом случае элюирующие ионы Ag⁺ осаждаются на подавительной колонке в виде нерастворимого осадка AgCl. Определяемые катионы детектируются в виде их хлоридных солей на фоне электропроводности воды. Аналогичный принцип подавления фонового сигнала элюента применяли при использовании в качестве элюентов растворов солей бария и свинца [3]. Их электропроводность снижали осаждением элюирующих катионов в виде BaSO₄, PbSO₄ или Pb(IO₃)₂ в подавительной колонке, заполненной анионообменником в SO₄²⁻- или IO₃⁻-форме. Чтобы повысить чувствительность определения, после такой подавительной колонки иногда устанавливают дополнительную, заполненную сильноокислотным катионообменником в H⁺-форме. В этом случае катионы детектируются в виде сильнопроводящей кислоты. Преимущество такого способа подавления фонового сигнала — возможность определять катионы слабых оснований, например некоторые катионы переходных металлов. К недостаткам этого способа подавления относятся сложность регенерации отработанной колонки, рост давления в системе по мере накопления осадка в колонке. В табл. 4.3 приведены соединения, которые наиболее часто используют при приготовлении растворов элюентов для определения катионов, продуктов реакций, образующихся с участием этих соединений.

Одно из главных преимуществ элюентов, при использовании которых детектирование определяемых ионов осуществляется на фоне деионизованной воды, возможность проводить послеколонные заместительные

реакции, т.е. перевод определяемых ионов в более подходящую для их детектирования ионогенную форму. Этот способ в литературе называют *заместительной хроматографией*. Его применяют, как правило, для увеличения интервала линейности при определении слабодиссоциированных соединений, для повышения чувствительности метода, а также для использования различных способов детектирования. Кроме того, заместительную хроматографию можно использовать для количественного расчета по внутренним стандартам.

Рассмотрим пример осуществления принципов заместительной хроматографии при определении катионов щелочных металлов.

Как уже отмечалось, катионы щелочных металлов детектируются в виде гидроксидов на фоне деионизованной воды. Чтобы понизить пределы их обнаружения, применяют подавляющую систему, позволяющую детектировать их в виде сильной кислоты HCl. Так как подвижность H⁺- и Cl⁻-ионов выше подвижностей гидроксила и определяемого катиона, то и величина сигнала определяемого катиона выше. Схема этой системы и процессы, происходящие в ней, представлены на рис. 4.6. На рис. 4.7 приведены хроматограммы смеси Li⁺, Na⁺ и K⁺ для случая, когда детектирование осуществляется по гидроксиду и по кислоте. Видно, что время определения по кислоте возросло незначительно по сравнению с определением по гидроксиду, тогда как высоты и площади пиков увеличились существенно. Используя теорию кондуктометрического сигнала, можно определить отношение пределов обнаружения двух методов детектирования:

$$\Delta = \frac{S_{H^+}}{S_{OH^-}} = \frac{(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})}{(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Kat^+})}$$

где S — площадь пика определяемого иона; λ — предельные электропроводности определяемого катиона, элюирующего иона и их коионов.

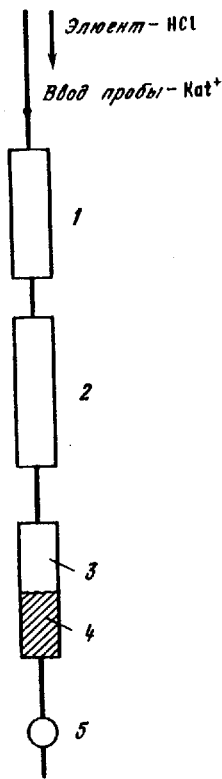
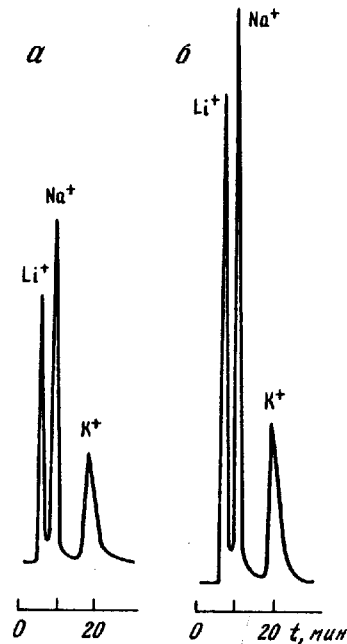


Рис. 4.6. Схема подавляющей системы

1 - разделяющая катионная колонка; 2 - подавляющая колонка в OH^- -форме; 3 - анионит в Cl^- -форме; 4 - катионит в H^+ -форме; 5 - кондуктометрический детектор

Рис. 4.7. Хроматограммы разделения смеси Li^+ , Na^+ , K^+ для случая, когда детектирование осуществляется по гидроксиду (а) и кислоте (б)



Из табл. 4.4 видно, что пределы обнаружения в случае детектирования катионов в виде HCl снижаются примерно в 1,5–2 раза по сравнению с детектированием по гидроксиду, и это снижение близко к теоретическому. Поскольку все катионы детектируются в виде HCl , нет необходимости проводить градуировку для каждого катиона отдельно.

Способ подавления фонового сигнала элюента с применением подавительной колонки, заполненной ионообменниками, не лишен недостатков, среди которых необходимость периодической регенерации этой колонки, протекание побочных процессов при анализе некоторых ионов, влияющих на селективность разделения и чувствительность определения. К побочным процессам относятся такие явления, как мембранный эффект Доннана, приводящий к размыванию пиков и увеличению времен удерживания анионов. Он определяется расположением в колонке зоны, где анионы переходят из солевой формы в кислотную, и, следовательно, зависит от

Таблица 4.4
Пределы обнаружения щелочных металлов при детектировании их в виде гидроксидов (OH^-) и кислот (H^+)

Катион	S_{OH^-} , мВ · мин	S_{H^+} , мВ · мин	$(S_{\text{H}^+}/S_{\text{OH}^-})$ эксп	$(S_{\text{H}^+}/S_{\text{OH}^-})$ расч
Li^+	$8,95 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^6$	1,74	1,80
Na^+	$1,58 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^6$	1,70	1,71
K^+	$1,26 \cdot 10^6$	$1,98 \cdot 10^6$	1,57	1,57

степени оработанности подавительной колонки. Кроме того, использование дополнительной колонки значительно увеличивает мертвый объем самой хроматографической системы, что сказывается на диффузионном размывании пиков. Многие из этих недостатков можно устранить, применяя вместо ионообменной колонки мембранные системы подавления, характеризующиеся минимальным мертвым объемом системы, высокой скоростью обмена катионов на ионы водорода и возможностью эксплуатировать их неограниченно долго [4]. Главные преимущества мембранных систем подавления фонового сигнала элюента - отсутствие ионэксклюзивных и адсорбционных эффектов, отсутствие необходимости периодической регенерации системы, повышение эффективности разделения.

На рис. 4.8 приведен градуировочный график для определения ацетат-иона, полученный при использовании колоночной и мембранной систем подавления. Видно, что область линейной зависимости сигнала от концентрации ацетата шире при подавлении фонового электропроводности элюента с помощью мембранной системы [5].

В настоящее время наиболее эффективной подавительной системой микромембранная. Емкость такой системы в 100 раз превышает емкость мембранной трубки, а мертвый объем менее 50 мкл. Принцип выбора элюента по фоновой электропроводности при использовании ионообменных мембран в качестве подавительной системы точно такой же, как и в случае колоночной системы. Исключение составляют элюенты, при подавлении фонового сигнала которых используют реакции осаждения. Следует отметить, что при использовании в качестве элюентов растворов некоторых аминокислот продуктами реакции подавления оказываются цвиттер-ионы этих кислот, которые не участвуют в реакции ионного обмена на мембране. Но в силу того, что цвиттер-ионы являются непроницаемыми, фоновая электропроводность элюентов на основе полярных аминокислот низка.

Фоновую электропроводность элюента можно понизить, используя электрохимический мембранный подавитель, например, электродиализный мембранный подавитель для снижения фонового сигнала карбонатного элюента при определении неорганических анионов [6].

Кроме реакций ионного обмена и осаждения в основе принципа работы подавительной системы могут лежать и другие химические и физические свойства соединений, используемых при приготовлении элюента для ионной хроматографии. Пример - использование термического

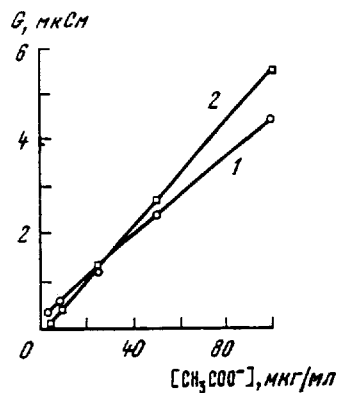


Рис. 4.8. Градуировочный график для определения ацетат-иона, полученный при использовании колоночной (1) и мембранной (2) систем подавления

декарбоксилирования ацетоуксусной кислоты, которая при температуре 140 °С разлагается на непроводящие соединения (ацетон и CO₂) [7].

Таким образом, вариант ионохроматографического определения ионов с применением подавительных систем для снижения фоновой электропроводности элюента наиболее эффективен при определении ионов, образующих при прохождении через такую систему сильнодиссоциированные соединения, например сильные кислоты или основания. Число соединений, которые могут быть использованы в качестве элюентов для этого варианта ионной хроматографии, весьма ограничено. Поэтому все еще актуален поиск новых элюентов, обладающих низкой фоновой электропроводностью, при использовании уже известных систем подавления, а также необходима разработка новых систем и принципов подавления.

4.2.2. Использование аминокислотных элюентов

Применение аминокислотных элюентов в ионной хроматографии с нашей точки зрения является перспективным направлением ее развития. В силу своей амфотерности при определенных значениях pH раствора элюента аминокислоты могут находиться как в форме катиона, так и в форме аниона, элюируя при этом определяемые ионы. В то же время при прохождении через подавительную ионообменную колонку в H⁺- или OH⁻-форме аминокислоты сорбируются на ней, тем самым обеспечивая низкий фоновый сигнал элюата.

Принцип использования аминокислот как элюента продемонстрируем на примере одновременного ионохроматографического определения анионов и катионов. В качестве элюента был взят раствор неполярной аминокислоты. Как видно из рис. 4.9, кондуктометрическое детектирование определяемых анионов и катионов при элюировании их одним и тем же элюентом осуществляется на фоне деионизованной воды (это показывает и рис. 4.10). Благодаря этому обеспечивается высокая чувствительность определения, так как по сравнению с другими элюентами растет величина соотношения сигнал/шум, что дает возможность на порядок понизить предел обнаружения некоторых неорганических и органических ионов.

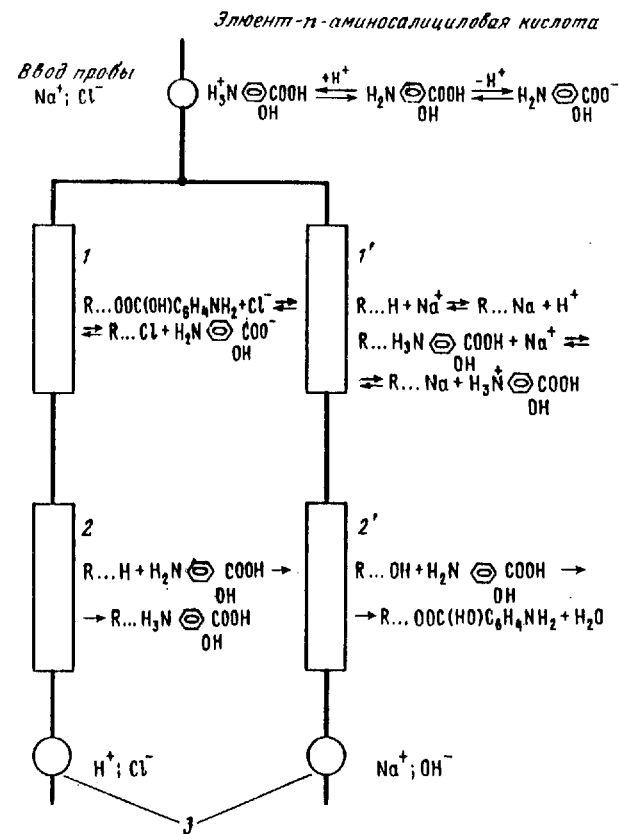


Рис. 4.9. Схема ионохроматографической системы для совместного определения анионов и катионов с использованием аминокислоты как элюента

1,1' — разделяющие колонки, 2,2' — подавляющие колонки; 3 — кондуктометрический детектор

При проведении анализа с использованием аминокислот и их солей в качестве элюентов на получаемых хроматограммах отсутствуют системные отрицательные пики (например, водный и карбонатный), а это существенно влияет на достоверность результатов определения слабоудерживаемых ионов. Из хроматограммы (рис. 4.11) пробы контурной воды тепловой электростанции, полученной при использовании различных элюентов, видно, что в случае *n*-аминосалицилатного элюента отсутствуют системные отрицательные пики, которые при карбонатном элюенте мешают идентификации и количественному определению хлорид-иона. К тому же на порядок более низкий фоновый сигнал аминокислотного элюента позволяет снизить предел обнаружения и идентифицировать нитрат-ион. Пик нитрат-иона в случае карбонатного элюента при чувствительности кондуктометра 1 мкСм практически совпадает с фоновыми шумами. Кроме *n*-аминосалициловой кислоты в качестве элюентов в ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала при опре-

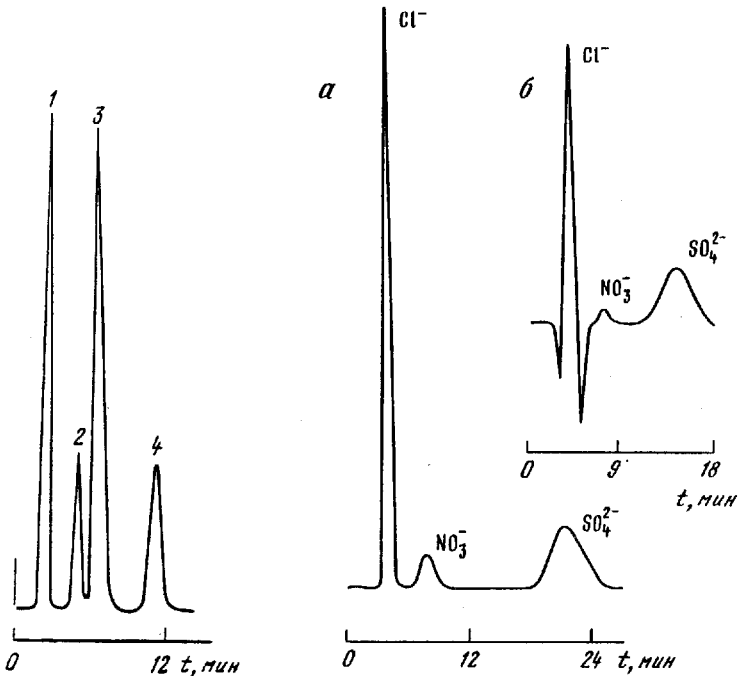


Рис. 4.10. Хроматограмма совместного определения анионов и катионов с использованием аминокислоты как элюента

1 - H_2PO_4^- ; 2 - NH_4^+ ; 3 - K^+ ; 4 - NO_3^-

Рис. 4.11. Хроматограммы пробы контурной воды тепловой электростанции, полученные при использовании различных элюентов

а - *n*-аминосалицилат, б - карбонатный буфер

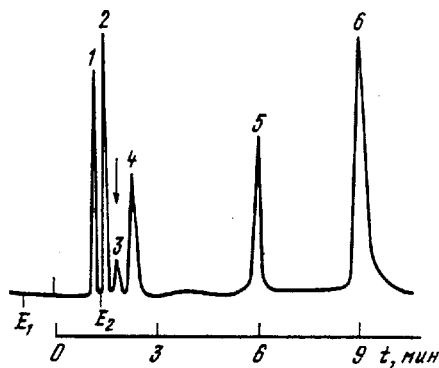


Рис. 4.12. Хроматограмма градиентного элюирования катионов щелочных и щелочноземельных металлов

1 - Li^+ ; 2 - Na^+ ; 3 - NH_4^+ ; 4 - K^+ ; 5 - Mg^{2+} ; 6 - Ca^{2+}

Элюент: E_1 - HNO_3 , E_2 - диаминопропионовая кислота - HNO_3

делении анионов используют глутаминовую, аминокислотную, *n*-аминобензойную, некоторые сульфаминокислоты и их соли. При определении катионов элюентами могут служить растворы азотнокислых солей: моноаминокарбонатовых кислот, диаминопропионовой кислоты, лизина, гистидина и др. Разработанная фирмой "Dionex" микромембранная анионная система подавления фонового сигнала подобно ионообменной колонке способна снижать фоновую электропроводность ионообменного элюента до уровня деионизованной воды, что с успехом было использовано для градиентного элюирования катионов щелочных и щелочноземельных металлов при их совместном определении (рис. 4.12).

Следует, однако, отметить, что снижение фонового сигнала элюента до уровня электропроводности деионизованной воды происходит не для всех аминокислотных элюентов, так как не все аминокислоты в силу своих кислотно-основных свойств, а также строения могут участвовать в ионообменных реакциях подавления фонового сигнала. Определение ионов в этих случаях осуществляется на фоне электропроводности их цвиттер-форм. Это несколько снижает чувствительность определения анионов сильных кислот и катионов сильных оснований. Вместе с тем чувствительность определения некоторых анионов и катионов слабодиссоциированных кислот и оснований повышается, так как электропроводность их аминокислотных солей выше электропроводности растворов самих кислот и оснований [8, 9].

4.2.3. Применение проводящих добавок к элюенту

Способ кондуктометрического детектирования с использованием подавительной системы применяют для случая, когда определяемые ионы способны образовывать сильнопроводящие соединения в результате участия в реакциях подавления. Этим определяется и выбор элюента по электропроводности, величина которой должна быть мала. Для определения анионов и катионов, не способных образовывать сильнопроводящие соединения, кондуктометрическое детектирование осуществляют, измеряя разность электропроводностей высокопроводящего раствора элюента и низкопроводящего соединения определяемого иона. Один из способов реализации такого детектирования - введение проводящих добавок в используемый для разделения элюент. Элюентами, как правило, служат растворы оснований, а проводящими добавками к ним при анализе анионов - соли сильных кислот. Иногда в качестве элюента используют просто растворы солей сильных кислот.

Наиболее широко способ проводящих добавок к элюенту применяют при анализе анионов слабых кислот. Его осуществляют путем перевода элюируемых анионов сильных кислот на ионообменной колонке, заполненной сильнокислотным катионообменником в H^+ -форме, в сильнопроводящую кислотную форму. Элюируемые анионы при этом переходят в слабопроводящую кислоту или же сорбируются на колонке по ионообменному механизму (в случае определения аминокислот). Площадь отрицательных пиков на хроматограмме пропорциональна содержанию определяемого компонента в вводимой пробе. Схема такой системы и процессы, протекающие в ней, представлены на рис. 4.13.

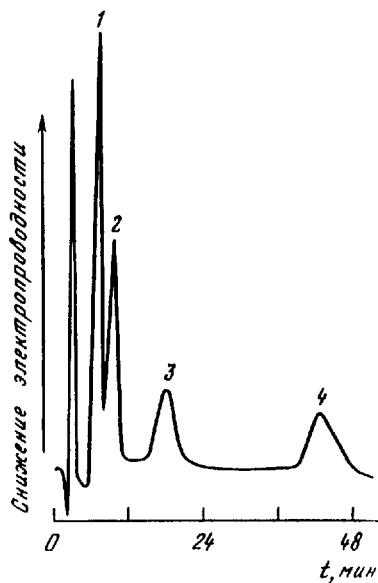
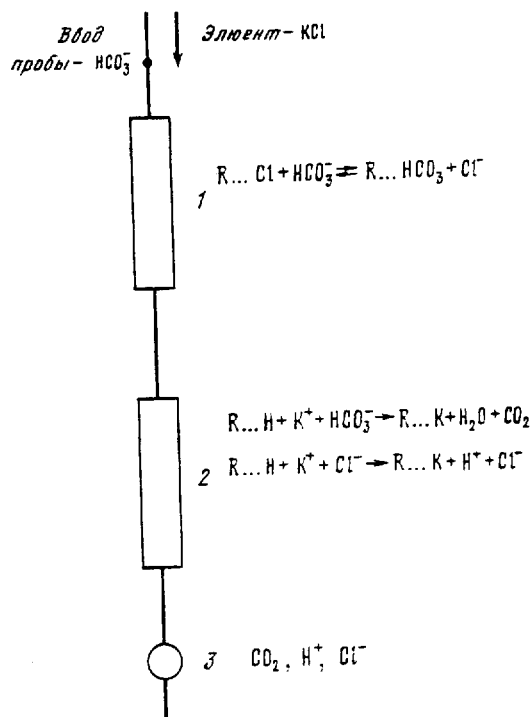


Рис. 4.13. Схема chromatографической системы для косвенного определения анионов слабых кислот

1 - разделяющая колонка;
2 - подавляющая колонка; 3 - кондуктометрический детектор

Рис. 4.14. Chromатограмма разделения смеси *n*-аминобензойной (1), бензойной (2), *n*-аминосалициловой (3) и салициловой (4) кислот

Элюент: $0,5 \text{ CaI}_2$ (рН 5,8).
Разделяющая колонка $3 \times 100 \text{ мм}$ с аминообменником ХИКС

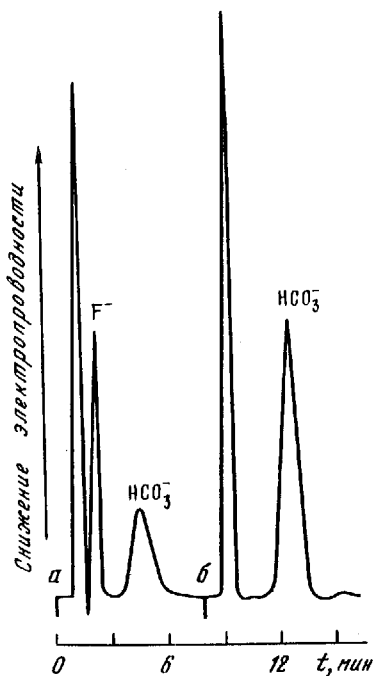


Рис. 4.15. Chromатограммы гидрокарбоната в водопроводной воде
а - стандарт; б - образец воды.

Элюент: 1 мМ NaCl

Элюенты с проводящими добавками можно условно назвать высокопроводящими. Примером использования таких элюентов может служить одновременное определение некоторых производных бензойной кислоты (рис. 4.14).

Способ проводящих добавок особенно удобен для чувствительного определения анионов, которые, проходя через колонку с катионообменником в H^+ -форме, образуют непроводящие соединения. На рис. 4.15 приведена chromatограмма гидрокарбоната в водопроводной воде. Пробу предварительно разбавляли в 100 раз. Данный способ обладает тем преимуществом, что определению анионов слабых кислот не мешают анионы сильных кислот, мало различающиеся по величине предельной эквивалентной электропроводности.

Применение в качестве элюентов растворов сильных оснований с проводящими добавками позволяет осуществлять ионоchromатографическое определение цианида, бората, сульфида и др. Основное условие достижения положительного эффекта при определении этих ионов - участие анионов проводящей добавки наряду с анионами основного элюента в элюировании определяемых ионов. При этом чувствительность метода тем выше, чем больше доля участия проводящей добавки в элюировании. Лучше всего, если основание служит только для создания рН. Вместе с тем, если доли участия в процессе элюирования анионов основного элюента и добавки равны, то возможно одновременное детектирование анионов сильных и слабых кислот. В этом случае на chromatограмме наблюдаются положительные и отрицательные пики. Такой элюент, например, раствор смеси карбоната натрия и хлорида натрия в соотношении 1:1.

При определении катионов метод введения проводящих добавок в элюент применяют редко. Проводящими добавками служат соли катионов сильных оснований, а колонку для повышения фонового сигнала элюента заполняют сильноосновным анионообменником в OH^- -форме.

4.2.4. Элюенты для одноколоночной ионной chromatографии

В настоящее время при определении ионов все большее распространение получает одноколоночный вариант ионной chromatографии с кондуктометрическим детектированием, характеризующимся широкой областью электронной компенсации фонового сигнала. Этот вариант позволяет исключить проведение дополнительных процессов в chromatографической системе с целью создания различия кондуктометрического сигнала определяемых компонентов и элюата. В основе одноколоночной ионной chromatографии лежит регистрация изменения электропроводности анализируемых компонентов относительно фоновой электропроводности элюента при прохождении их через кондуктометрическую ячейку. Это изменение вызвано различием предельных эквивалентных электропроводностей (подвижностей) определяемых и элюирующих ионов. В некоторых случаях на величину изменения сигнала определяемого иона влияют кислотно-основные свойства его соединений.

Для метода одноколоночной ионной chromatографии различают три способа регистрации сигнала анализируемых ионов. Первый - когда величина предельной эквивалентной электропроводности элюируемого

иона ниже этой же величины элюирующего иона, и регистрация определяемых ионов осуществляется по отрицательным пикам. В этом случае элюенты обладают высокой фоновой электропроводностью, поэтому их фоновый сигнал компенсируют с помощью электронной схемы, включающей переменное сопротивление, большее, чем при ионной хроматографии с ионообменным подавлением фонового сигнала. Ионами, обладающими самыми высокими значениями подвижности, являются H^+ (370 мкСм/см^2) и OH^- ($190 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^2$), поэтому элюентами для определения катионов служат растворы сильных кислот, а анионов — сильных оснований или их смеси с солями слабых оснований и слабых кислот соответственно.

Этот способ более универсален, чем способ с подавительной системой. Он позволяет одновременно определять ионы, образующие как слабо-, так и сильнопроводящие соединения. Примером может служить совместное определение анионов слабых и сильных кислот с высокопроводящим элюентом 2 мМ NaOH (рис. 4.16) и определение катионов сильных и слабых оснований с элюентом 2 мМ HNO_3 (рис. 4.17). Следует учитывать, что наряду со значительным повышением чувствительности определения ионов слабых кислот и оснований этим способом для ионов сильных кислот и оснований чувствительность несколько снижается. Тем не менее использование элюентов с высокой фоновой электропроводностью в одноколоночном варианте ионной хроматографии — единственный способ определения этим методом таких ионов, как цианид, гидросиликат, борат, фенолят и др., а также некоторых аминов — гидразина, гидроксил-амин и др.

Второй способ регистрации сигнала ионов для метода одноколоночной ионной хроматографии — когда подвижность определяемого иона выше подвижности элюирующего иона. При прохождении через кондуктометрический детектор зоны определяемого компонента наблюдается повышение электропроводности относительно фонового сигнала элюента, и на хроматограмме регистрируется положительный пик. В качестве элюентов используют растворы сильнодиссоциированных солей. Фоновая электропроводность таких элюентов как правило невелика и в некоторых случаях даже сопоставима с электропроводностью элюентов для ионной хроматографии с подавлением. Поскольку величина сигнала определяемого иона обусловлена степенью различия его подвижности с подвижностью элюирующего иона (а подвижность элюирующего иона, как правило, невелика), то чувствительность такого способа ионохроматографического определения ионов меньше, чем других способов, рассмотренных выше.

При определении анионов элюирующими обычно являются анионы органических кислот с малой предельной эквивалентной электропроводностью. Катионы, элюируют растворами солей катионов, обладающих низкой подвижностью. Очевидно, что число определяемых таким способом ионов весьма ограничено, поскольку многие ионы обладают величинами подвижностей, близкими к величинам подвижностей элюирующих ионов. Кроме того, необходимое условие детектирования ионов таким способом — полная диссоциация их солей при тех значениях pH, которые имеют элюирующие растворы. Несмотря на ограничения, рассмотренный способ одноколоночного монохроматографического опре-

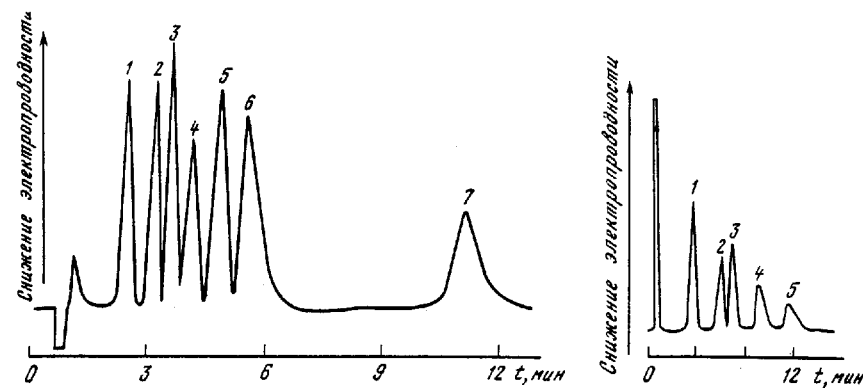


Рис. 4.16. Хроматограмма совместного определения анионов слабых и сильных кислот в одноколоночном варианте

1 — лизин; 2 — β -аланин; 3 — глицин; 4 — F^- ; 5 — $HSiO_3^-$; 6 — ацетат; 7 — *p*-аминобензоат

Элюент: 2 мМ NaOH . Разделяющая колонка $3 \times 100 \text{ мм}$, анионообменник ХИКС

Рис. 4.17. Хроматограмма совместного определения катионов сильных и слабых оснований в одноколоночном варианте

1 — Na^+ ; 2 — NH_4^+ ; 3 — $CH_3NH_3^+$; 4 — $(CH_3)_2NH_2^+$; 5 — $(CH_3)_3NH^+$

Элюент: 2 мМ HNO_3

деления ионов является эффективным методом анализа различных объектов, не требующим применения подавительных систем и кондуктометрических детекторов с широкой областью электронной компенсации фонового сигнала. Преимуществом способа можно считать и то, что возможен подбор таких растворов солей, при элюировании которыми осуществимо кондуктометрическое детектирование одновременно анионов и катионов. Такими элюентами могут быть, например, растворы солей бензоата, цитрата, фталата лития и др. Некоторые из таких элюентов, например Li_2CO_3 применяют в двухколоночном варианте ионохроматографического определения анионов, что позволяет использовать их для совместного определения анионов и катионов. Схема хроматографической системы, реализующей такой анализ, приведена на рис. 4.18.

Третий способ регистрации сигнала определяемого иона заключается в фиксации изменения электропроводности, вызванного как различием подвижностей элюирующего и элюируемого ионов, так и различием кислотно-основных свойств соединений этих ионов. Это наглядно демонстрирует уравнение, выражающее изменение величины сигнала детектора при прохождении через него зоны определяемого аниона:

$$\Delta G = [\Lambda_E^+ + \Lambda_X^-] J_X - (\Lambda_E^+ + \Lambda_E^-) J_X J_E C_x / 10^{-3} b, \quad (4.8)$$

где Λ_X , Λ_E^- , Λ_E^+ — предельные эквивалентные электропроводности определяемого, элюирующего аниона и катиона соответственно; C — молярность раствора вводимого компонента; J_E , J_X — доля диссоциированных молекул элюента и анализируемого компонента; b — постоянная

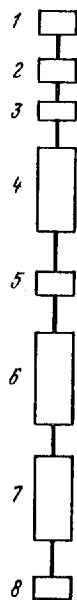


Рис. 4.18. Схема хроматографической системы для совместного определения анионов и катионов

1 - емкость для элюента; 2 - насос; 3 - ввод пробы; 4 - катионная разделяющая колонка; 5 - детектор № 1; 6 - анионная разделяющая колонка; 7 - анионная разделяющая система; 8 - детектор № 2

ячейки. При $J_X = J_E = 1$ уравнение (4.8) принимает вид

$$\Delta G = (\Lambda_{X^-} - \Lambda_{E^-})/C_E/10^{-3}b, \quad (4.9)$$

и мы имеем рассмотренный выше случай.

Из выражения (4.9) видно, что величина кондуктометрического сигнала существенно зависит от степени диссоциации элюирующего соединения. Сигнал тем выше, чем менее диссоциировано элюирующее соединение и чем более диссоциировано соединение определяемого аниона. Поэтому в качестве элюентов при определении анионов этим способом используют растворы слабых органических кислот и смеси этих кислот с их солями.

Величина фоновой электропроводности, как правило, не очень велика, но тем не менее кондуктометрический детектор должен быть снабжен переменным сопротивлением, способным снижать высокий фоновый сигнал. При использовании органических кислот в качестве элюентов на чувствительность определения

существенным образом влияет pH растворов этих кислот, так как от него зависит их степень диссоциации (рис. 4.19). Из рис. 4.19 видно, что величина сигнала снижается по мере роста количества диссоциированной кислоты. Вместе с тем при повышении pH растворов некоторых кислот их электропроводность снижается, что ведет к уменьшению фоновых шумов. Из (4.7) следует, что основным органичением для определения анионов одноклоночным вариантом ионной хроматографии с применением органических кислот как элюентов является величина констант диссоциации образуемых определяемыми анионами кислот, как и в варианте с подавлением. На рис. 4.20 приведена хроматограмма смеси неорганических анионов, полученная с применением в качестве элюента раствора лимонной кислоты. Существенным недостатком рассматриваемого способа оказывается возникновение на хроматограммах дополнительных пиков, связанных с наличием неионообменной сорбции молекул органических кислот на полимерной матрице некоторых сорбентов.

Данный способ детектирования используют для определения катионов щелочноземельных и переходных металлов. Элюентами служат растворы кислот и кислых солей катионов слабых оснований, таких как аргинин, гистидин, этилендиамин, фенилендиамин и др. Пример определения Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} с использованием элюента, содержащего этилендиамин, лимонную и винную кислоты, приведен на рис. 4.21. Эти элюенты обладают высокой фоновой электропроводностью. Величина сигнала определяемых катионов, так же как при определении анионов, зависит от степени протонизации элюирующих ионов, в данном случае молекул диаминов и диаминокарбоновых кислот. Для снижения фоновой электропроводности таких элюентов минеральные кислоты заменяют на слабодиссоциированные органические кислоты, например винную.

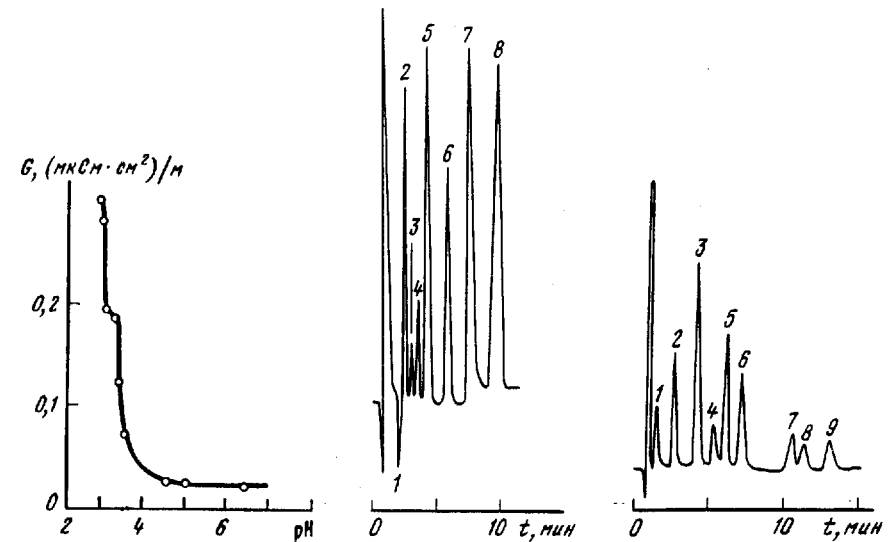


Рис. 4.19. Зависимость величины сигнала хлорид-иона от pH элюента - раствора винной кислоты

Рис. 4.20. Хроматограмма разделения смеси неорганических анионов
1 - $H_2PO_4^-$; 2 - Cl^- ; 3 - NO_2^- ; 4 - Br^- ; 5 - NO_3^- ; 6 - HCO_3^- ; 7 - I^- ; 8 - SO_4^{2-}
Элюент: лимонная кислота (pH 4,5). Разделяющая колонка Диасорб ОЛИГО

Рис. 4.21. Хроматограмма разделения смеси катионов
1 - Fe^{3+} ; 2 - Cu^{2+} ; 3 - Ni^{2+} ; 4 - Pb^{2+} ; 5 - Zn^{2+} ; 6 - Co^{2+} ; 7 - Fe^{2+} ; 8 - Mn^{2+} ; 9 - Cd^{2+}
Элюент: этилендиамин-лимонная-винная кислоты. Разделяющая колонка Силасорб С18 СУЛЬФО

Заметим, что выбор элюента по электропроводности и способа реализации кондуктометрического детектирования (с подавлением или без него) диктуются свойства присутствующих в анализируемой пробе ионов и требования, предъявляемые к результатам анализа. Кроме электролитических свойств ионов, на возможность проведения ионохроматографического анализа влияют их сорбционные свойства, многокомпонентность, количественный состав анализируемых объектов. Среди трудных задач ионной хроматографии следует назвать определение ионов с близкими или одинаковыми сорбционными свойствами, с сильно различающимися сорбционными свойствами, определение микрокомпонентов на фоне макрокомпонентов, прямое ионохроматографическое определение отдельно микро- и макрокомпонентов, одновременное определение анионов и катионов и др. Существует большое количество задач, подобных перечисленным, и для решения многих из них приходится прибегать к особой организации процесса анализа, в которую входят вопросы пробоподготовки, усовершенствования схемы хроматографической системы, изменения подвижной фазы, выбор способа детектирования и т.д. Глав-

ная цель таких дополнительных действий — повышение чувствительности, селективности, экспрессности метода, достоверности получаемых результатов в ионохроматографическом анализе. Поэтому далее рассмотрим некоторые из этих способов организации хроматографического процесса.

4.3. Способы повышения чувствительности определения и достоверности идентификации в ионохроматографическом анализе

4.3.1. Пробоподготовка

Рассмотрим лишь некоторые элементы пробоподготовки, поскольку характер и свойства анализируемых объектов весьма разнообразны. Умело проведенная пробоподготовка во многих случаях служит залогом дальнейшего успешного проведения анализа.

Наиболее простой и часто используемый элемент пробоподготовки — разбавление анализируемого объекта. Поскольку ионная хроматография — метод анализа микрокомпонентов, то содержание определяемых ионов в пробе не должно превышать некоторой величины, которая в значительной мере зависит от концентрации элюирующего раствора. Желательно, чтобы соотношение концентраций определяемого и элюирующего ионов было не больше 0,1. Превышение этой величины иногда приводит к нелинейной зависимости регистрируемого сигнала от содержания компонента в вводимой пробе. Однако не следует забывать, что это соотношение весьма условно. Нижняя граница проводимого разбавления пробы задается пределом обнаружения метода.

Можно выделить три варианта количественных соотношений между определяемыми компонентами в анализируемом объекте: первый — все компоненты в пробе находятся в макроколичестве, второй — в микроколичестве и третий — часть компонентов находится в микро-, а часть в макроколичестве.

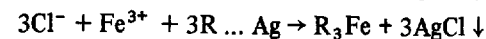
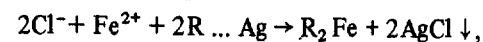
Приступая к анализу объектов с большим содержанием определяемых ионов, многие исследователи опасаются, что сильное разбавление приведет к значительным ошибкам в результатах анализа. Однако при аккуратно проведенном разбавлении погрешность определения незначительна. Так, в ходе анализа морской воды на содержание в ней катионов щелочных и щелочноземельных металлов при прямом вводе в ионохроматографическую систему 100 мкл пробы оказалось, что из-за большого содержания катионов Na, K, Mg и Ca происходит переполнение разделяющей колонки по емкости, т.е. количество вводимых катионов превышает ее полную обменную емкость. Содержание катионов в пробе снижали ее разбавлением в 200 раз. Чтобы оценить воспроизводимость ее результатов определения и их правильность, одну из проб разбавляли трижды. Результаты ионохроматографического анализа этих трех растворов сравнивали с результатом, полученным путем прямого ввода 0,5 мкл пробы. Полученные таким образом данные, свидетельствовали о хорошей их сходимости. В работе [10] разбавление как пробоподготовку использовали при анализе рассола (2–2,5% NaCl) на содержание в нем хлорид-иона. Пробу перед введением в систему разбавляли в 500 раз. Детектирование в этом и предыдущем случаях было кондуктометрическим.

Как правило, разбавление проб требуется при ионохроматографическом анализе таких объектов, как геотермальные, озерные, морские и сточные воды, растворы электролитических ванн, рассолы и др. При анализе образцов с микроколичествами определяемых ионов разбавление не требуется. В отдельных случаях, когда содержание компонентов в пробе ниже предела обнаружения метода, необходимо проводить другую процедуру пробоподготовки — концентрирование. Более подробно способы концентрирования микроэлементов из пробы будут рассмотрены ниже.

Более сложной задачей оказывается анализ объектов, содержащих часть определяемых компонентов в макро-, а часть — в микроколичестве. Если ионы, содержащиеся в пробе в макроколичестве, можно определить, проведя предварительное разбавление, то прямое определение ионов, содержащихся в микроколичестве, очень часто становится практически невозможным из-за снижения их концентраций в вводимой пробе ниже пределов их обнаружения методом ионной хроматографии с применением кондуктометрического детектирования. Попытка прямого определения микроколичеств какого-либо иона на фоне макроколичеств других компонентов, как правило, заканчивается неудачей.

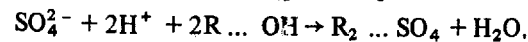
Простым и доступным способом устранить мешающее влияние одного компонента на определение другого в ионной хроматографии с нашей точки зрения можно, используя элементы пробоподготовки в сочетании с реакцией ионного обмена, осаждения и комплексобразования. Такая пробоподготовка позволяет удалить мешающие или, наоборот, локализовать нужные компоненты, не вводя при этом в пробу никаких мешающих определению ионов. Ее можно осуществлять как в статическом, так и в динамическом варианте. Приведем несколько примеров.

Для устранения мешающего влияния макроколичеств ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cl^- на определение ионов NO_3^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} перед вводом пробы в хроматограф ее пропускают через патрон, заполненный сильноокислотным катионообменником в Ag-форме [11]. При этом в патроне протекают следующие реакции ионного обмена и осаждения:



Однократная промывка патрона обеспечивает практически полное вымывание определяемых ионов и удаление мешающих.

При определении содержания катионов Mg и Ca в концентрированных растворах серной и фосфорной кислот было установлено, что их ионохроматографическому определению мешает большой избыток ионов водорода, присутствующих в пробе. Для удаления их избытка в пробу, разбавленную предварительно в 100 раз, вносили навеску сильноосновного анионообменника высокой емкости в OH^- -форме, который обменивает гидроксил-ионы на анионы сульфата или фосфата, тем самым снижая концентрацию ионов водорода в пробе:



Сорбент добавляли к пробе до тех пор, пока pH не достигало 2. Только после этого пробу вводили в хроматограф (рис. 4.22).

Для устранения матричного влияния большого количества противо-

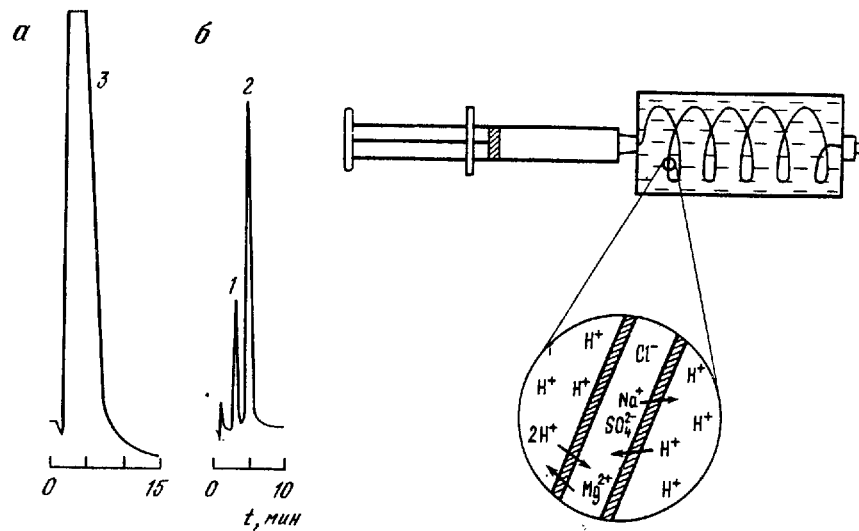


Рис. 4.22. Хроматограммы определения Mg^{2+} и Ca^{2+} в конц. H_2SO_4 , полученные для случаев без (а) и с проведением (б) предварительной пробоподготовки
1 – Mg^{2+} ; 2 – Ca^{2+} ; 3 – Mg^{2+} , Ca^{2+}

Рис. 4.23. Мембранная система для предварительного удаления катионов металлов из пробы

ионов на определение анионов разработана мембранная система, позволяющая удалять катионы металлов из состава вводимой пробы, заменяя их на ионы водорода (рис. 4.23).

Использование комплексообразующих ионообменников при пробоподготовке позволяет селективно извлекать определяемые компоненты из пробы. После извлечения эти компоненты десорбируют при помощи комплексообразователя и полученный раствор вводят в хроматограф. Иногда десорбцию локализованных определяемых ионов проводят, включая в систему ионного хроматографа вместо петли дозатора колонку, с помощью которой осуществляли извлечение. В работе [12] таким образом определили Mg^{2+} и Ca^{2+} на уровне 0,025 мкг/мл в 30% NaCl. Катионы щелочноземельных металлов извлекали хелатообразующим сорбентом с иминодиацетатными функциональными группами. Аналогичный способ извлечения микроколичеств определяемых катионов из раствора пробы широко используют при определении тяжелых металлов в морской воде. Желаемой чувствительности определения можно достичь, пропуская через колонку, заполненную хелатообразующим сорбентом, практически неограниченный объем анализируемого раствора. Для селективного извлечения катионов тяжелых и переходных металлов наиболее часто используют сорбент – Chelex-100.

Комплексообразующие реагенты широко используют для устранения мешающего влияния макрокомпонентов при ионохроматографическом определении катионов переходных и щелочноземельных металлов. На-

более известные "маскирующие" агенты, которые предварительно добавляют в пробу для селективного связывания в инертный комплекс мешающих проведению анализа катионов, нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, сульфосалициловая и др. кислоты. Комплексообразующие реагенты используют также для перевода определяемых компонентов пробы в более удобную для определения ионную форму. Примером может служить определение катионов переходных и некоторых тяжелых металлов в виде их анионных комплексов с ЭДТА. Для образования таких комплексов реагент добавляют в пробу, в случае необходимости нагревают или варьируют pH. После образования комплекса пробу вводят в хроматограф (рис. 4.24).

При переводе определяемых компонентов в нужную ионную форму используют и реакции окисления. Особенно распространен такой способ пробоподготовки при ионохроматографическом определении катионов тяжелых металлов (W, Mo, As, Te, V, Cr) в виде их оксоанионов (рис. 4.25).

Все рассмотренные варианты пробоподготовки касаются тех случаев, когда анализируемый объект – водный раствор, в котором определяемые компоненты находятся в приемлемой для ионохроматографического определения ионной форме или в молекулярной форме. Однако существует ряд объектов, в которых определяемые компоненты присутствуют в виде соединений, не растворимых в воде или не способных при растворении образовывать подходящую для кондуктометрического детектирования ионную форму. В некоторых объектах определяемые ионы частично могут быть связаны в инертные комплексы. В этих случаях необходима более сложная пробоподготовка, включающая элементы, обеспечивающие более полный перевод компонентов в нужную ионную форму. Так, при определении азота и фосфора в речной воде пробу предварительно обрабатывали 3,2%-ным раствором пероксидосульфата калия и 1 М раствором щелочи при 120 °С в течение 30 мин. Далее ее пропускали через колонки, заполненные катионообменниками AG50W-12X и хелатообразующим сорбентом Chelex-100. Колонку промывали 0,05 М раствором NaOH, и уже элюат вводили в ионный хроматограф. При такой пробоподготовке из пробы удаляются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и тяжелых металлов и достигается наиболее полный перевод азота и фосфора в анионную форму.

Значительные трудности возникают при использовании ионной хроматографии для анализа газовых смесей из-за необходимости переводить определяемые компоненты из газовой фазы в раствор. При пробоподготовке таких объектов их, как правило, пропускают через поглотительные растворы или обеспечивают длительный контакт газовой и жидкой фаз. В последнее время для этих целей все чаще используют патроны, заполненные ионообменными сорбентами. Например, в работе [13] при анализе воздуха на содержание в нем NO_2 и SO_2 пробу воздуха определенного объема с постоянной скоростью пропускали через патрон, заполненный динамически покрытым ионообменником (Sep-PaK C18, обработанный триэтанолламином и гидроксидом калия). Поглощенные сорбентом компоненты газовой смеси смывали небольшим количеством этанола, полученный раствор вводили в хроматограф.

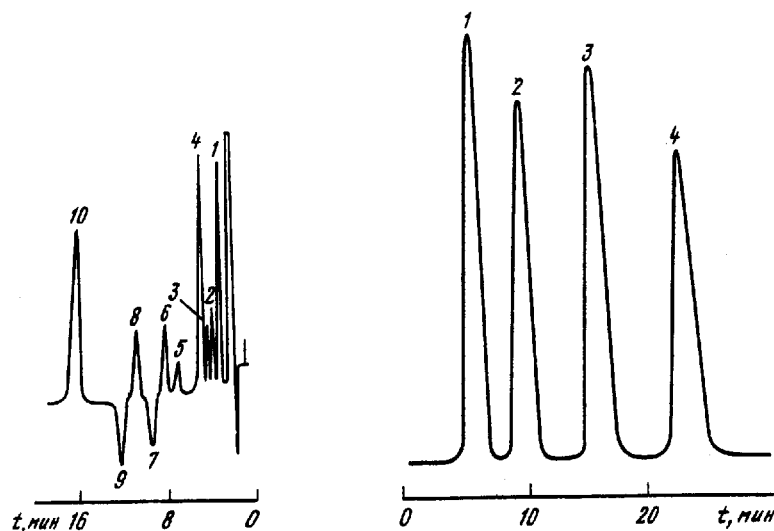


Рис. 4.24. Хроматограмма разделения некоторых катионов переходных металлов в виде их анионных комплексов с ЭДТА

1 - Cl^- ; 2 - NO_3^- ; 3 - Br^- ; 4 - NO_2^- ; 5 - $\text{Al}(\text{ЭДТА})^-$; 6 - $\text{Cd}(\text{ЭДТА})^{2-}$; 7 - $\text{Pb}(\text{ЭДТА})^{2-}$; 8 - $\text{Zn}(\text{ЭДТА})^{2-}$; 9 - $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$; 10 - SO_4^{2-}

Элюент: бифталат калия (рН 6,8). Разделяющая колонка Дианион 1. УФ Детектор (254 нм)

Рис. 4.25. Хроматограмма разделения смеси оксоанионов некоторых тяжелых металлов

1 - AsO_4^{3-} ; 2 - WO_4^{2-} ; 3 - MoO_4^{2-} ; 4 - CrO_4^{2-}

Элюент: Na_2CO_3 - NaOH

Важный элемент пробоподготовки — фильтрация пробы для удаления микрочастиц и высокомолекулярных соединений. Для фильтрации, особенно биологических объектов, целесообразно применять мембранные фильтры, способные задерживать белки и другие соединения. Такая пробоподготовка позволяет избежать загрязнения сорбента в разделяющей колонке. Аналогичный эффект дает использование в ионохроматографической системе предколонки непосредственно перед аналитической колонкой.

В заключение отметим, что главная цель пробоподготовки — наиболее полный перевод определяемых компонентов в удобную для разделения и последующего детектирования ионную форму. Необходимо учитывать весь комплекс физико-химических свойств анализируемого объекта, что определяет многообразие способов пробоподготовки.

4.3.2. Селективное поглощение ионов в процессе анализа

Мешающее влияние одних компонентов на определение других можно устранить в процессе ионохроматографического анализа. Способ заключается в проведении послеклоночных реакций, осуществляемых непосредственно перед детектированием. В результате этого увеличивает-

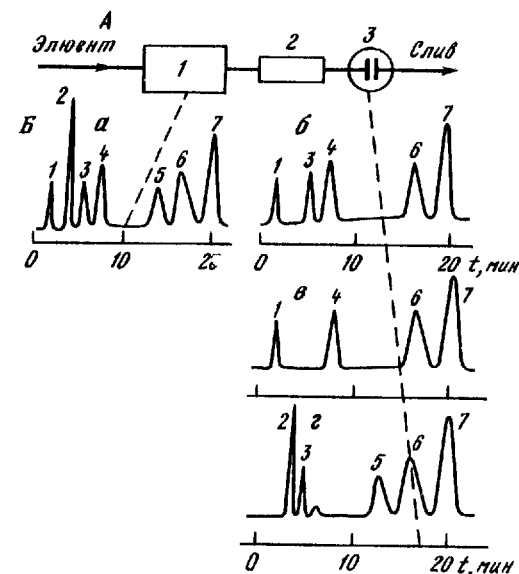


Рис. 4.26. Схема селективного поглощения ионов в процессе анализа и хроматограммы смеси анионов

А: 1 — двухколоночная схема ионной хроматографии; 2 — система поглощающих колонок; 3 — дополнительный кондуктометр

Б: Хроматограммы разделения смеси анионов: 1 — F^- ; 2 — Cl^- ; 3 — NO_3^- ; 4 — HPO_4^{2-} ; 5 — Br^- ; 6 — NO_2^- ; 7 — SO_4^{2-} ; а — кривая, полученная на первом кондуктометре; б — кривая, полученная на втором кондуктометре, с использованием АП (Ag); в — то же с использованием АП (Al)

ся разрешающая способность метода, повышается достоверность идентификации компонентов смеси, и расширяется класс анализируемых объектов.

Рассмотрим подробно простой вариант применения этого способа при анализе смесей анионов, в основе которого лежат послеклоночные реакции ионного обмена и осаждения. При проведении анализа смеси ионов по двухколоночной схеме ионной хроматографии рассматриваемый способ предлагает пропускать выходящий раствор дополнительно через систему поглощающих колонок, заполненных катионитами в форме некоторых металлов, после чего повторно измерять электропроводность. Для обработки поглощающих колонок используют соли металлов, образующих с удаляемыми из элюата анионами нерастворимые соединения (рис. 4.26).

Каждая из поглощающих колонок (анион-поглотитель, АП) представляет собой небольшую колонку из титана или нержавеющей стали диаметром 4 мм длиной 50–100 мм, содержащую 1,0–1,5 мл сульфокатионита КУ-2 (или Dowex-50) зернением 30–70 мкм. Емкость катионита (1,5–1,8 мгкв/мл) отработана по катиону M^+ , образующему с удаляемыми анионами X^- нерастворимые соли. Например, если через колонку с катионитом пропустить 30–40 мл 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получим АП (Hg^{2+}), который позволит удалить анионы Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- . Если пропустить

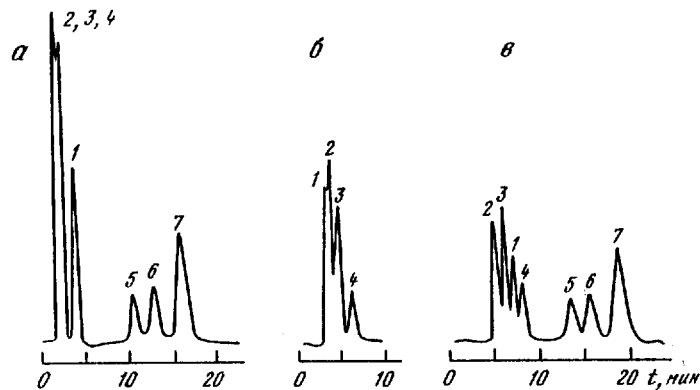
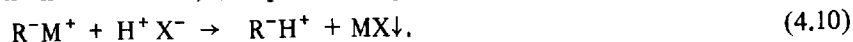


Рис. 4.27. Хроматограмма разделения смеси неорганических и органических анионов, полученные методом ионной (а), ионэкслюзионной хроматографии (б) и при сочетании этих двух вариантов (в)

1 – H_2PO_4^- ; 2 – F^- ; 3 – HCOO^- ; 4 – CH_3COO^- ; 5 – Br^- ; 6 – NO_2^- ; 7 – SO_4^{2-}

такое же количество AlCl_3 , получим АП (Al^{3+}) при этом удаляются анионы F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} . Если $\text{M}^+ = \text{Ag}^+$, то $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , PO_4^{3-} и др.

Принцип работы АП сходен с принципом работы подавительной колонки и заключается в том, что удаляемый анион X^- , как и все анионы после подавительной колонки, поступает на вход АП в виде сильной или средней кислоты H^+X^- , где происходит реакция



Образующееся нерастворимое вещество MX не определяется по электропроводности во второй ячейке. Остальные анионы образуют хорошо диссоциирующие соединения с M^+ и без изменений определяются второй ячейкой кондуктометра.

Отличительной особенностью реакции (4.10) в АП от нейтрализации элюента в подавительной колонке является ее направленность на удаление из элюата строго определенных анионов пробы, а не элюента, как в случае подавительной колонки. Следует отметить, что реакция (4.10) не приводит к засорению АП, так как за один опыт образуется всего ~ 10 мкг соли MX .

Кроме того образующиеся в АП частицы MX имеют субмикронные размеры и не задерживаются фильтром. Из тех же оценок следует, что поглощающей колонки до следующего насыщения катионита ионами M^+ хватает на 10^4 опытов.

Таким образом, применение поглощающих колонок позволяет расширить класс анализируемых методом ионной хроматографии смесей за счет возможности определять анионы типа A^- , удерживаемые разделяющей колонкой в такой же степени, как и анионы типа X^- (удаляемые АП).

Помимо степени удерживания в методике идентификации компонентов пробы появляется новый признак – способность компонента к удалению при помощи соответствующего АП. В основе метода селективно-

го поглощения мешающих определению ионов могут лежать и другие реакции преобразования элюата, например, окислительно-восстановительные, комплексообразования. Для реализации селективного поглощения ионов могут быть использованы и ионообменные мембранные системы.

Примером способа послеклоночного преобразования элюата с целью повышения селективности разделения неорганических и органических анионов может служить ионная эксклюзия [14]. Способ представляет собой комбинацию ионной и ион-эксклюзионной хроматографии. Хроматографическая система в этом случае состоит из последовательно соединенных разделяющей анионной колонки, мембранной подавительной системы и колонки, заполненной катионообменником AG-50-X4 в H^+ -форме. В качестве элюента используют раствор смеси карбоната и гидрокарбоната натрия. На ионообменной мембране происходит подавление фонового сигнала и соответственно перевод карбоната в угольную кислоту, которая далее является элюентом в ионэкслюзионном варианте. Такой способ позволяет добиться селективного разделения анионов F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , Cl^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Br^- и SO_4^{2-} (рис. 4.27).

4.3.3. Альтернативные способы детектирования в ионной хроматографии

Селективность, чувствительность определения, достоверность идентификации определяемых компонентов в ионной хроматографии можно повысить с помощью альтернативных кондуктометрическому методов детектирования. К альтернативным способам детектирования относятся фотометрический, электрохимический, атомно-абсорбционный, флуоресцентный, каталитический и др. Выбор детектора обычно обусловлен сложностью поставленной задачи анализа и доступностью прибора.

Рассмотрим некоторые из этих способов детектирования. Самый распространенный после кондуктометрического детектора в ионной хроматографии – фотометрический. Как и для кондуктометрического детектирования, существует три способа фотометрической регистрации изменения сигнала определяемых компонентов при их прохождении через ячейку – прямой, косвенный и с использованием послеклоночной спектрофотометрической реакции.

Многие ионы интенсивно поглощают излучение в интервале длин волн 190–210 нм. Если элюент не содержит мешающих органических примесей, а сами элюируемые ионы слабо поглощают в этой области спектра, можно осуществить прямое спектрофотометрическое детектирование следующих анионов: бромата, бромиды, азиды, иодата, иодида, нитрита, нитрата, сульфата и др. Эти же анионы, а также тритионат, тетратионат и пентатионат в количестве вплоть до нескольких наногрaмм можно определять в области 210–220 нм. Вместе с тем возможности УФ-детектора ограничены, поскольку, например, сульфат-ион не регистрируется в интервале длин волн 180–200 нм, а хлорид-ион – в интервале 210–220 нм. Прямое фотометрическое детектирование, как правило, используют тогда, когда необходимо селективное определение компонентов, способных в значительной степени поглощать излучение (рис. 4.28).

Наиболее доступный фотометрический детектор с рабочей длиной волны

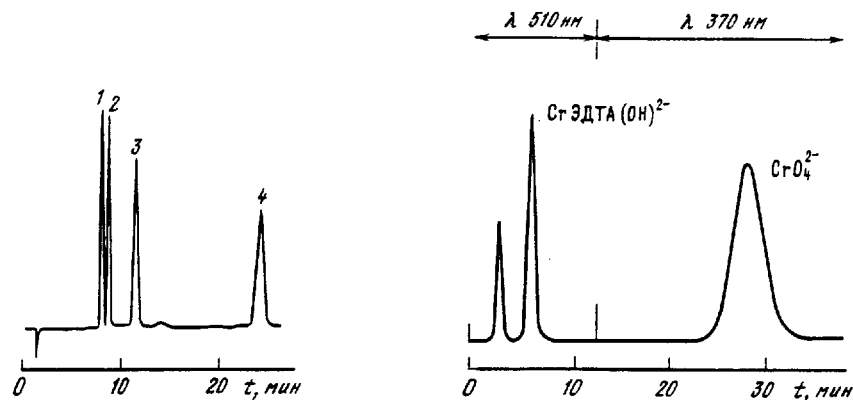


Рис. 4.28. Хроматограмма определения неорганических анионов прямым фотометрическим детектированием ($\lambda = 210$ нм)

1 — NO_2^- ; 2 — Br^- ; 3 — NO_3^- ; 4 — I^-
Элюент: фосфатный буфер

Рис. 4.29. Хроматограмма определения Cr(III) и Cr(VI) с использованием спектрофотометрического детектора

Элюент: Na_2CO_3

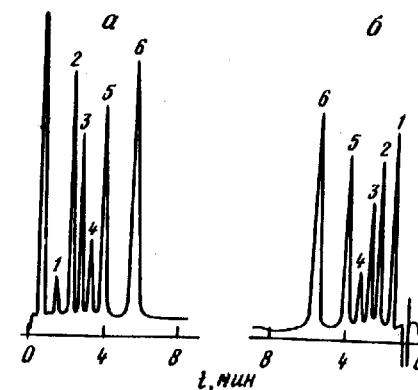
254 нм слабо реагирует на большинство неорганических ионов. В то же время излучение с этой длиной волны значительно поглощают непредельные органические соединения, особенно интенсивно — ароматические. Поэтому фотометрический детектор позволяет с высокой чувствительностью и селективностью определять некоторые органические кислоты на фоне больших и малых количеств неорганических анионов.

Для проведения прямого спектрофотометрического определения некоторых ионов перед началом ионохроматографического анализа в процессе пробоподготовки эти ионы можно перевести в соединения, способные поглощать излучение в нужном интервале длин волн. Например, чтобы устранить мешающее влияние ионов, которое они оказывают на определение Cr(III) при анализе растворов электролитических ванн, а также повысить чувствительность и экспрессность анализа при совместном определении Cr(III) и Cr(VI) используют спектрофотометрическое детектирование в видимой области длин волн. Для этого в раствор электролита, содержащий Cr(III) в виде соли, а Cr(VI) в виде CrO_4^{2-} добавляют раствор ЭДТА и нагревают. В результате реакции комплексообразования образуется комплекс $\text{CrЭДТА}(\text{OH})^{2-}$, который интенсивно поглощает излучение (рис. 4.29).

Гораздо чаще используют косвенное спектрофотометрическое детектирование, позволяющее определить практически все непоглощающие в УФ-области неорганические ионы. Этот вариант детектирования основан на разной способности поглощать УФ-излучение у элюируемых и определяемых ионов. Наиболее распространенные элюенты при ионохроматографическом определении анионов в таком варианте детектирования — растворы диоксибензойной, фталевой, перхлористой кислот и их солей. В зависимости от условий разделения длина волны детектора варьирует

Рис. 4.30. Хроматограммы определения анионов, полученные при кондуктометрическом (а) и спектрофотометрическом (б) детектировании

1 — H_2PO_4^- ; 2 — Cl^- ; 3 — NO_2^- ; 4 — Br^- ; 5 — NO_3^- ; 6 — SO_4^{2-}



в интервале 230–310 нм. Определение ионов этим методом менее избирательно, чем прямым. По чувствительности он не уступает кондуктометрическому, а в некоторых случаях даже превосходит его (рис. 4.30).

Косвенное фотометрическое детектирование успешно применяют и при определении катионов. Элюентами служат растворы солей катионов, способных поглощать излучение. Это катионы некоторых ароматических аминов, металлов. Так, для определения однозарядных катионов щелочных металлов элюентами могут быть растворы солей метил-, диметилпиридина, бензиламина, 2-фенилэтиламина, 4-бензилэтиламина, Cu(I) и др. Двухзарядные катионы щелочноземельных металлов можно разделить этими же элюентами, но в более высоких концентрациях, или элюируя определяемые катионы кислыми растворами солей 1,4-фенилендиамина, Ce^{3+} и др. Пределы обнаружения катионов с УФ-детектированием того же порядка, что и с кондуктометрическим детектированием.

При использовании УФ-детектора возможно также совместное определение анионов и катионов. Так, в работе [15] для этих целей был предложен двухканальный детектор с применением в качестве элюента $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора *o*-сульфобензоата меди(I). Ионы разделяли на последовательно соединенных анионной и катионной колонках. Регистрацию ионов вели при $\lambda = 240$ и 270 нм. Одновременно определяли Cl^- , NH_4^+ , K^+ и SO_4^{2-} .

Третий способ применения фотометрического детектирования широко используют, как правило, при ионохроматографическом анализе катионов тяжелых, переходных и редкоземельных металлов. Он весьма избирателен, так как обеспечивает проведение послеклоночной реакции с металлохромным реагентом для перевода определяемых катионов в комплексные соединения, способные поглощать излучение. Из таких реагентов наиболее распространен 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР). Фотометрическое детектирование комплексов этого реагента с большинством переходных металлов позволяет определять металлы на уровне 10^{-6} мкг/л. На рис. 4.31 представлена хроматограмма определения некоторых катионов переходных металлов в сточной воде.

В настоящее время для проведения послеклоночной реакции разработан мембранный реактор, работающий по принципу мембранной подави-

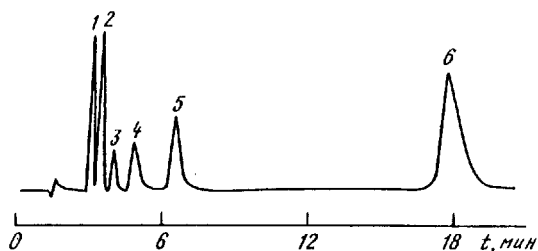


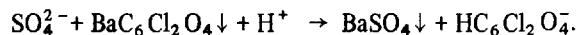
Рис. 4.31. Хроматограмма определения катионов переходных металлов в сточной воде с применением послеклоночной реакции с ПАР

1 — Mg^{2+} ; 2 — Ca^{2+} ; 3 — Co^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Cd^{2+} ; 6 — Pb^{2+}

Элюент: щавелевая кислота. Разделяющая колонка. Диасорб ИДК

тельной системы, используемой при кондуктометрическом детектировании. Мембранный реактор позволяет в значительной мере снизить фоновые шумы, вызываемые неравномерностью работы вспомогательного насоса, и тем самым повысить чувствительность метода.

При проведении фотометрического детектирования с послеклоночной реакцией можно использовать кинетические реакции осаждения, окислительно-восстановительные реакции и др. Так, определение сульфат-иона на очень низком уровне концентрации возможно с применением твердофазового послеклоночного реактора, представляющего собой колонку, заполненную сорбентом, с осажденным на нем хлоранитатом бария. Послеклоночная реакция выглядит следующим образом:



Образующийся $HC_6Cl_2O_4^-$ -ион интенсивно поглощает излучение $\lambda = 530$ нм.

К фотометрическим способам детектирования относится и регистрация ионов с помощью пламенно-фотометрического детектора. Этот детектор как правило, применяют в сочетании с хроматографией замещения, основанной на переводе определяемых ионов или их коионов в такие ионы, которые можно детектировать атомно-абсорбционным спектрометрическим детектором. Приведем пример определения анионов в варианте ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала элюента. В хроматографическую систему после подавительной системы перед атомно-абсорбционным детектором устанавливают колонку, заполненную катионообменником в Li-форме. Элюент — раствор карбоната натрия. Проходя через такую колонку, определяемый анион переводится из кислотной формы в солевую. При этом количество вытесненного лития пропорционально содержанию определяемого аниона в пробе. Для снижения фоновых шумов и повышения чувствительности этого способа рекомендуются элюенты, которые преобразуются подавительной системой в непроводящие соединения, лучше всего, в H_2O .

Осуществление атомно-абсорбционного спектрометрического (ААС) детектирования возможно как в прямом, так и в косвенном варианте. В работе [16] вариант прямого ААС детектирования применяли для одновременного определения Cr(III) и Cr(VI). Косвенный вариант — для определения Na^+ , K^+ и NH_4^+ с использованием в качестве элюирующих катионов Li^+ .

Следующим по распространенности можно назвать электрохимическое детектирование — один из наиболее избирательных и чувствительных спо-

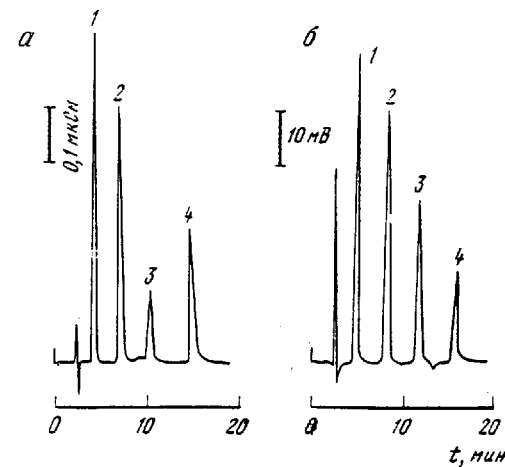


Рис. 4.32. Хроматограммы определения неорганических анионов, полученные с использованием кондуктометрического (а) и рН-детектора (б)

1 — F^- ; 2 — Cl^- ; 3 — NO_2^- ; 4 — Br^-

собов регистрации в ионной хроматографии. Разнообразие электрохимических детекторов велико. Чаще других применяют потенциометрический, амперометрический и кулонометрический. Электрохимическое детектирование, как и кондуктометрическое и фотометрическое, возможно в прямом и косвенном вариантах. В первом случае определяют электрохимически активные компоненты и их соединения в анализируемой смеси. Элюирующие ионы в данных условиях должны быть электрохимически неактивными. Прямое электрохимическое детектирование применяют для определения галогенид-ионов, цианида, сульфопроизводных, катионов некоторых металлов и их соединений, ионов органических соединений и др. При этом селективность и чувствительность метода настолько велики, что возможно, например, определение бромидов в растворе высокочистого хлорида натрия или йодида в морской воде [17].

Последние достижения в технологии ион-селективных мембранных электродов позволили использовать потенциометрический рН-детектор как альтернативный кондуктометрическому способ детектирования в ионной хроматографии анионов с подавлением фонового сигнала элюента [18]. На рис. 4.32 приведены хроматограммы смеси неорганических анионов, полученные с использованием кондуктометрического и рН-детектора. Видно, что по чувствительности потенциометрический детектор с ион-селективным электродом не уступает другим детекторам. С помощью этого детектора в косвенном варианте одноколоночной ионной хроматографии были определены катионы щелочных металлов и аммония. Следует отметить, что в случае косвенного электрохимического детектирования в качестве элюирующих используют электрохимически активные ионы. При определении щелочных и щелочноземельных металлов такими ионами могут быть электрохимически активные катионы аминокислот (глицин, лизин, гистидин).

Таблица 4.5

Способы детектирования в ионной хроматографии в зависимости от свойств определяемых ионов

Анионы	pK _a	Детектор	Катионы	Детектор
Гидрофильные		Гидрофильные		
Неорганические ионы F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ и т.д.	pK _a < 7	Кондуктометрический или амперометрический	Щелочные и щелочноземельные металлы	Кондуктометрический
Хелаты, полифосфаты, полифосфонаты	pK _a < 7	Кондуктометрический или фотометрический с послеколоночной реакцией	Амины < C ₆	Кондуктометрический для pK _b < 7 или фотометрический
Органические ионы < C ₆ формиат, цитрат, бутират	pK _a < 7	Кондуктометрический или фотометрический	Переходные и тяжелые металлы	Фотометрический с послеколоночной реакцией
Комплексы металлов	pK _a < 7	Кондуктометрический, фотометрический, амперометрический	Аминокислоты	Фотометрический или флуоресцентный с послеколоночной реакцией
Электроактивные ионы, органические ионы, меркаптаны	pK _a > 7	Амперометрический	Гидрофобные	
Ионы неорганических слабых кислот HS ⁻ , CN ⁻ , CO ₃ ²⁻	pK _a > 7	Кондуктометрический, фотометрический, амперометрический	Амины, пиримидины, пурины	Кондуктометрический для pK _b < 7, фотометрический, пульсирующий амперометрический
Карбогидраты	pK _a > 7	Пульсирующий амперометрический		
Гидрофобные				
Органические и неорганические ионы, октановые кислоты, стерические кислоты, толуенсульфоновые ПАВ, I ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻	pK _a < 7	Кондуктометрический		

Для электрохимического детектирования ионов можно применять послеколоночное преобразование элюата. Так, при косвенном амперометрическом определении катионов послеколоночную реакцию проводят с дитиокарбаминат- или ксантат-ионами. Регистрацию осуществляют по уменьшению сигнала детектора в результате образования комплексов. В этих же целях используют принцип хроматографии с замещением. Для этого в ионохроматографическую схему дополнительно после подавительной системы включают ионообменную колонку или мембранную систему, в которой происходит обмен определяемых анионов или, в случае определения катионов, обмен OH⁻-ионов на электрохимически актив-

ный анион Br⁻. Потенциометрическое детектирование осуществляют с использованием ион-селективного электрода Ag | AgBr. В анионной хроматографии ионы водорода иногда обменивают на K⁺ и далее детектируют с помощью мембранного калий-селективного электрода.

Кроме перечисленных выше, в ионной хроматографии могут быть использованы следующие способы детектирования: неэлементселективные – флуоресцентный, рефрактометрический; элементселективные – масс-спектрометрия, графитофазовая атомная абсорбция, плазменные методы, атомно-флуоресцентная спектроскопия (табл. 4.5). Применение какого-либо из этих способов детектирования позволяет идентифицировать интересующие исследователя компоненты, находящиеся в микроколичествах, и осуществить их количественное определение.

4.4. Способы деления потока с накоплением компонентов смеси

4.4.1. Концентрирование смеси на накопительной колонке (эмпирический подход)

Ранее мы уже отмечали, что при ионохроматографическом анализе объектов, содержащих следовые количества компонентов, очень часто возникают осложнения, связанные с чувствительностью самого метода. Исследователь сталкивается с ситуацией, когда в отсутствие достаточно высокочувствительных детекторов для всех компонентов смеси приходится работать с каким-либо одним, менее чувствительным, детектором, которым укомплектован ионный хроматограф. Поэтому для повышения содержания определяемых компонентов в вводимой пробе, а соответственно, и чувствительности метода, используют предварительное концентрирование. Отличительной особенностью обсуждаемого здесь способа предконцентрирования является то, что хроматографическая колонка включается непосредственно в хроматографическую схему и устанавливается вместо петли дозатора. Дополнительным оборудованием для проведения предконцентрирования служит также насос (в некоторых случаях его заменяет шприц).

На рис. 4.33 изображена схема хроматографической системы с устройством для предконцентрирования. Накопительную колонку, как правило, заполняют тем же ионообменником, что и разделяющую. Через накопительную колонку прокачивают анализируемый раствор. При этом на колонке происходит сорбция и накопление определяемых ионов. Впервые такой способ предконцентрирования следовых количеств анионов был применен Ветцелем [19].

На эффективность предконцентрирования и дальнейшего ионохроматографического определения поглощенных компонентов влияет ряд факторов, в том числе устройство хроматографической системы, критерий селективности при выборе элюента, параметры системы для ввода пробы, геометрические размеры концентрирующей колонки и свойства заполняющего ее сорбента и т.д. В работе [20] установлено, что оптимальная емкость концентрирующей колонки должна составлять примерно 40% от полной емкости аналитической колонки. В этой же работе были построены выходные кривые сорбции некоторых неорганических

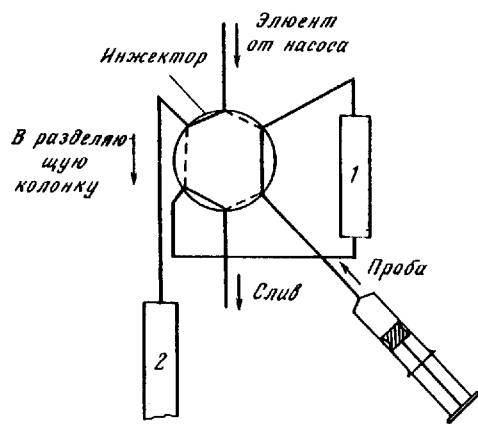


Рис. 4.33. Схема хроматографической системы с устройством для предконцентрирования

1 - накопительная; 2 - аналитическая колонки

анионов на такой колонке (рис. 4.34), из которых видно, что слабоудерживаемые анионы (Cl^- и NO_2^-) склонны к самоэлюированию в процессе "загрузки" концентрирующей колонки, а это ведет к потерям анионов при проведении количественного анализа.

Объем пробы, который необходимо пропустить через концентрирующую колонку, чтобы накопить достаточное для достоверной идентификации и определения количество определяемых микрокомпонентов, обычно находят эмпирическим путем. Поскольку ионы накапливаются в режиме динамической сорбции, для которого характерны выходные кривые, приведенные на рис. 4.34, то необходимый объем пробы должен находиться в области линейной зависимости сигнала накапливаемого определяемого компонента от пропущенного объема пробы. Практически это можно осуществить следующим образом: через накопительную колонку пропускают некоторый объем пробы и анализируют сконцентрированные компоненты. Эту процедуру повторяют, последовательно увеличивая пропускаемый объем пробы до тех пор, пока определяемые компоненты можно будет определить количественно. После этого через колонку еще раз пропускают пробу, объем которой несколько больше предыдущего, и анализируют сконцентрированные компоненты. Если величина сигнала определяемых ионов остается прямо пропорциональной объему пропущенной пробы, то проскока накапливаемых компонентов через концентрирующую колонку не происходит и, следовательно, концентрирование проведено правильно. В случае нелинейной зависимости сигнала определяемого компонента от пропущенного объема пробы следует уменьшить пропускаемый через накопительную колонку объем анализируемой пробы.

На определение слабоудерживаемых анионов существенное влияние оказывает водный пик, величина которого зависит от мертвого объема концентрирующей системы. При проведении концентрирования не следует забывать, что наряду с микрокомпонентами в анализируемом раст-

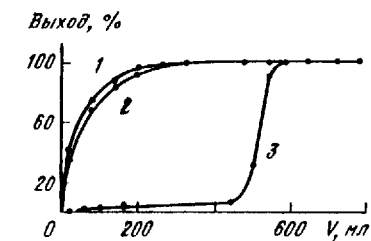


Рис. 4.34. Выходные кривые сорбции некоторых неорганических анионов

1 - Cl^- ; 2 - NO_2^- ; 3 - SO_4^{2-}

воре могут содержаться и макрокомпоненты, которые на определенном этапе могут начать вымывать из колонки накопленные определяемые ионы. Поэтому объем прокачиваемого через накопительную колонку раствора ограничен не только емкостью ионита, но и составом пробы. В то же время при накоплении сильноудерживаемых ионов на фоне небольшого количества слабоудерживаемых, например катионов щелочноземельных на фоне щелочных металлов, ограничением является только емкость концентрирующей колонки по катионам.

В качестве ионообменников, заполняющих концентрирующую колонку, могут быть использованы комплексообразующие сорбенты, способные селективно извлекать из пробы отдельные ионы, устраняя тем самым влияние их на ионохроматографическое определение других ионов, не сорбируемых этими ионообменниками.

Предварительное концентрирование в ионной хроматографии позволяет на несколько порядков снизить пределы обнаружения многих ионов и повысить достоверность результатов их количественного определения.

4.4.2. Расчет процесса концентрирования в ионной хроматографии

В ионной хроматографии для концентрирования пробы используют накопительные (концентрирующие) колонки, содержащие, как правило, хроматографический сорбент высокой эффективности, имеющий хорошую селективность по отношению к определяемым ионам.

Накопление микропримесей образца на колонке можно производить до тех пор, пока концентрация определяемого компонента в выходящем из колонки растворе не превышает погрешности метода (для краткости такую ситуацию будем называть "проскоком" этого компонента). Проскок компонента наступает в тот момент, когда его сорбционный фронт доходит до конца колонки. В связи с тем, что в концентрирующей колонке используется высокоэффективный сорбент, фронты ионов можно считать достаточно крутыми, чтобы при оценке момента проскока пренебречь их наклоном.

Накопительная колонка в ионной хроматографии наполнена ионитом, находящимся в определенной ионной форме "f". Ионы исходной формы ионита необходимо учитывать в расчете равновесия в ионообменной системе ионы пробы-ионит. Ионы исходной формы ионита могут связываться противоионами пробы (например, сорбент - анионит в OH^- -форме, проба - смесь кислот). В таких случаях к описанному ниже методу расчета необходимо добавить условия диссоциации.

С учетом сделанных предположений, рассмотрим концентрирование ионной смеси в колонке как процесс равновесной динамики сорбции.

1. Равновесие. Изотерма ионного обмена описывается уравнением Никольского:

$$a_{ie}^{1/z_i} = K_{ij} a_{je}^{1/z_j} (C_{ie}^{1/z_i} / C_{je}^{1/z_j}), \quad (4.11)$$

где a_i и C_i - молярные концентрации i -го компонента в твердой и жидкой фазах; z_{ij} - заряды ионов; K_{ij} - константа обмена i -го на j -й ион; a_0 - емкость ионита.

Важным частным случаем этого уравнения является равновесие в области насыщения сорбента — при $C_{ie} = C_{i0}$ (индексы "o" и "e" обозначают начальные и равновесные значения величин).

Вторым условием ионообменного равновесия является баланс емкости: полная обменная емкость ионита (количество функциональных групп) — величина постоянная и занята ионами исходной формы и ионами, находящимися в растворе:

$$a_0 = \sum_i z_i a_{ie} \quad (i = f, 1, 2, \dots, n). \quad (4.12)$$

Подставив (4.11), получим

$$a_0 = \sum_i z_i m_{ij} a_{je}^{z_i/z_j} \quad (j = 1, 2, \dots, n; m_{ij} = K_{ij}^{z_i} C_{ie}/C_{je}^{z_i/z_j}). \quad (4.13)$$

Последнее уравнение в неявном виде выражает равновесную концентрацию в твердой фазе j -го иона через концентрации ионов в жидкой фазе, константы обмена, заряды и емкость сорбента.

Кроме ионов, содержащихся в растворе до контакта с ионитом, в системе присутствуют ионы исходной формы ионита f . Их концентрация в твердой фазе учитывается уравнением (4.12), а в жидкой определяется условием электронейтральности раствора — сумма катионов равна сумме анионов. Для C_f имеем

$$z_f C_f = C_0 - \sum_{i=1}^n z_i C_i. \quad (4.14)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ — индекс для ионов исходного раствора; C_0 — суммарная концентрация исходного раствора, которая определяется по формуле

$$C_0 = \sum_{i=1}^n z_i C_{i0}. \quad (4.15)$$

2. Динамика. Концентрирование ионной смеси проводят, пропуская ее через колонку с ионитом-накопителем. Такой режим контакта фаз называют динамикой сорбции. Запишем начальные и граничные условия этого процесса.

$$\text{Начальное условие: } a_f(t=0) = a_0 \quad (t - \text{время}) \quad (4.16)$$

$$\text{Граничное условие: } C_i(x=0) = C_{i0} \text{ (const)} \quad (x - \text{координата слоя}) \quad (4.17)$$

При пропускании жидкой фазы через колонку с сорбентом каждый компонент смеси формирует свою зону, которая в соответствии с кинетическими и равновесными характеристиками системы движется по слою с определенной скоростью. Как уже отмечалось, в оценке момента проскока иона можно пренебречь наклоном фронта. Исключение составляют те компоненты раствора, коэффициенты распределения которых меньше единицы, передний фронт зоны такого компонента в процессе динамики сорбции становится все более размытым. Однако (и в силу этого) для концентрирования компонентов раствора такие условия не применяются.

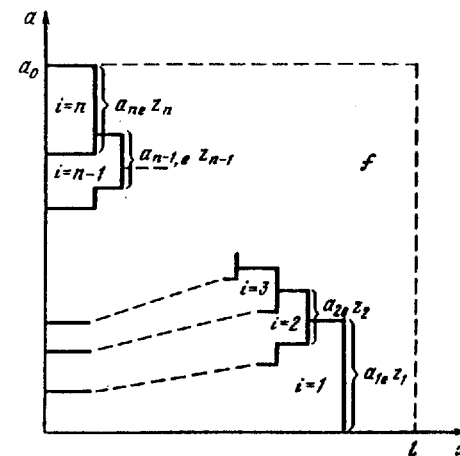


Рис. 4.35. Распределение ионов пробы в накопительной колонке в произвольный момент времени

Обозначены: $a_{ie} \equiv \Gamma_i c_{i0}$ [к выводу системы уравнений (4.19)]

Итак, мы ограничиваемся случаем динамики сорбции, характеризующимся быстрой кинетикой и имеющим асимптотический предел, названный равновесной динамикой. Согласно этому подходу, скорость движения фронта компонента определяется следующим образом:

$$\phi_i = v / (\epsilon + da_{ie}/dC_{ie}), \quad (4.18)$$

где ϕ_i — скорость фронта i -го компонента; v — линейная скорость жидкой фазы; ϵ — порозность слоя. Малым концентрациям (с которыми имеют дело при концентрировании) соответствуют участки изотерм ионного обмена, близкие к линейным. Поэтому производную da_{ie}/dC_{ie} можно с хорошей точностью заменить коэффициентом распределения $\Gamma_i = a_{ie}/C_{ie}$.

Нас интересуют предельные характеристики процесса концентрирования — моменты проскоков ионов W_{xi} , максимальные массы накопленных компонентов. Они соответствуют концентрациям в твердой и жидкой фазах, близким к равновесным значениям — a_{ie} и C_{i0} .

Если перенумеровать ионы по порядку их следования по колонке ($\Gamma_{i-1} < \Gamma_i$), то согласно уравнениям (4.12)–(4.14) получим цепочку уравнений для Γ_i (рис. 4.35):

$$\begin{aligned} \Gamma_1 C_{10} z_1 + \Gamma_1^{z_f/z_1} K_{f_1}^{z_f} (C_0 - z_1 C_{10}) &= a_0, \\ \Gamma_2 C_{20} z_2 + \Gamma_2^{z_1/z_2} K_{1_2}^{z_1} C_{10} z_1 + \Gamma_2^{z_f/z_2} K_{f_2}^{z_f} (C_0 - z_1 C_{10} - z_2 C_{20}) &= a_0, \\ \dots, \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\Gamma_i C_{i0} z_i + \sum_{j=1}^{i-1} \Gamma_i^{z_j/z_i} K_{j_i}^{z_j} C_{j0} z_j + \Gamma_i^{z_f/z_i} K_{f_i}^{z_f} (C_0 - \sum_{j=1}^{i-1} z_j C_{j0}) = a_0.$$

Решив уравнения (4.19) для всех n ионов пробы, корректируя по ходу их нумерацию (согласно вычисленным значениям Γ_i), можно вы-

числить величины допроскоковых объемов. Согласно (4.18) имеем

$$W_{xi} = (\epsilon + \Gamma_i) W_N, \quad (4.20)$$

где W_{xi} — объем пробы, пропущенный до проскока i -го иона; W_N — объем накопительной колонки.

Обозначим индексом "π" определяемые в пробе примеси. Тогда максимальный объем, который может быть пропущен при концентрировании, составит

$$W_x^0 = \min(W_{x\pi}), \quad (4.21)$$

где $W_{x\pi}$ определяют из (4.20).

Наконец, максимальная масса накопленных на колонке определяемых компонентов равна

$$q_i^0 = c_{i0} W_x^0. \quad (4.22)$$

Итак, зная количественный и качественный состав смеси ионов (концентрации, константы ионного обмена и заряды компонентов), используя приведенный подход, можно предсказать поведение ионов в процессе концентрирования, априори оценить возможности концентрирования, что весьма важно при разработке методик определения микропримесей.

4.4.3. Способ деления потока при анализе составных смесей

Этот способ называют также способом "включения колонки". В ионной хроматографии его применяют для повышения селективности разделения, устранения мешающего влияния макрокомпонентов на определение микрокомпонентов, повышения экспрессности анализа объектов, содержащих ионы с очень сильно различающимися сорбционными свойствами. Хроматографическая система при применении этого способа разделения ионов дополнительно включает в себя шестиходовой кран и разделяющую колонку, емкость которой зависит от сложности решаемой аналитической задачи. Схема расположения узлов в такой системе приведена на рис. 4.36.

Рассмотрим способ деления потока на примере одновременного определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Известно, что различие сорбционных свойств однозарядных и двухзарядных катионов на сульфокатионообменниках очень велико. Как правило, их определение осуществляется в изократическом варианте раздельно. Это занимает много времени, и, кроме того, при многократном анализе катионов щелочных металлов разделяющая колонка "отравляется" катионами щелочноземельных металлов, что ведет к снижению ее обменной емкости.

Для ускорения анализа и повышения селективности разделения однозарядных катионов в работе [21] использовали вспомогательную хроматографическую систему (рис. 4.37, а, б). Элюентом служил раствор, содержащий 0,26 мМ хлорида диаминопропионовой кислоты и 17 мМ HCl. Разделяющая колонка 1, размером 4 × 250 мм, предназначенная для разделения одновалентных катионов, была заполнена 13 мкм сорбентом, покрытым катионным латексом с 5% шивкой. Разделяющая

Рис. 4.36. Схема хроматографической системы с использованием "включения колонки"
1 — аналитическая колонка; 2 — вспомогательная аналитическая колонка

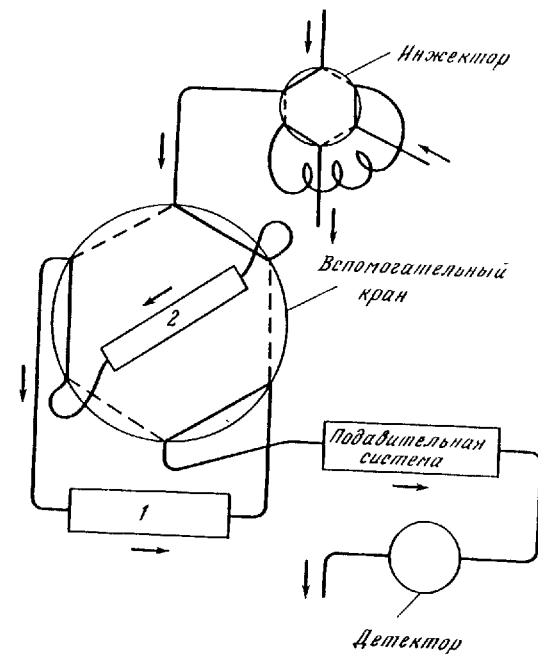
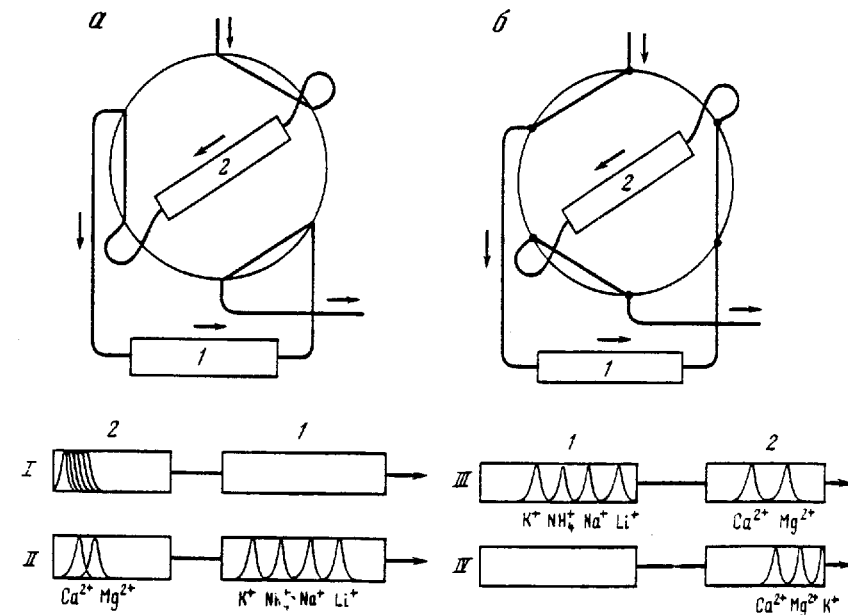


Рис. 4.37. Принцип работы хроматографической системы с использованием "включения колонки"
а — последовательность подключения колонок 2-1; б — последовательность подключения колонок 1-2



колонка 2, размером 3 X 50 мм, предназначенная для разделения двухвалентных катионов, заполнена аналогичным сорбентом, но с лагексом с 2,5% шшивкой.

Анализируемую пробу вводили в ионный хроматограф (I), при этом положение шестиходового крана было таким, как показано на рис. 4.37, а. Так как емкость колонки 2 очень мала, катионы щелочных металлов, практически не удерживаясь на ней, попадали в колонку 1, где происходило их разделение (II). В это же время на колонке 2 шло разделение сильноудерживающихся катионов щелочноземельных металлов. Через 40 с после ввода пробы автоматически происходило переключение шестиходового крана в положение, указанное на рис. 4.37, б, и колонка 2 оказывалась в хроматографической системе стоящей после колонки 1 (III). Элюент и емкость колонок подбирались так, что выход Mg^{2+} из разделяющей системы начинался только после выхода последнего катиона щелочного металла Cs^+ (IV). Хроматограмма смеси катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных металлов, полученная таким способом, приведена на рис. 4.38.

Аналогичный вариант разделения ионов может быть применен при совместном определении анионов с сильно различающимися сорбционными свойствами, например при анализе объектов, содержащих одновременно монокарбоновые, дикарбоновые и трикарбоновые кислоты.

Рассматриваемый способ включения колонки используют также для повышения селективности разделения определяемых ионов, поскольку он предусматривает удлинение разделяющей системы. В этом случае переключение крана осуществляется после того, как все определяемые ионы покинут разделяющую колонку 2. При определении небольших содержаний сильноудерживаемых ионов на фоне большого содержания слабоудерживаемого иона повысить селективность разделения ионов можно переключением шестиходового крана в момент, когда из колонки 1 выйдет большая часть зоны мешающего компонента (рис. 4.39).

Подобная хроматографическая схема может быть использована для сброса матричных и мешающих компонентов. Схема подключения дополнительной ионообменной колонки выглядит при этом несколько иначе и приведена на рис. 4.40. Работу такой колонки рассмотрим на примере решения с ее помощью нескольких задач анализа. Допустим, что в анализируемом объекте, содержащем одновременно сильно- и слабоудерживаемые компоненты, необходимо определить только сильноудерживаемые. В этом случае представленная на рисунке хроматографическая система позволяет осуществлять сброс слабоудерживаемого компонента. Ввод пробы производится, когда шестиходовой кран находится в положении, указанном на рис. 4.40, а. На разделяющей колонке 1 происходит частичное разделение сильноудерживаемых ионов и практически полное разделение между слабо- и сильноудерживаемыми. Хроматографическая система работает на слив. Предварительно эмпирическим путем находят время начала выхода первого определяемого компонента из данной разделяющей колонки. Шестиходовой кран переводят в положение, показанное на рис. 4.40, б; определяемые компоненты попадают в разделяющую колонку 2, соединенную с детектором, на которой происхо-

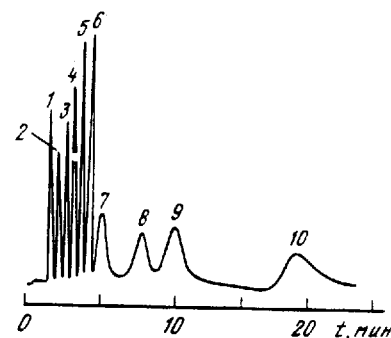


Рис. 4.38. Хроматограмма разделения смеси катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных металлов, полученная способом "включения колонки"

1 - Li^+ ; 2 - Na^+ ; 3 - NH_4^+ ; 4 - K^+ ; 5 - Rb^+ ; 6 - Cs^+ ; 7 - Mg^{2+} ; 8 - Ca^+ ; 9 - Sr^{2+} ; 10 - Ba^{2+}

Рис. 4.39. Принцип работы способа "включения колонки" при определении небольших содержаний сильноудерживаемых ионов (A, B, C) на фоне большого содержания слабоудерживаемого иона (D)

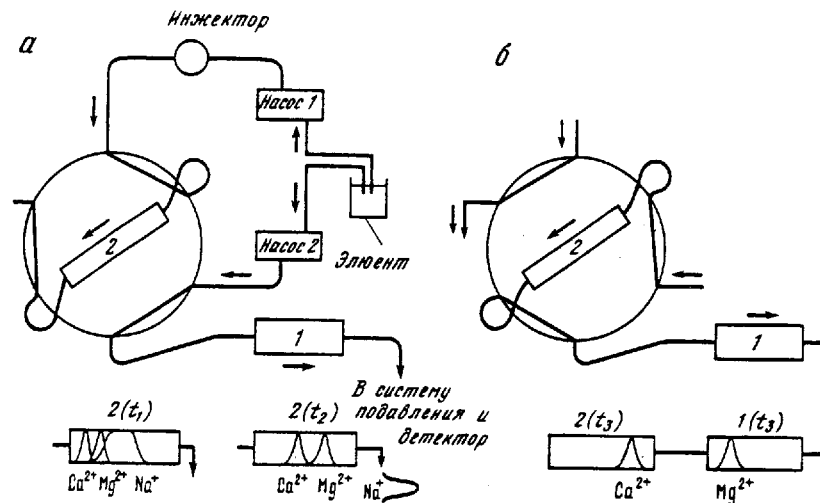


Рис. 4.40. Схема хроматографической системы для сброса матричных и мешающих компонентов

а - режим сброса; б - режим анализа

дит окончательное разделение сильноудерживаемых ионов. На хроматограмме наблюдаются только пики определяемых компонентов. Такой способ сброса матричного слабоудерживаемого компонента был применен в работе [22] при определении 40 мкг Mg^{2+} и 90 мкг Ca^{2+} в присутствии 2000 мкг Na^+ . Хроматограммы, полученные с использованием способа деления потока и без него, представлены на рис. 4.41.

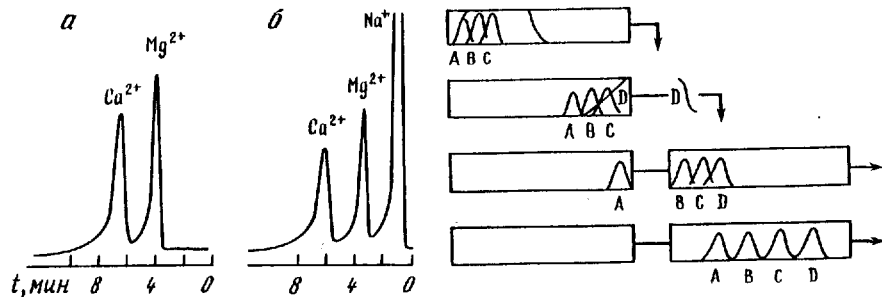


Рис. 4.41. Хроматограммы определения Mg^{2+} и Ca^{2+} в присутствии избытка Na^+ , полученные с использованием способа деления потока (а) и без него (б)

Рис. 4.42. Принцип работы способа деления потока в режиме устранения мешающего влияния избытка одного компонента (D), на определение другого, содержащегося в небольшом количестве (A, B, C). Случай "отсечения" хвоста зоны пробы

Аналогичная схема была использована для устранения мешающего влияния избытка одного компонента в пробе, на определение другого, содержащегося в небольшом количестве. При этом различают два случая — когда определяемый компонент удерживается сильнее мешающего его определению и когда слабее. В первом случае с помощью приведенной схемы "отсекается" хвост зоны пробы, содержащий определяемый компонент, который далее подается во вторую аналитическую колонку (рис. 4.42), на которой разделяются интересующие ионы. Их разделению уже не мешает избыток матричного компонента. Этот способ сброса мешающего компонента использовали для определения некоторых органических кислот в вытяжках овощных культур. Полученные при этом хроматограммы приведены на рис. 4.43.

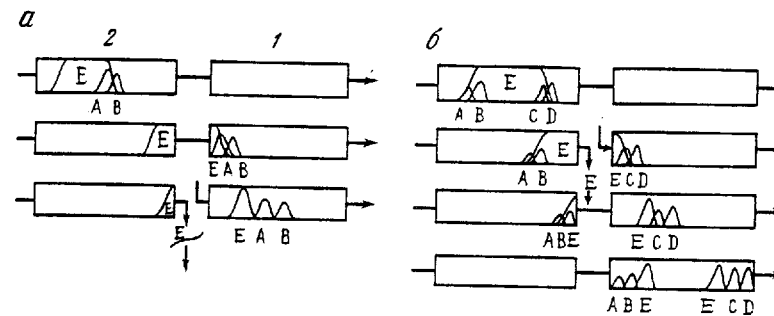
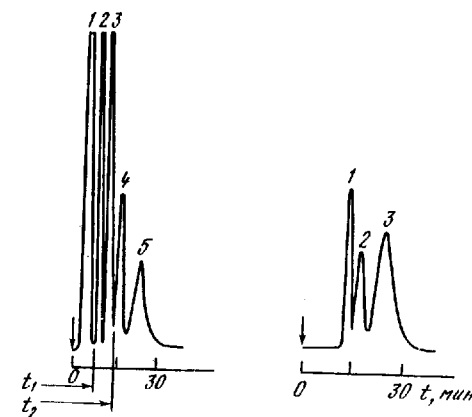
Если в случае сброса слабоудерживаемого компонента происходит наращивание разделяющей системы, то при сбросе сильноудерживаемого мешающего компонента система, наоборот, укорачивается. Схема подключения дополнительной колонки остается той же, но работа шестиходового крана при этом осуществляется в обратном порядке (рис. 4.44). В этом случае отсекается начало зоны пика мешающего макрокомпонента, в которой содержатся слабоудерживаемые определяемые ионы. Осуществляют это, как показано на рис. 4.44, б, путем включения в определенный момент времени дополнительной аналитической колонки. Такой вариант сброса мешающих компонентов эффективен при необходимости определения в объектах, содержащих ионы с сильно различающимися сорбционными свойствами, только слабоудерживаемых ионов. Так, при ионохроматографическом определении анионов многокарбонных кислот в присутствии ди- и трикарбонных кислот используют элюенты с низкой элюирующей силой, которые практически не вымывают сильноудерживаемые анионы. При проведении серии анализов сильноудерживаемые анионы накапливаются на аналитической колонке, что снижает ее емкость и ухудшает селективность разделения слабоудерживаемых определяемых анионов монокарбонных кислот. Сорбированные

Рис. 4.43. Хроматограммы водной вытяжки овощных культур до (а) и после (б) сброса мешающих компонентов

1 — кетокислоты; 2 — яблочная; 3 — оксикоричная; 4 — бензойная; 5 — серная кислоты (t_1 и t_2 — моменты сброса)

Рис. 4.44. Принцип работы схемы приведенной на рис. 4.39 в варианте "отсечения" переднего фронта пика мешающего макрокомпонента

а — до включения и б — после включения дополнительной аналитической колонки



на дополнительной колонке предлагаемым способом сильноудерживаемые компоненты после ее отключения десорбируют тем же элюентом, но более концентрированным.

Время момента включения или отключения дополнительной колонки находят эмпирически. Для этого предварительно получают хроматограмму анализируемой пробы с использованием для разделения только дополнительной аналитической колонки. Руководствуясь этой хроматограммой, и выбирают момент переключения шестиходового крана.

Представленная на рис. 4.40 схема может быть использована и для многократного сброса мешающих компонентов. Такой сброс осуществляют, чередуя процессы отключения и включения дополнительной колонки (см. рис. 4.39). При определении кислот-консервантов (яблочная, бензойная) в овощных культурах этим способом устранено мешающее влияние кето- и оксикоричной кислот, а при определении бромидов и нитратов в морской воде — мешающее влияние хлорида и сульфата.

4.4.4. Многомерная хроматография

Многомерную хроматографию применяют при решении сложных ионохроматографических задач, включающих определение микросодержаний одного или нескольких компонентов на фоне избытка других; в случаях, когда концентрирование смеси на накопительной колонке невозможно из-за избытка макрокомпонентов, а также невозможно селек-

тивное поглощение или отделение определяемых ионов от матричных; если нет доступного избирательного способа детектирования микрокомпонентов; когда невозможно применить способ деления потока из-за незначительного различия по сорбционной способности определяемых компонентов смеси.

Многомерная хроматография основана на так называемом вырезании зоны элюата, прошедшего через ячейку детектора и содержащего определяемые ионы, и на повторном вводе ее в ту же или другую хроматографическую систему, причем этот процесс можно осуществлять многократно. Хроматографическая схема, реализующая этот способ, приведена на рис. 4.45. Рассмотрим ее работу. Допустим, необходимо определить микросодержание компонента В на фоне макрокомпонентов А и С. Причем порядок выхода этих компонентов из разделяющей колонки таков, что сначала выходит компонент А, затем определяемый компонент В и компонент С. Кроме того, А и С оказывают мешающее влияние на идентификацию и количественное определение компонента В (рис. 4.46, а).

После первого ввода пробы в хроматографическую систему происходит полное или частичное разделение макрокомпонентов А и С. Сигнала компонента В не наблюдается из-за того, что он выходит вместе с компонентом С и частично с компонентом А. С помощью кондуктометрического (или любого другого) детектора постоянно регистрируют выходящие из разделяющей системы компоненты (см. рис. 4.45). С момента ввода пробы переключатель потоков 3 работает на сброс. В момент начала прохождения зоны элюата, в которой предполагается наличие компонента В, переключатель потоков 3 переводят в положение, при котором элюат поступает в дополнительную систему ввода, снабженную ионообменной колонкой. На этой колонке накапливаются определяемые компоненты, содержащиеся в пропускаемом через нее элюате. После прохождения через кондуктометрическую ячейку зоны компонента В переключатель 3 переводят в исходное положение. Во избежание потерь компонента В в трубопроводах дополнительную систему ввода с накопительной колонкой промывают деионизованной водой. В случае одноклоночного варианта ионной хроматографии вместо накопительной колонки в дополнительной системе ввода используют петлю с большим объемом. С выходом последнего компонента, а в нашем случае это компонент С повторно отобранную зону элюата вводят в эту же разделяющую хроматографическую систему. При этом детектирование компонента В осуществляется при более высокой чувствительности прибора. Определению В не мешают компоненты А и С, находящиеся в соизмеримых с ним количествах (см. рис. 4.46, б).

Повторно отобранную зону можно ввести в другую разделяющую хроматографическую систему с более оптимальными условиями разделения определяемых компонентов. Схема хроматографической системы, позволяющей реализовать такой вариант, приведена на рис. 4.47. Процесс повторного отбора пробы может быть осуществлен многократно.

Способ многомерной хроматографии для определения неорганических и органических ионов был впервые использован в работе [23] при анализе природной и питьевой воды. С его помощью было найдено содержание

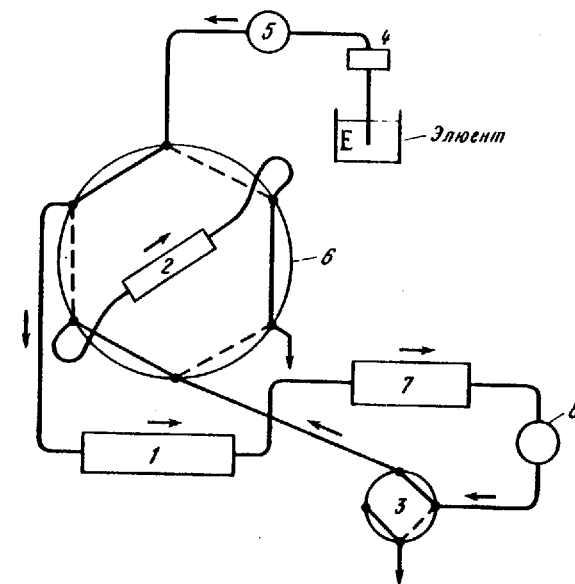


Рис. 4.45. Схема хроматографической системы для проведения многомерной хроматографии

1, 2 — аналитические колонки; 3 — вспомогательный кран; 4 — насос; 5 — инжектор 1; 6 — инжектор 2; 7 — система подавления; 8 — детектор

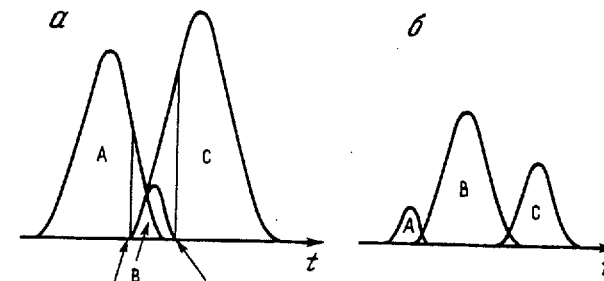


Рис. 4.46. Определение компонента В в трехкомпонентной системе в режиме (а) "одномерной" и (б) "многомерной" хроматографии

селената и арсената, присутствующих в воде в следовых количествах. На рис. 4.48 представлены хроматограммы определения селенат-иона в питьевой воде, полученные способом многомерной хроматографии. Этим же способом были определены анионы Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- и SO_4^{2-} в концентрированных неорганических кислотах [24].

Следует, однако, отметить, что способ многомерной хроматографии применительно к ионной хроматографии, имеет некоторые недостатки. Один из них — то, что при определении анионов некоторых слабых электролитов (фторид, цианид, арсенит, нитрит, анионы многокарбонновых кислот) поглощение их накопительной колонкой может быть неполным.

4.5.1. Элюенты для изократического режима ионной хроматографии

Ранее мы рассмотрели принципы выбора элюентов для ионохроматографического определения ионов по их фоновой электропроводности. Не менее важное требование, предъявляемое к элюентам — необходимость быстро и селективно разделить анализируемые компоненты смеси. Главное условие выполнения этого требования — правильный выбор элюента по его элюирующей силе.

Традиционно считается, что для разделения наиболее подходят элюенты, элюирующие ионы которых имеют несколько большую сорбционную способность, чем наиболее прочно удерживаемый компонент анализируемой смеси. По сорбционной способности ионы условно можно разделить (по константам ионного обмена этих ионов относительно одного какого-либо иона на используемом для их разделения сорбенте) на три группы: слабо-, средне- и сильноудерживаемые. Этому же принципу придерживаются и при характеристике элюентов по их элюирующей силе.

Выбор оптимального элюента обусловлен в первую очередь типом решаемой задачи (т.е. какие ионы нужно определить), поэтому они делятся по элюирующей силе на слабые, средние и сильные соответственно. Количественной характеристикой силы элюента служат константы ионного обмена ионов элюента относительно одного какого-либо иона на данном сорбенте [точнее — параметр φ (см. гл. 2)].

Уравнение, описывающее изократическое элюирование, упрощенно выглядит следующим образом:

$$\log K' = -(A/E) \log C_{эл} + B, \quad (4.23)$$

где K' — емкостный фактор; A и E — величины зарядов анализируемого и элюирующего ионов; B — постоянная величина, пропорциональная константе ионного обмена и емкости колонки; $C_{эл}$ — концентрация элюирующего иона.

В двухколоночном варианте ионной хроматографии при определении слабоудерживаемых анионов (фторид, нитрит, хлорид, сульфид, анионы монокарбоновых кислот и др.) наиболее оптимальными элюентами, обеспечивающими высокую селективность разделения, служат растворы бикарбоната, бората и гидроксида натрия. В одноколоночном варианте для этих целей используют растворы гликолята, щелочи, никотиновой, бензойной, фталевой кислот и др. В качестве примера селективного разделения слабоудерживаемых ионов элюентом низкой элюирующей силы на рис. 4.49 приведена хроматограмма разделения смеси анионов монокарбоновых кислот с использованием в качестве элюента раствора тетрабората натрия.

В катионном анализе слабые элюенты применяют при разделении моновалентных катионов, обладающих невысокими константами обмена, например катионов щелочных металлов, некоторых аминов. Такими элюентами, как правило, служат разбавленные растворы минеральных кислот, соли некоторых слабоудерживаемых катионов, например лития, моноаминов, аминокислот и др. При использовании некоторых элюентов, обладающих слабой элюирующей силой, иногда полезно включить в хроматографичес-

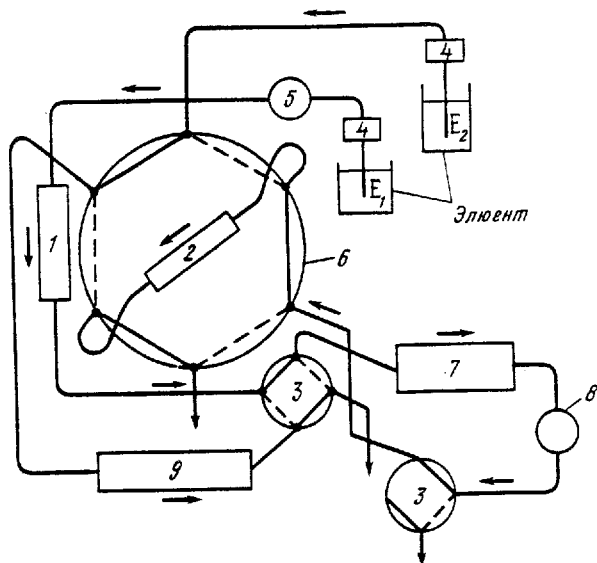


Рис. 4.47. Схема ионохроматографической системы для проведения многомерной хроматографии, включающая несколько разделяющих систем
1—8 см. рис. 4.45; 9 — аналитическая колонка

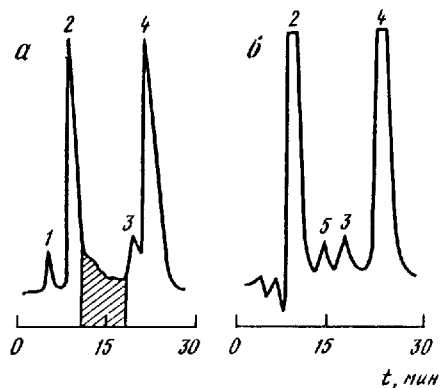


Рис. 4.48. Хроматограммы определения селенат-иона в питьевой воде, полученные способом многомерной хроматографии

а — одномерный; б — многомерный режим; 1 — F^- ; 2 — Cl^- ; 3 — $HSeO_3^-$; 4 — NO_3^- ; 5 — SO_4^{2-}

В этом случае для повторного отбора фракций целесообразно использовать петлю. Недостатком является также наличие дополнительных пиков на повторных хроматограммах, вызванных изменением сорбционных равновесий на накопительной колонке. Основное достоинство этого способа — возможность селективного отделения, разделения и высокоэффективного определения ионов, присутствующих в пробе в сильноразличающихся количественных соотношениях.

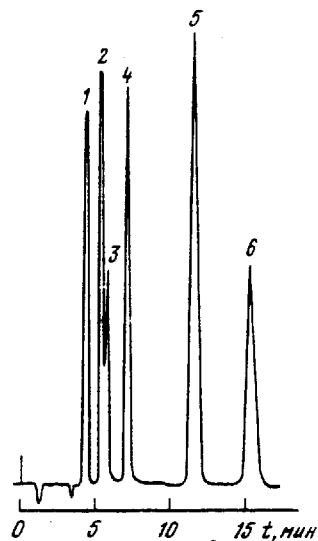


Рис. 4.49. Хроматограмма разделения смеси монокарбоновых кислот

1 — фторид; 2 — молочная; 3 — уксусная; 4 — гликолевая; 5 — муравьиная; 6 — пировиноградная кислоты.

Разделяющая колонка AS6 фирмы "Dionex".
Элюент: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

По материалам фирмы "Dionex"

кую схему предварительную колонку, которую устанавливают перед системой ввода пробы и заполняют ионообменником высокой емкости в форме элюирующего иона. Применение такой колонки позволяет избежать влияния в элюенте примесей ионов, обладающих сильными элюирующими свойствами. В качестве примера можно привести установку анионообменной колонки в OH^- -форме в случае определения анионов со щелочным элюентом, или катионо-

обменной колонки в H^+ -форме при анализе катионов с кислотным элюентом.

Для разделения анионов, обладающих средней сорбционной способностью (нитрат, сульфат, сульфит, дигидрофосфат, анионы дикарбоновых кислот и др.), целесообразно использовать элюенты со средней элюирующей силой. К таким элюентам относятся растворы, содержащие в качестве элюирующих ионы карбоната, гидрофталата, фенолята, цианофенолята и др. Некоторые из этих элюентов позволяют селективно разделять и отдельные группы слабоудерживаемых анионов. На рис. 4.50 приведен пример разделения смеси слабо- и среднеудерживаемых неорганических анионов с использованием в качестве элюента раствора смеси бикарбонат-карбонат. Следует отметить, что быстрое и селективное разделение смеси, содержащей слабо- и среднеудерживаемые анионы, достигается только в том случае, если смесь содержит не более четырех слабоудерживаемых компонентов, а их сорбционные свойства достаточно различаются.

К элюентам со средней элюирующей силой, используемым в катионном анализе, можно отнести растворы солей некоторых среднеудерживаемых катионов моноаминов, диаминов, аминокислот, металлов. Их применяют при разделении алифатических аминов и катионов некоторых двухвалентных металлов.

При определении сильноудерживаемых анионов (иодид, тиоцианат, сульфат, полифосфаты, анионы дикарбоновых и трикарбоновых кислот и др.) целесообразно использовать элюенты, обладающие высокой элюирующей силой — растворы с высокой концентрацией карбонат-ионов, тирозина, фталата, салицилата и др. На рис. 4.51 приведена хроматограмма разделения смеси сильноудерживаемых анионов органических кислот с использованием в качестве элюента раствора смеси Na_2CO_3 — NaOH . Определение сильноудерживаемых катионов, например щелочноземельных и переходных металлов, диаминов, осуществляется с применением в качестве элюентов растворов, содержащих двухзарядные катионы этилендиамина, фенилендиамина, аргинина, гистидина, диаминопропионовой кислоты, некоторых двухвалентных металлов.

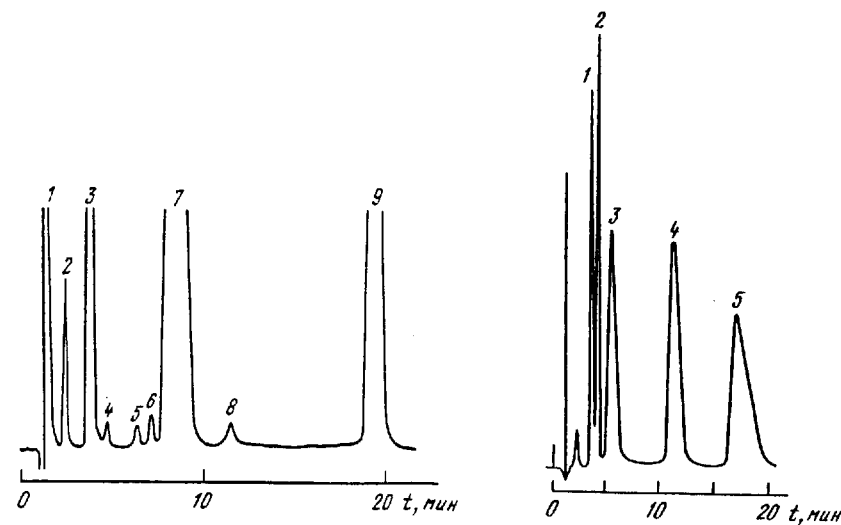


Рис. 4.50. Хроматограмма разделения смеси слабо- и среднеудерживаемых неорганических анионов

1 — F^- ; 2 — ClO_2^- ; 3 — Cl^- ; 4 — NO_2^- ; 5 — Br^- ; 6 — ClO_3^- ; 7 — NO_3^- ; 8 — HPO_4^{2-} ; 9 — SO_4^{2-}
Разделяющая колонка AS9. Элюент: Na_2CO_3 — NaHCO_3
По материалам фирмы "Dionex"

Рис. 4.51. Хроматограмма разделения сильноудерживаемых органических кислот

1 — α -глутаровая; 2 — фумаровая; 3 — щавелевая; 4 — лимонная; 5 — изолимонная
Разделяющая колонка AS4. Элюент: Na_2CO_3 — NaHCO_3
По материалам фирмы "Dionex"

Следует отметить, что деление элюентов по их элюирующей силе весьма условно, поскольку некоторые из перечисленных элюентов являются эффективными при разделении как слабо-, так и средне- и сильноудерживаемых ионов. Как видно из уравнения (4.23), элюирование, элюирующая сила элюента не только обусловлена сорбционными характеристиками элюирующих ионов, но и зависит от их концентрации. Изменяя концентрацию элюента, можно регулировать его элюирующую силу. На этом принципе основано градиентное элюирование, которое будет рассмотрено в дальнейшем. Можно подобрать такую концентрацию элюента, при которой возможно разделение малокомпонентных смесей слабо-, средне- и сильноудерживаемых ионов одновременно. Примером может служить хроматограмма смеси восьми неорганических анионов (рис. 4.52). Из хроматограммы видно, что с помощью довольно сильно элюирующих тирозинат-ионов можно селективно разделить слабоудерживаемые F^- и Cl^- -ионы, среднеудерживаемые NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} и сильноудерживаемые I^- , SCN^- , ClO_4^- . Вместе с тем высокие концентрации элюирующих ионов, обладающих незначительными сорбционными способностями, могут быть использованы для разделения средне- и сильноудерживаемых ионов.

Так как основой большинства применяющихся в ионной хроматографии элюентов служат соли ионов слабых кислот и оснований, то регулировать их элюирующую силу можно, изменяя pH их растворов. При определении

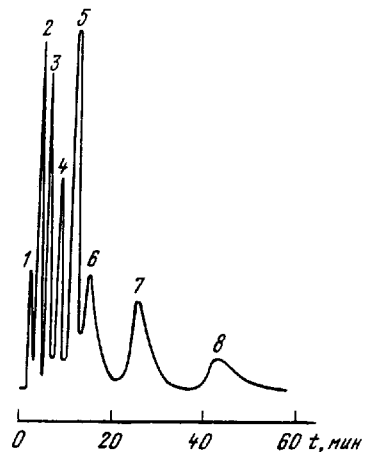


Рис. 4.52. Хроматограмма разделения смеси слабо-, средне- и сильноудерживаемых анионов
 1 — F⁻; 2 — Cl⁻; 3 — NO₃⁻; 4 — HPO₄²⁻; 5 — SO₄²⁻; 6 — I⁻; 7 — SCN⁻; 8 — ClO₄⁻
 Разделяющая колонка: 3 × 200 мм, заполненная ХИКС. Элюент: тирозинат

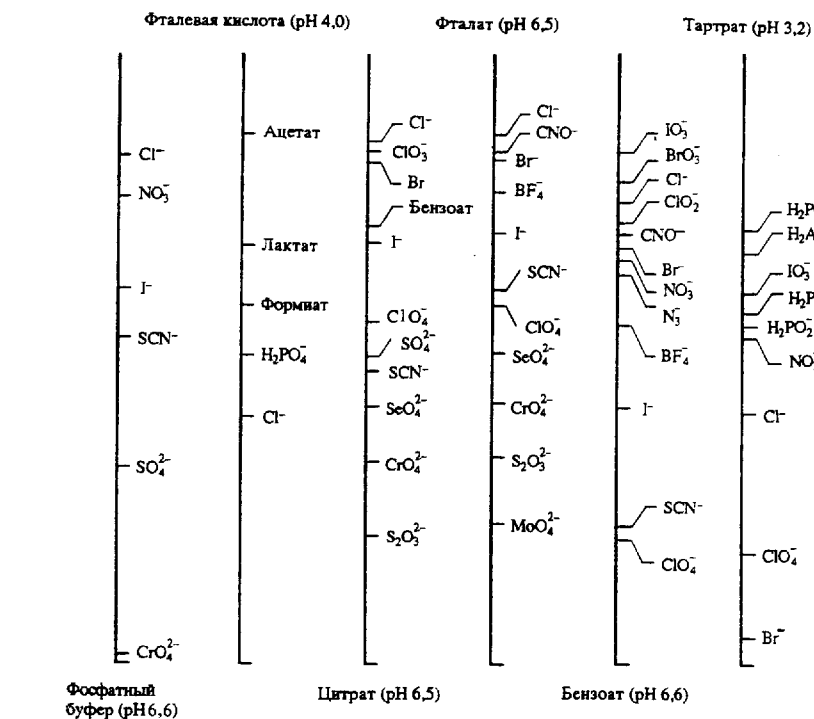


Рис. 4.53. Диаграммы сорбции анионов при использовании в качестве элюентов растворов солей органических кислот

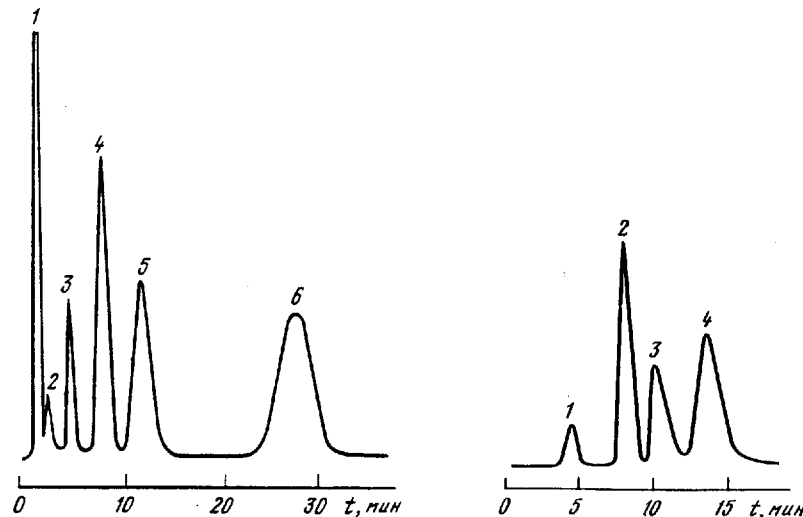


Рис. 4.54. Хроматограмма разделения анионного комплекса Cr(III) с ЭДТА, CrO₄²⁻ и некоторых неорганических анионов
 1 — Cl⁻; 2 — ЭДТА³⁻; 3 — CrЭДТА (ОН)²⁻; 4 — SO₄²⁻; 5 — PO₄³⁻; 6 — CrO₄²⁻
 Разделяющая колонка: 3 × 100 мм, заполненная ХИКС. Элюент: Na₂CO₃ — NaOH

Рис. 4.55. Хроматограмма разделения смеси органических и неорганических анионов
 1 — ацетат; 2 — формиат; 3 — фторид; 4 — фосфат
 Элюент: ПАСК (pH 3,7)

растворов карбонатов для разделения анионов. Чистый раствор бикарбоната является слабым элюентом и служит для разделения слабоудерживаемых анионов. Повышение его pH ведет к росту содержания в нем карбонат-ионов, обладающих высокой элюирующей силой. В смешанной бикарбонат-карбонатной форме элюент служит для разделения среднеудерживаемых ионов, а чисто карбонатная форма элюента, существующая при высоких значениях pH, элюирует сильноудерживаемые анионы. Изменение элюирующей силы элюента в зависимости от величины pH его раствора может лечь в основу градиентного способа ионохроматографического элюирования.

Величина pH раствора элюента, кроме того, определяет ионное состояние определяемого компонента после ввода его в хроматографическую систему, а следовательно, и его сорбционные свойства. Этот фактор широко используется в ионной хроматографии для повышения селективности разделения определяемых ионов, уменьшения времени их анализа. Например, при ионохроматографическом определении Cr(III) в виде его анионного комплекса с ЭДТА в присутствии HPO₄²⁻, SO₄²⁻ и CrO₄²⁻-ионов с использованием карбонатного элюента с pH 10,5 не удастся достигнуть селективного разделения между анионным комплексом и HPO₄²⁻-ионом. Повышение pH элюента до 11,5 приводит к элюированию гидрофосфата в виде фосфат-иона, являющегося сильноудерживаемым анионом. Порядок выхо-

анионов снижение pH элюирующего раствора ведет к снижению его элюирующей силы. На рис. 4.53 приведены диаграммы сорбции некоторых анионов при использовании в качестве элюентов растворов солей некоторых органических кислот с различными значениями pH. Видно, что солевые растворы одних и тех же кислот в зависимости от их pH могут быть как слабыми, так и сильными элюентами. Наглядным примером увеличения элюирующей силы элюента с ростом его pH может служить использование

да анионов при этом изменяется так, что повышается селективность разделения пары $\text{CrЭДТА}(\text{ОН})^{2-}-\text{PO}_4^{3-}$ (рис. 4.54). Повышение pH элюента дает и такой положительный эффект, как сокращение времени анализа этой смеси, вызванное увеличением элюирующей силы карбонатного раствора. В случае применения растворов с низким значением pH для элюирования того же фосфат-иона он ведет себя в разделяющей системе как слабоудерживаемый дигидрофосфат-ион. На рис. 4.55 приведена хроматограмма разделения смеси некоторых анионов монокарбоновых кислот и $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$. Элюент — раствор *n*-аминосалициловой кислоты (ПАСК) с pH 3,7, которая, находясь в сильно диссоциированной форме (при значениях pH > 9), оказывается довольно сильным элюентом.

Подытоживая изложенное, отметим, что при выборе элюента для изократического ионохроматографического элюирования для достижения наиболее селективного и быстрого разделения определяемых ионов следует руководствоваться рядом взаимосвязанных факторов, требующих рассмотрения свойств подвижной фазы, вводимой пробы и разделяющего сорбента как единого целого.

4.5.2. Градиентное элюирование

Из опыта обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием известен весьма эффективный способ селективного разделения многокомпонентных смесей с сильно различающимся сродством определяемых компонентов к твердой фазе — это градиентное элюирование. Хорошо известны примеры успешного применения градиентного элюирования в классическом варианте ионообменной хроматографии. Градиент при этом осуществляется по концентрации, pH и другим параметрам, характеризующим элюент. В качестве примера может служить разделение в градиентном режиме элюирования аминокислот, катионов редкоземельных металлов. Многими фирмами разработана и выпускается аппаратура для создания градиентного режима разделения. Простой перенос принципов разделения определяемых компонентов этим способом в метод ионной хроматографии оказался затруднительным. Перечислим основные препятствия, возникающие при этом.

1. Так как наиболее распространенным способом детектирования в ионной хроматографии является кондуктометрический, который не селективен и реагирует на изменение концентрации ионогенных компонентов в элюате, повышение концентрации элюирующих ионов (градиент по концентрации) вызовет повышение фонового сигнала элюата. Исключение составляют те случаи, когда с помощью подавительной системы элюирующие ионы превращаются в неионогенные соединения.

2. В процессе градиентного элюирования возможно появление дополнительных системных пиков или колебаний фонового сигнала, связанных с изменением равновесных концентраций в системе подвижная фаза—неподвижная фаза.

3. Возможно появление дополнительных пиков, вызванных наличием ионогенных примесей в смешиваемых элюентах.

На начальной стадии развития ионной хроматографии, когда круг исследуемых с помощью этого метода был довольно узок, а сами объекты по

своему составу просты, их можно было анализировать с достаточной точностью и достоверностью в изократическом режиме хроматографирования. По мере развития ионной хроматографии круг исследуемых объектов расширялся, усложнялся их качественный и количественный состав. Как было показано в предыдущих главах, объекты, представляющие собой многокомпонентные смеси ионов со слабо и сильно различающимися сорбционными свойствами, очень часто практически невозможно проанализировать с помощью изократического режима, без использования дополнительных способов повышения селективности разделения определяемых ионов. Применение же градиентного режима элюирования позволяет решить следующие задачи разделения и определения ионов:

- повысить селективность разделения определяемых ионов при анализе многокомпонентных смесей, включающих одновременно ионы как с близкими, так и с сильно различающимися сорбционными свойствами;
- сократить время анализа сложных объектов;
- устранить мешающее влияние макрокомпонентов на определение микрокомпонентов.

Поэтому несмотря на возникающие при ионохроматографическом определении ионов с использованием градиента осложнения, работы по его применению и разработке ведутся постоянно. В первых публикациях по градиентному элюированию в ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала элюента использовали его простейший вариант — ступенчатое элюирование [25]. Элюентами служили растворы карбонатов различных составов и концентраций. Градиент создавали либо путем замены элюента, подаваемого в разделяющую систему, либо путем смешения нескольких потоков элюентов различной концентрации. Элюирующую силу элюента повышали путем ступенчатого увеличения концентрации элюирующих ионов. Устройство для создания градиента, основанное на смешении нескольких потоков, включает два или три перистальтических насоса и смеситель, установленные перед основным подающим насосом высокого давления. Такое устройство использовано для одновременного ионохроматографического определения смесей анионов с сильно различающимися сорбционными свойствами, оно позволяет значительно сократить время их анализа.

В процессе элюирования наблюдали значительное ступенчатое изменение фонового сигнала, вызванное, как было отмечено выше, ростом концентрации ионогенных соединений в элюате, в данном случае — ионов H^+ и HCO_3^- , возникающих при диссоциации угольной кислоты. Устранить изменение фонового сигнала элюата в процессе градиентного элюирования с использованием растворов карбонатов как элюентов можно несколькими способами. Первый способ предусматривает дополнительно к подавительной системе мембранную систему, которая удаляет из элюата CO_2 . Использование такой системы в ионной хроматографии было отмечено в разд. 4.2. Фоновый сигнал при таком способе подавления фонового электропроводности карбонатного элюента изменяется незначительно, тем самым устраняются осложняющие градиентное элюирование факторы 1 и 2. Второй способ — использование для регистрации выходных кривых ЭВМ, позволяющей производить компенсацию изменения фонового сигнала элюента

путем вычитания фонового сигнала, полученного при проведении в градиентном режиме холостого элюирования. Этот способ дает возможность также избежать появления на регистрируемой хроматограмме дополнительных пиков неизвестных компонентов, вызванных осложняющим фактором 3.

По отношению к варианту ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности элюента идеальными для градиентного элюирования являются элюенты, при использовании которых детектирование определяемых ионов осуществляется на фоне электропроводности деионизованной воды или очень низкопроводящих соединений. Развитие мембранных систем подавления, особенно микромембранной, практически с неограниченными обменными емкостями, позволило использовать в качестве таких элюентов при определении анионов растворы гидроксидов щелочных металлов. В этом случае для создания градиентного режима элюирования весьма эффективна аппаратура, широко применяемая в ВЭЖХ. Изменение концентрации элюирующего ОН-иона возможно в интервале от 1 до 100 мМ и более. Для устранения мешающего влияния микропримесей, присутствующих в элюентах, перед системой ввода пробы обычно устанавливают ионообменную колонку, заполненную высокоосновным анионообменником в ОН-форме. Эта колонка служит для сорбции сильноудерживаемых ионов карбоната, образующихся в растворах элюентов в результате их контакта с воздухом. Для описания градиентного процесса элюирования используют уравнение, похожее по форме записи на уравнение, описывающее изократический режим:

$$\log K' = [A/(A + E)] \log R + B,$$

где R — показатель, характеризующий изменение концентрации элюента, мМ/мл:

$$R = C_{эл}/V,$$

где V — объем элюента, пропущенный после начала элюирования.

Этот способ градиентного элюирования весьма сложен, так как требует четкой работы всех узлов хроматографической системы. Воспроизводимость результатов, получаемых при проведении нескольких циклов в режиме градиентного элюирования, должна быть высокой. Селективность разделения разнозарядных ионов определяется, как было отмечено в разд. 4.1, характером изменения концентрации элюирующих ионов. Рис. 4.56 иллюстрирует эффект влияния характера градиента концентрации на элюирование некоторых анионов. Тщательный подбор условий градиентного режима элюирования с использованием расчетных методов позволил осуществить разделение 36 неорганических и органических анионов в течение 30 мин [26]. Кроме растворов гидроксидов щелочных металлов, в таких системах широко используют в качестве элюентов растворы цианофенолята, тирозината и соли N-замещенных аминокислотсульфоновых кислот.

Следует отметить, что ионные хроматографы, позволяющие проводить анализ ионов в таком режиме градиентного элюирования, весьма дороги и малодоступны. Применение сильноосновных растворов элюентов нега-

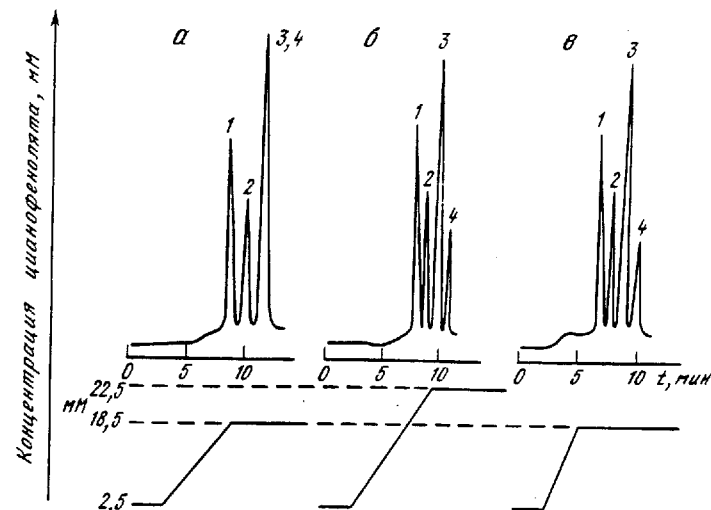


Рис. 4.56. Эффект влияния изменения градиента концентрации цианофенолята на элюирование некоторых анионов

1 — янтарная кислота; 2 — малеиновая кислота; 3 — SO_4^{2-} ; 4 — NO_3^-

тивно сказывается на сохранении ионообменных свойств разделяющих сорбентов. Поэтому постоянно продолжается разработка новых хроматографических систем, позволяющих проводить градиентное элюирование на стандартном общедоступном оборудовании с применением традиционных для ионной хроматографии элюентов.

Остановимся на одной из таких систем подробно. В работе [27] предложен простой и эффективный способ изменения элюирующей силы элюента в процессе ионохроматографического элюирования. Он позволяет решать все перечисленные выше задачи хроматографического разделения ионов. Способ основан на повышении элюирующей силы элюента посредством изменения его pH, что осуществляется с помощью ионообменных равновесий. Для создания градиентного режима элюирования с использованием карбонатного элюента при анионном анализе в традиционную ионохроматографическую схему после подающего элюент насоса перед системой ввода пробы устанавливают дополнительный четырехходовой кран с ионообменной колонкой, заполненной катионообменником большой емкости в форме катиона слабого основания.

Хроматографическая схема и принцип работы такой системы представлены на рис. 4.57. Элюент — 2 мМ NaHCO_3 — 1 мМ Na_2CO_3 (pH 10,5). Вспомогательная ионообменная колонка заполнена катионообменником Dowex-50 в NH_4^+ -форме. Вспомогательную колонку в NH_4^+ -форму переводят 0,5 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Это позволяет избежать влияния дополнительных анионных примесей в элюенте и сокращает время отмывки колонки. Вспомогательная колонка изначально включена в схему. При прохождении через нее элюента катионы сильного основания Na^+ заменяются на катионы слабого основания NH_4^+ , вследствие чего pH первоначального

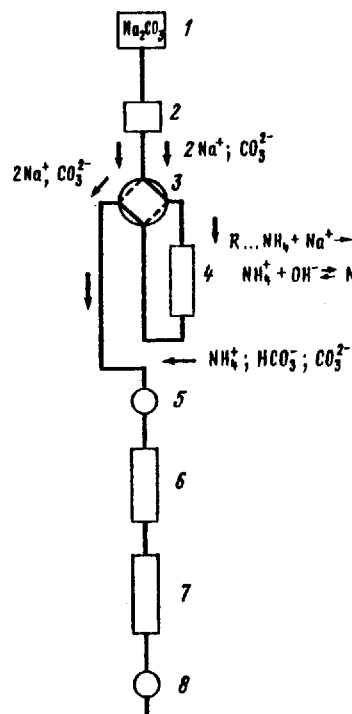


Рис. 4.57. Схема хроматографической системы для создания режима градиентного элюирования

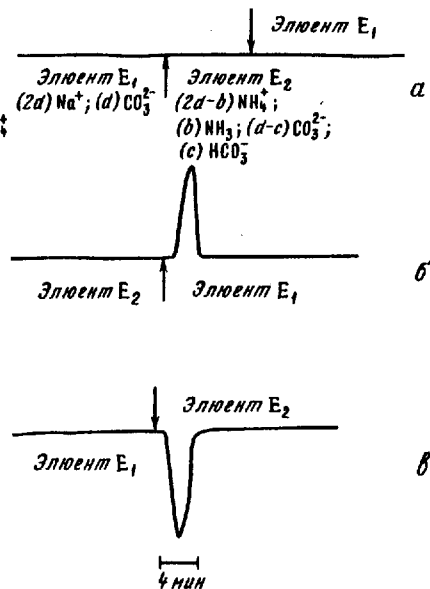
1 — емкость с элюентом; 2 — насос; 3 — вспомогательный кран; 4 — вспомогательная колонка; 5 — инжектор; 6 — разделяющая колонка; 7 — подавляющая колонка; 8 — детектор

Рис. 4.58. Изменение фонового сигнала элюента, происходящее при переключении вспомогательного крана

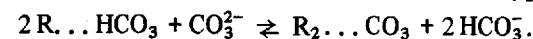
а — без разделяющей колонки; б и в — с разделяющей колонкой

раствора карбоната понижается и соответственно изменяется его анионный состав. Степень диссоциации угольной кислоты по второй ступени снижается, тем самым уменьшается концентрация сильно элюирующих CO_3^{2-} -ионов. Элюирующая сила элюента снижается, при этом степень ее понижения зависит от pH первоначального раствора элюента и pK_b основания, в форме которого находится вспомогательная колонка. Количественного изменения общего содержания карбоната при прохождении через такую дополнительную систему элюента не происходит. На выходе из подавляющей системы концентрация угольной кислоты в элюате остается постоянной и не зависит от того, включена ли вспомогательная колонка в хроматографическую систему или не включена (рис. 4.58, а).

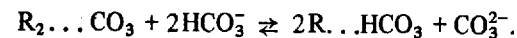
После прохождения через вспомогательную колонку образующийся элюент с более низкой элюирующей силой поступает в разделяющую колонку, заполненную анионообменником на основе метакрилатной матрицы



ХИКС-1 (или любым другим анионообменником). Сорбент соответственно переходит в смешанную $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -форму. Соотношение форм зависит от pH первоначального элюента. Если после установления в разделяющей колонке равновесия отключить от хроматографической системы колонку в NH_4^+ -форме, в нее начнет поступать изначальный раствор смеси бикарбоната и карбоната натрия, имеющий более высокое значение pH. Этот элюент обладает большей элюирующей силой, чем элюент, образующийся с помощью вспомогательной колонки. В разделяющей колонке равновесные формы перераспределяются в соответствии с уравнением



При прохождении через кондуктометрический детектор зоны элюата, элюирующие ионы которой участвовали в этом равновесном процессе, наблюдается изменение фонового сигнала, вызванное повышением в этой зоне концентрации угольной кислоты. Это изменение в случае ступенчатого элюирования фиксируется в виде дополнительного положительного системного пика (см. рис. 4.58, б). Дальнейший возврат системы в исходное состояние, т.е. включение вспомогательной колонки, приводит к обратному равновесному процессу, протекающему в разделяющей колонке при прохождении через нее элюента с низким pH:



Изменение фонового сигнала проявляется в виде отрицательного пика (см. рис. 4.56, в).

Ионохроматографический анализ смеси ионов с применением данной системы для градиентного элюирования осуществляется в следующем порядке. Вспомогательную колонку включают в хроматографическую систему. В поток элюента — раствора карбоната аммония, обладающего низкой элюирующей силой, вводят анализируемую пробу. В разделяющей колонке происходит селективное разделение слабо- и среднеудерживаемых анионов. Сильноудерживаемые анионы при использовании этого элюента имеют большие времена удерживания. После выхода из разделяющей системы слабо- и среднеудерживаемых анионов и их регистрации вспомогательную колонку отключают, и в аналитическую колонку поступает элюент с более высокой элюирующей силой. Этот элюент элюирует сильноудерживаемые анионы, обеспечивая их быстрое и селективное разделение. Как видно из рис. 4.59, применение градиентного режима элюирования позволяет более полно и достоверно определить состав анализируемой пробы.

Следует отметить, что характеристики элюента в описываемом способе создания градиента изменяются ступенчато. Поэтому его часто называют ступенчатым элюированием.

Предложенная хроматографическая схема позволяет уменьшить время полного анализа многокомпонентных смесей ионов, содержащих одно- и двухвалентные ионы, повысить селективность разделения и снизить уровень их обнаружения. На рис. 4.60 приведена полученная в градиентном режиме элюирования хроматограмма разделения смеси девяти анионов. Если сравнить эту хроматограмму с приве-

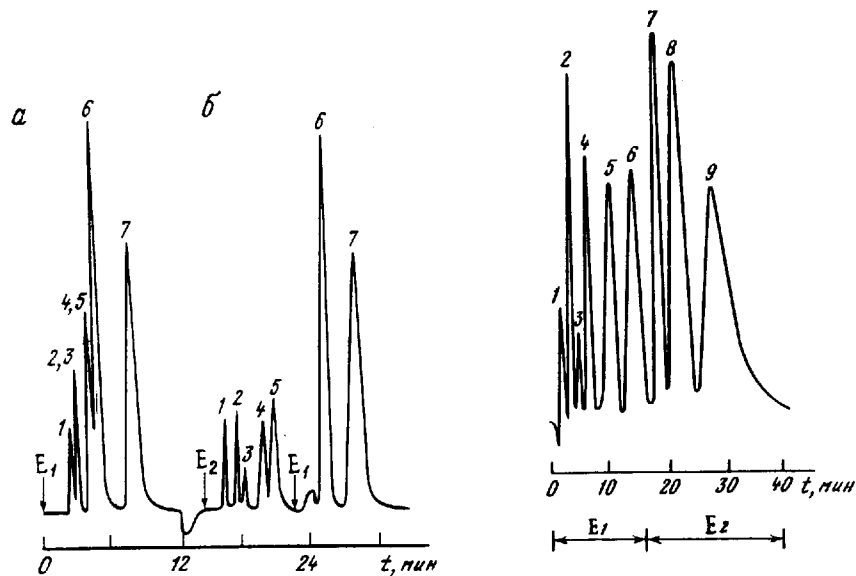


Рис. 4.59. Хроматограмма разделения смеси анионов в изократическом (а) и градиентном (б) режиме

1 - F⁻; 2 - Cl⁻; 3 - NO₂⁻; 4 - Br⁻; 5 - NO₃⁻; 6 - HPO₄²⁻; 7 - SO₄²⁻

Разделяющая колонка: 3 × 100 мм, заполненная ХИКС. Элюент: Na₂CO₃ - NaHCO₃

Рис. 4.60. Хроматограмма градиентного элюирования смеси анионов

1 - F⁻; 2 - Cl⁻; 3 - NO₂⁻; 4 - NO₃⁻; 5 - HPO₄²⁻; 6 - I⁻; 7 - SO₄²⁻; 8 - SCN⁻; 9 - ClO₄⁻

Разделяющая колонка: 3 × 120 мм, заполненная ХИКС. Элюент: E₁ - NH₄HCO₃ - (NH₄)₂CO₃, E₂ - Na₂CO₃

денной на рис. 4.52, видно, что при градиентном элюировании время анализа сокращается в полтора раза, селективность разделения анионов более высокая, длина разделяющей колонки в два раза меньше, чем при изократическом элюировании. В приведенном примере системный пик, вызванный изменением равновесных концентраций элюирующихся ионов в разделяющей колонке в момент смены элюента, накладывается на пик SO₄²⁻-иона. Но поскольку величина этого системного пика постоянна, при проведении количественных расчетов содержания сульфата путем вычитания величины системного пика, полученного для холостого анализа, из величины их суммарного пика не возникает существенной ошибки.

Описываемое устройство для градиентного элюирования можно легко автоматизировать, если для переключения вспомогательной колонки использовать автоматический кран, скомбинированный с реле времени или ЭВМ. В случае применения для регистрации элюируемых ионов интегратора или ЭВМ появление системного пика легко устранить вычитанием фонового сигнала холостого анализа. На рис. 4.61 приведены хроматограммы определения анионного состава растворов электролитов ванн хромирования, полученные с применением такой автоматической системы.

Режим градиентного элюирования изменяют путем варьирования значений pH, состава карбонатного элюента и солевой формы вспомогательной

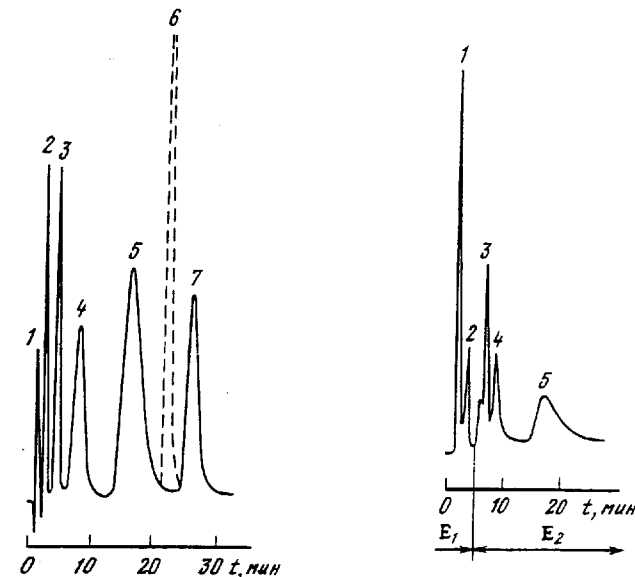


Рис. 4.61. Хроматограмма, иллюстрирующая устранение посредством компьютерного интегратора системного пика на хроматограмме (изображен прерывистой линией), возникающего при градиентном элюировании смеси неорганических анионов

1 - F⁻; 2 - Cl⁻; 3 - NO₂⁻; 4 - HPO₄²⁻; 5 - SO₄²⁻; 6 - HCO₃⁻; 7 - CrO₄²⁻

Рис. 4.62. Хроматограмма градиентного элюирования одно-, двух- и трехзарядных органических анионов

1 - гликолевая кислота; 2 - пировиноградная кислота; 3 - SO₄²⁻; 4 - фумаровая кислота; 5 - лимонная кислота

Разделяющая колонка: 3 × 50 мм, заполненная анионообменником АНИЕКС. Элюент: E₁ - лизин - H₂CO₃, E₂ - Na₂CO₃

колонки. Замена катиона слабого основания приводит к изменению градиента pH элюента, а следовательно, и его элюирующей силы. Степень изменения зависит от рK_в слабого основания, образуемого катионом, в форму которого переводится колонка. Так, вспомогательную колонку в форме катиона лизина (рK_а³ = 9,5) использовали для создания подходящего режима градиентного элюирования смеси анионов моно-, ди- и трикарбонных кислот, сильно различающихся по своим сорбционным свойствам. Полученная хроматограмма смеси этих кислот приведена на рис. 4.62. Определение этих кислот с помощью изократического элюирования без применения дополнительных способов организации хроматографического разделения, как было отмечено в предыдущей главе, невозможно. Градиентное элюирование позволяет селективно разделять и быстро определять подобные смеси ионов.

Хроматографическая система градиентного элюирования с применением вспомогательной ионообменной колонки может быть использована для устранения мешающего влияния макрокомпонента на определение микрокомпонента, особенно если эти компоненты - ионы с разной величиной заряда. На рис. 4.63 как пример такого использования градиентного элюи-

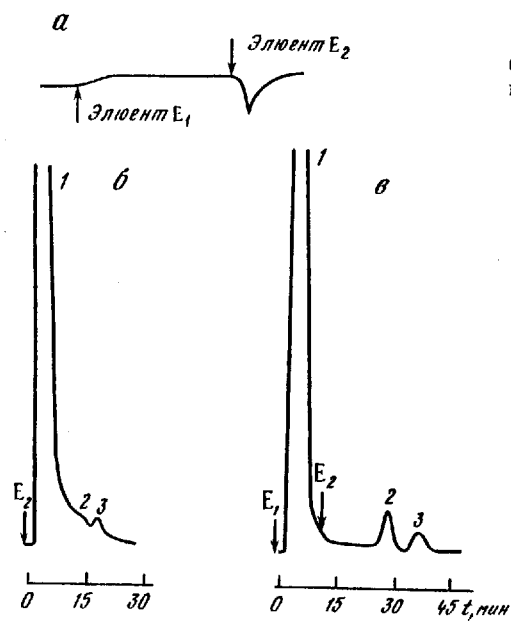


Рис. 4.63. Определение $\text{CrЭДТА}(\text{OH})^{2-}$ в присутствии избытка хлорида с применением градиентного элюирования
a – изменение фонового сигнала элюента при использовании предколонки с КБ4; *b* – изократический режим элюирования; *в* – градиентный режим элюирования
 1 – Cl^- ; 2 – $\text{CrЭДТА}(\text{OH})^{2-}$; 3 – SO_4^{2-}
 Элюент: E_1 – NH_4HCO_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, E_2 – Na_2CO_3

рования представлены хроматограммы определения анионов $\text{CrЭДТА}(\text{OH})^{2-}$ и SO_4^{2-} в присутствии большого избытка хлорид-иона. В отличие от рассмотренных выше случаев, когда изменение элюирующей силы элюента было ступенчатым, в данном примере изменение состава элюента было постепенным. Это позволило устранить резкое изменение фонового сигнала элюата, обусловленное сменой элюента. Для реализации постепенного изменения состава элюента в хроматографическую систему была включена дополнительная предколонка, частично заполненная слабокислотным катионообменником КБ-4. Поскольку емкость слабокислотного катионообменника определяется величиной pH проходящего через него раствора элюента, при смене элюента обмен катионов слабого основания на катионы сильного основания осуществляется постепенно. Наклон выходной кривой обмена, например катиона NH_4^+ на Na^+ , имеет пологий характер. Угол наклона кривой зависит от зернения сорбента, количества его в колонке, степени изменения pH элюентов. Профиль фоновой линии при смене элюента с использованием такой предколонки и принцип ее работы в процессе градиентного элюирования представлены на рис. 4.63, *a*.

Из хроматограмм, приведенных на рис. 4.63, видно, что при изократическом элюировании определение SO_4^{2-} и $\text{CrЭДТА}(\text{OH})^{2-}$ ионов на фоне избытка Cl^- ионов невозможно, тогда как предложенный режим их градиентного элюирования позволяет отделить эти более сильноудерживаемые анионы от избытка слабоудерживаемого хлорида. На хроматограмме, полученной при градиентном элюировании, отсутствует системный карбонатный пик и наблюдается лишь небольшое пологое изменение фонового сигнала в области выхода определяемых анионов.

Предлагаемая ионохроматографическая система для создания режима

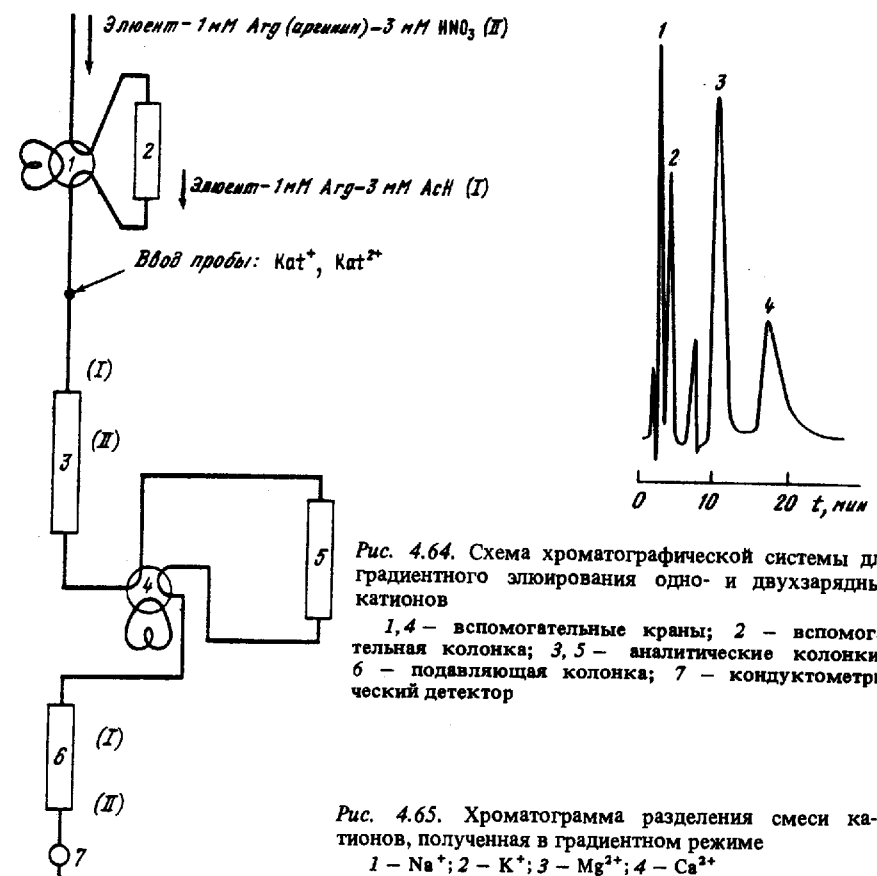


Рис. 4.64. Схема хроматографической системы для градиентного элюирования одно- и двухзарядных катионов

1, 4 – вспомогательные краны; 2 – вспомогательная колонка; 3, 5 – аналитические колонки; 6 – подавляющая колонка; 7 – кондуктометрический детектор

Рис. 4.65. Хроматограмма разделения смеси катионов, полученная в градиентном режиме
 1 – Na^+ ; 2 – K^+ ; 3 – Mg^{2+} ; 4 – Ca^{2+}

градиентного элюирования в сочетании со способом деления потока, описанным в предыдущей главе, была использована при решении задачи совместного определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов в морской воде [8]. В этом варианте в основе способа лежит зависимость элюирующей силы диаминокарбоновой кислоты от pH элюента. Хроматографическая схема системы и процессы, протекающие в ней, для случая, когда начальным элюентом служил раствор азотнокислого аргинина, представлены на рис. 4.64. Элюент поступает в колонку, заполненную анионом в ацетатной форме. В колонке происходит обмен нитрат-ионов на ацетат-ионы и повышение pH элюента. В результате резко снижается элюирующая сила, и элюент способен разделять катионы Na^+ и K^+ .

Эти катионы разделяли на двух последовательно соединенных аналитических колонках. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в силу того, что элюирующая сила раствора смеси аргинин – уксусная кислота мала, сорбируются на первой разделяющей колонке. Вторая разделяющая колонка имеет большую емкость, чем первая, и служит для улучшения эффективности разделения

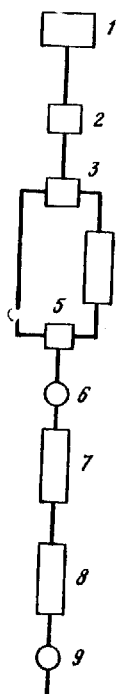
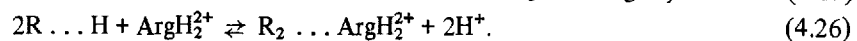
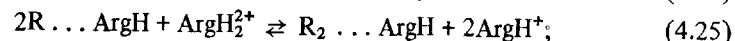
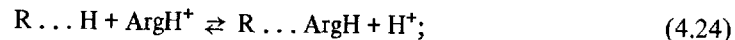


Рис. 4.66. Схема хроматографической системы для градиентного элюирования, позволяющая осуществлять непрерывный градиент pH

1 — емкость с элюентом; 2 — насос; 3 — тройник с игольчатым клапаном; 4 — вспомогательная колонка; 5 — тройник; 6 — инжектор; 7 — разделяющая колонка; 8 — подавляющая колонка; 9 — кондуктометрический детектор

Na^+ и K^+ . После выхода катионов щелочных металлов с помощью переключателей 1 и 2 последовательно отключают вторую разделяющую колонку и колонку, предназначенную для изменения pH. В первую разделяющую колонку поступает раствор смеси аргинин-азотная кислота, который обладает высокой элюирующей силой и вытесняет катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Из рис. 4.65 видно, что удастся получить хорошее разделение, при этом время анализа не превышает 25 мин. В случае использования в качестве элюента растворов аргинина на хроматограмме наблюдается дополнительный положительный пик, который расположен между пиками катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Природа этого пика объясняется так. При прохождении через разделяющую колонку раствора аргинина с высоким значением pH она находится в трех формах: H^+ , ArgH^+ и ArgH_2^{2+} , которые связаны между собой следующими уравнениями ионообменных равновесий:



Понижение значения pH сопровождается смещением установившихся равновесий. Так, равновесие (4.25) смещается вправо, а (4.26) влево, что ведет к повышению общей концентрации аргинина в растворе. Следовательно, положительный пик, выходящий сразу же после переключения колонок и катионов щелочных металлов, соответствует избытку аргинина, вытесненного из первой разделяющей колонки. После переключения системы с более кислого элюента на менее кислый наблюдается отрицательный пик, вызванный смещением равновесий (4.25) и (4.26) в обратную сторону. При использовании в качестве элюента растворов лизина этих пиков не наблюдается, так как лизин сорбируется на подавляющей колонке, и детектирование осуществляется на фоне деионизованной воды. Разработанный метод использован для анализа морской воды на содержание в ней катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Более совершенная, но и более сложная схема ионохроматографической системы, позволяющая проводить градиентное элюирование, основана на тех же принципах (рис. 4.66). Вместо четырехходового крана в приведенной схеме установлены два делителя потока, один из которых позволяет регулировать поступление элюента во вспомогательную колонку, заполненную соответствующим проводимому анализу ионообменником. Роль этой вспомогательной колонки аналогична ее роли в предыдущем способе создания градиента. Преимуществом этой хроматографической схемы является возможность регулировать процесс изменения характеристик

элюента, подобно тому как это осуществляется с помощью двух насосов и электронной системы управления ими.

В заключение следует отметить, что подобный способ создания градиента может быть использован в одноколоночном варианте ионной хроматографии. В настоящее время в основе градиентного элюирования этим вариантом анионов лежит принцип применения в качестве элюентов растворов с различной элюирующей силой, но одинаковой фоновой электропроводностью. Такой режим разделения анионов реализуют с помощью стандартной хроматографической аппаратуры для градиентного элюирования, применяемой в ВЭЖХ.

4.6. Циркуляционная ионная хроматография

4.6.1. Принципы метода

Универсальным средством повышения разрешающей способности любого вида хроматографии является увеличение эффективности процесса хроматографического разделения. Этого можно добиться несколькими способами: улучшив кинетические свойства разделяющих сорбентов; удлинив колонку; используя процесс циркуляционной хроматографии. Улучшение кинетических свойств сорбентов имеет предел, дальше которого оно становится "нерентабельным", т.е. улучшение кинетических свойств становится не адекватным затраченным усилиям для модернизации сорбента. То же относится и к возможности повышения эффективности разделения путем удлинения колонки — пропорционально увеличению длины колонки растет не только эффективность, но и давление на колонке, и снижается чувствительность определения.

Циркуляционная хроматография имеет большие возможности для многократного повышения эффективности хроматографического разделения. Аналог простого удлинения хроматографической колонки — простейшая, одновитковая, схема циркуляционной хроматографии, позволяющая избежать роста давления с увеличением эффективности разделения. Более сложной, но с гораздо большими возможностями, является двухвитковая схема циркуляционной хроматографии (рис. 4.67). Существенное преимущество двухвитковой схемы — использование второго витка как вспомогательного по отношению к первому для проведения необходимых операций по подготовке элюата для повторного ввода в линию первого витка схемы. Такими операциями могут быть отбор части потока по методу импульсной хроматографии, "вырезание" участка хроматограммы методом многомерной хроматографии, где не только улучшаются условия отделения микро- от макрокомпонентов, но и практически не изменяется чувствительность их определения.

В случае не разделившихся в хроматографическом опыте зон компонентов хроматограмма обычно несет большую информацию, чем положение и высота общего максимума выходной кривой. Эта информация наглядно проявляется на дифференциальной хроматограмме — кривой зависимости скорости изменения концентрации элюата от времени. Существуют различные программы уничтожения дублирующего дифференциального пика (производная гауссовой функции имеет два экстремума), в которых информация о скрытом пике сохраняется. Подобная обработка эксперимен-

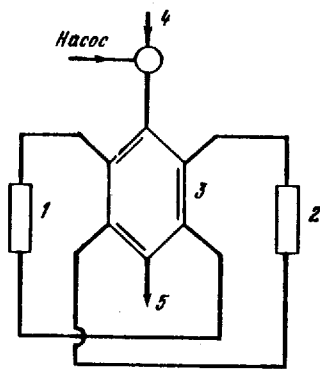


Рис. 4.67. Двухвитковая схема циркуляционной хроматографии

1, 2 – разделяющие колонки; 3 – шестиходовой кран; 4 – кран-дозатор; 5 – линия детектора

тального материала усиливает результаты хроматографического разделения.

Рассмотрим вариант двухвитковой схемы циркуляционной хроматографии, где обработку элюата и подготовку его для повторного ввода на разделение в колонку первого витка проводят в соответствии с дифференциальной хроматограммой по следующему правилу: если значение ординаты диф-

ференциальной кривой превышает некоторое минимальное значение, то с элюатом в этот момент времени производят операцию по концентрированию компонента смеси и отгонке элюента (или его нейтрализации); если же выбранное минимальное значение сигнала не превышено, то поток поступает во вспомогательную колонку без изменений. Например, в частном случае жидкостной хроматографии – ионной хроматографии – возможно использование одного из двух приемов обработки элюата.

Первый (пригодный и для других видов жидкостной хроматографии) состоит в использовании проточной ячейки с нагревательным элементом, управляемым с помощью дифференцирующего устройства; при этом применяют элюент, способный при повышенной температуре возгоняться с водой (компоненты смеси должны быть нелетучи). В качестве элюента можно использовать и вещества, выпадающие в осадок при незначительном превышении рабочей концентрации элюента [28].

Второй способ обработки элюата и подготовки раствора для ввода на повторное разделение основан на использовании метода ионной хроматографии с подавительной колонкой: во вспомогательную колонку второго витка циркуляционной схемы вводят либо поток после подавителя при превышении дифференциальным сигналом порогового значения, либо чистый элюент при значениях дифференциального сигнала ниже порогового. Отметим, что слабопроводящий раствор после подавителя не способствует разграничению зон компонентов во вспомогательной колонке (рис. 4.68).

Таким образом, на вспомогательную колонку поступает раствор, преобразованный в соответствии с дифференциальной кривой хроматографического разделения (для определенности будем иметь в виду обработку элюата по второму способу, хотя оба способа в принципе равнозначны), причем участки раствора, содержащие пики концентраций, не содержат элюента, а участки, соответствующие нулевой линии на дифференциальной кривой, содержат элюент в рабочей концентрации. В результате во второй разделяющей колонке, выполняющей в данный момент роль накопительной, образуются узкие (в сотни раз уже, чем на хроматограмме) зоны компонентов, разделенные заполненными элюентом промежутками практически такими же, что и на выходе из разделяющей колонки первого витка циркуляционной схемы. После этого схема начинает работать в режиме следующего цикла разделения.

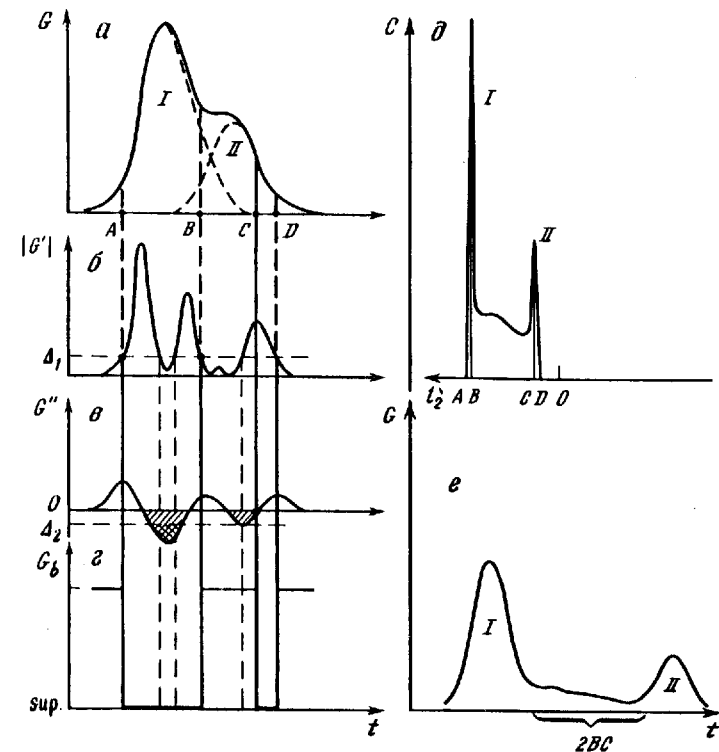


Рис. 4.68. Использование физического дифференцирования концентрации элюата по времени в циркуляционной хроматографии

a – хроматограмма двух неразделенных компонентов (I и II); *G* – уровень сигнала; *t* – время; *b* – зависимость от времени модуля производной сигнала *G* по времени; Δ_1 – величина, разграничивающая два состояния исполнительного устройства; *c* – зависимость от времени второй производной сигнала по времени (заштрихованы области, где запрещено переключение состояний исполнительного устройства; в общем случае для таких областей $G'' \ll \Delta_2$; в частном случае, рассмотренном здесь $\Delta_2 = 0$); *z* – график управления концентрацией элюирующего агента в элюате, подаваемом на вторую разделяющую колонку для накопления; *eI* – сигнал, соответствующий исходной концентрации в элюенте; *sup* – сигнал сильно разбавленного раствора; *d* – расположение зон компонентов во второй колонке после накопления элюата; 0 – начало колонки; l_2 – координата в слое (положительное направление справа–налево). Точки *A*, *B*, *C* и *D* соответствуют одноименным точкам на рис. *a*; *e* – хроматограмма накопленных компонентов (I и II) на второй колонке

4.6.2. Работа схемы циркуляционной ионной хроматографии

Вариант схемы циркуляционной ионной хроматографии представлен на рис. 4.69. Элюент подается насосом высокого давления через дозатор 1, где исходная смесь смывается потоком элюента, на четырехходовой кран 2, который может находиться в двух положениях: 2.1 – осуществляет соединения, обозначенные сплошными линиями и 2.2 – осуществляет соединения, обозначенные пунктиром. Подобным образом обозначим и положения кранов 5 и 8 (кран 8 – шестиходовой). Краны 2, 5 и 8 в различных положениях приводят к восьми различным режимам работы схемы.

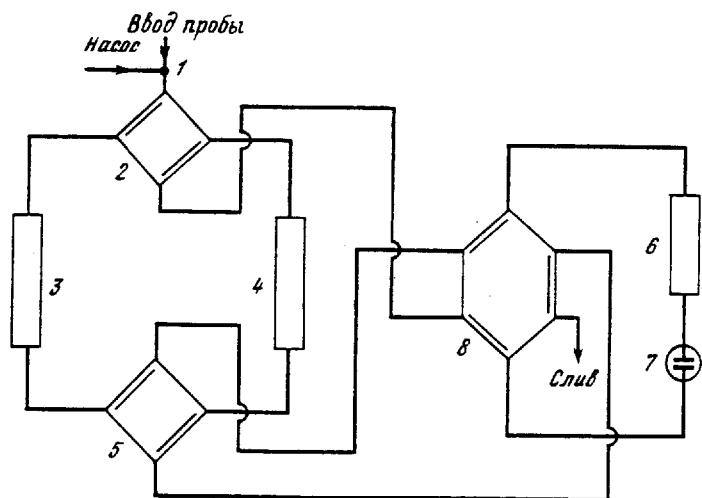


Рис. 4.69. Вариант схемы циркуляционной ионной хроматографии
1 – дозатор; 2, 5 – четырехходовые краны; 3, 4 – разделяющие колонки; 6 – подавитель; 7 – ячейка кондуктометра; 8 – шестиходовой кран

Режим 2.1–5.1–8.1: поток последовательно проходит через колонку 3, детектирующую систему (6 – подавитель, 7 – кондуктометрическая ячейка) и вторую разделяющую колонку 4 на слив.

Режим 2.1–5.1–8.2: поток последовательно проходит через колонки 3, 4, через детектирующую систему 6, 7 на слив.

Режим 2.1–5.2–8.1: поток проходит через колонку 3 на слив.

Режим 2.1–5.2–8.2: поток проходит через колонку 3 и детектирующую систему 6, 7 на слив.

Режим 2.2–5.1–8.1 аналогичен режиму 2.1–5.2–8.1 при замене 3 ↔ 4.

Режим 2.2–5.1–8.2 аналогичен режиму 2.1–5.2–8.2 при замене 3 ↔ 4.

Режим 2.2–5.2–8.1 аналогичен режиму 2.1–5.1–8.1 при замене 3 ↔ 4.

Режим 2.2–5.2–8.2 аналогичен режиму 2.1–5.1–8.2 при замене 3 ↔ 4.

Отметим, что направление прохождения потока через колонки всегда одинаково.

При помощи указанных режимов могут быть выполнены следующие операции.

№ 1 – разделение компонентов и накопление их на вспомогательной колонке: режим 2.1–5.1–8.1 (или симметричный ему 2.2–5.2–8.1);

№ 2 – заполнение промежутков между собой разделенными пиками ($0,5 < R < 1$) элюентом: режим 2.2–5.1–8.1 (или 2.1–5.2–8.1);

№ 3 – сброс ненужных компонентов: режим 2.1–5.2–8.2 (или 2.2–5.1–8.2);

№ 4 – смыв накопленной частично разделенной смеси на следующий цикл разделения: режим 2.2–5.2–8.2 (или 2.1–5.1–8.2).

Приведем примеры способа хроматографического разделения смеси ионов. Цель данного способа – многократное повышение хроматографи-

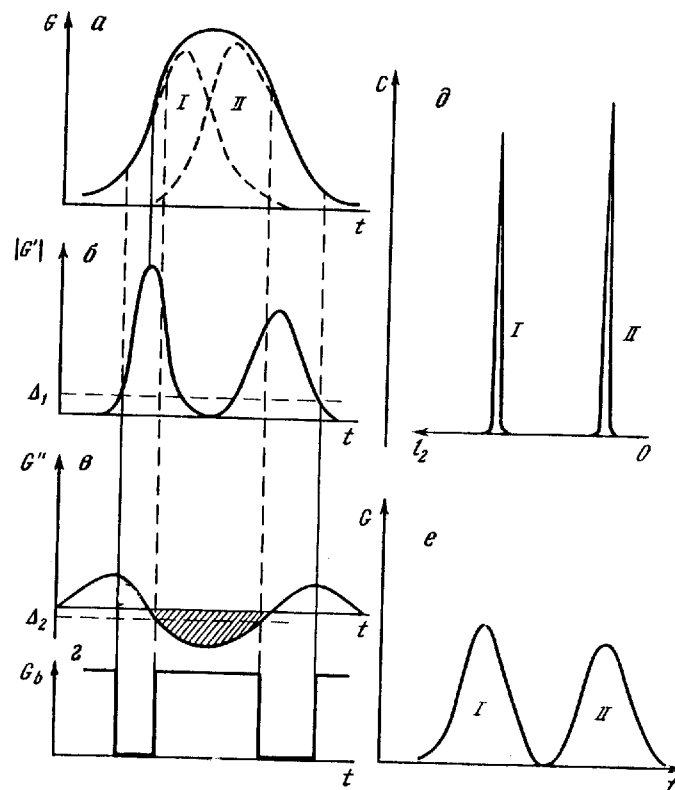


Рис. 4.70. Разделение смеси трудноразделяемых компонентов с использованием циркуляционной хроматографии (см. подпись к рис. 4.68)

ческого разделения компонентов трудноразделяемых смесей ионов. Это может быть достигнуто при использовании предложенной выше (см. рис. 4.68) схемы циркуляционной ионной хроматографии путем выполнения операций № 1–№ 4 в определенных сочетаниях. Выбор последовательности операций зависит от характера решаемой задачи по разделению смесей.

Задача 1. Требуется разделить пару компонентов, для которой коэффициент селективности слабо отличается от единицы, причем критерий разделения не превышает 0,5.

Последовательность операций может быть следующая: над раствором, соответствующим участкам хроматограммы, не содержащей пиков рассматриваемых компонентов, производят операцию № 3; для участков раствора, где концентрации рассматриваемых компонентов сильно отличаются, что соответствует внешним наклонным участкам суммарного пика, используют операцию № 1; в области, где концентрации рассматриваемых компонентов различаются слабо, можно использовать операцию № 4. Результат такой обработки схематично представлен на рис. 4.70 и заключается в образовании двух зон, обогащенных разными компонентами (при этом определенная часть их количества теряется), разделенных зоной чистого

элюента, объем которой близок к разности объемов удерживания компонентов. В этой задаче циркуляцию необходимо вести до достижения критерием разделения значений $> 0,5$, поскольку, хотя такой процесс позволяет увеличивать критерий разделения пропорционально количеству циклов, это сопровождается экспоненциальным снижением концентраций разделяемых компонентов.

Задача 2. Требуется разделить пару компонентов, для которой критерий разделения в интервале от 0,5 до 1,0.

Последовательность операций несколько иная, чем в задаче 1: операцию № 3 проводят в том же случае — отсутствия интересующих пиков; во избежание потери разделяемых компонентов, для всего объема элюата, содержащего эти компоненты, используют операцию № 1; выполнение операции № 1 прерывается в точке минимума разделяющей зоны компонентов (см. рис. 4.67); здесь можно провести операцию № 2, вводя чистый элюент объемом, равным разности объемов удерживания компонентов. При проведении второго цикла разделения управление ведется аналогичным образом. За два цикла разделения при такой обработке элюата происходит обогащение зон компонентов не менее, чем в 64 раза при потере примерно 25% каждого компонента.

Задача 3. Требуется рассмотреть некоторые компоненты исходной смеси отдельно от остальных компонентов.

"Вырезание" участка хроматограммы, содержащего пики искоемых компонентов, и изолированное определение без потери их содержания можно произвести, последовательно проводя операции: № 3 (1), № 1 (1), № 1 (2) и № 3 (2) (цифры в скобках обозначают 1-й или 2-й режим проведения указанной операции).

ЛИТЕРАТУРА

1. Small H., Stevens T., Bauman W.C. // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. P. 1801.
2. Nordmeyer F.R., Hansen L.O., Eatough D.J. et al. // *Ibid.* 1980. Vol. 52. P. 852.
3. Lamb J.D., Hansen L.D., Patch A.A., Nordmeyer F.R. // *Ibid.* 1981. Vol. 53. P. 749.
4. Pat. US 475189 (1987).
5. Rhushika S., Sun Z.L., Hatono H. // *J. Chromatogr.* 1982. Vol. 253. P. 87.
6. Strong D.I., Dasgupta P.K. // *Anal. Chem.* 1989. Vol. 61. P. 939.
7. Ivey J.P. // *J. Chromatogr.* 1983. Vol. 281. P. 314.
8. Волощук И.Н., Шнигуин О.А., Золотов Ю.А. // III Японо-Советский симп. по аналит. химии. Нагоя, 1986. С. 13.
9. Potts M.E., Stillian J.R. // *J. Chrom. Sci.* 1989. Vol. 26. P. 315.
10. Sawicki E., Mulik J.D., Wittgenstein E. *Ion Chromatographic Analysis of Environ. Pollutions.* Ann Arbor (Mich.): Ann Arbor Sci, 1979.
11. Tusset V., Hancart J. // *Steel. Res.* 1989. Vol. 60, N 6. P. 241.
12. Henry L.E. // *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* N.J. Atlantic City, 1986. s.a. 989.
13. Nishikawa Y., Taguchi K. // *J. Chromatogr.* 1987. Vol. 396. P. 251.
14. Pimminger M., Puxbaum H., Kossina I., Weber M. // *Z. Anal. Chem.* 1985. Vol. 320. P. 490.
15. Brunt K. // *Anal. Chem.* 1985. Vol. 57. P. 1338.
16. Miller T.E., Ishandarani Z. // *Ibid.* P. 1591.
17. Beer H., Coetzee P.P. // *S. Afr. J. Chem.* 1988. Vol. 41, N 4. P. 152.
18. Trojanowicz M., Meyerhoff M.E. // *Anal. chim. acta.* 1959. Vol. 222. P. 95.

19. Wetzel R.A., Anderson C.L., Schleicher H., Crook A.D. // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51. P. 1532.
20. Vackson P.E., Haddad P.R. // *J. Chromatogr.* 1987. Vol. 389. P. 65.
21. Rocklin R.D., Rey M.A., Stillian J.R., Campbell D.L. // *J. Chrom. Sci.* 1989. Vol. 27. P. 474.
22. Jenke D. // *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59. P. 624.
23. Hoover T.S., Yager A.D. // *Ibid.* 1984. Vol. 56. P. 221.
24. Murayama M., Suzuki M., Takitani S. // *J. Chromatogr.* 1989. Vol. 466. P. 355.
25. Tarter J.A. // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56. P. 1264.
26. Rocklin R.O., Pohl C.A., Schibler J.A. // *J. Chromatogr.* 1987. Vol. 411. P. 107.
27. Волощук И.Н., Шнигуин О.А. // I Всесоюз. конф. по ионной хроматографии. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1989. С. 21.
28. А.с. 1564530 СССР. Жидкостный хроматограф / А.М. Долгоносков. Опубл. Б.и. № 13. 1990.

ПРИНЦИПЫ СИСТЕМАТИЗАЦИИ И АВТОМАТИЗАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ИОНОВ

5.1. Принципы построения систематического хода анализа методом ионной хроматографии

Ионная хроматография широко применяется как метод анализа смесей ионов. Частные методики, создаваемые для анализа различных растворов обычно требуют существенного пересмотра при переходе от одной задачи к другой. При этом поиск новых условий определения во многом носит случайный характер, слабо используется накопленный в этой области анализа опыт и, как следствие, не полностью реализуются возможности метода ионной хроматографии. Между тем, на пути к автоматизации анализа смесей ионов необходимо наиболее полно формализовать процесс создания методики, используя знания в области организации и теории процесса хроматографического разделения смесей ионов, сведения о сорбентах. Такая методика должна представлять собой логически обусловленную рациональную систему действий исследователя или управляющей ЭВМ, что иначе можно назвать систематическим ходом хроматографического анализа смесей ионов.

5.1.1. Классификация смесей ионов в ионохроматографическом анализе

Наиболее важные вопросы, возникающие при использовании того или иного метода аналитической химии, можно сформулировать так: 1) Насколько результаты эксперимента адекватны информации об анализируемом объекте? 2) Какие свойства образца мешают анализу его состава?

Информация, получаемая в результате хроматографического опыта, имеет две составляющие: искомую информацию о составе неизвестной смеси и сопутствующую — информацию о разделяющей системе. Например, по виду хроматограммы всегда можно оценить эффективность и селективность разделяющей системы, по времени удерживания — емкость разделяющего сорбента. Следовательно сведения о составе неизвестной смеси могут быть получены исключением из результатов эксперимента соответствующей информации о хроматографической системе.

Та часть информации о приборе, которая является сопутствующей в результатах анализа, заведомо может быть сколь угодно полной. Действительно, объективные данные об аналитической системе могут быть получены независимо от опытов, где рассматриваются неизвестные смеси. Так, при проведении опытов по хроматографическому разделению известных по составу (модельных) смесей единственно новой информацией в результате эксперимента будут сведения о разделяющей системе. Меняя состав и концентрацию модельных смесей в принципе мож-

но получить любую необходимую для анализа неизвестных смесей информацию о приборе. Указанная процедура является определенным тестированием аналитической системы, когда находят ее отклики на известные возмущения в виде модельных смесей. Прибор в таком случае описывается моделью "черного ящика". Получающиеся при тестировании прибора корреляции позволяют классифицировать смеси в соответствии со свойствами аналитической системы.

Рассмотрим детальнее указанный процесс тестирования прибора. Исследователь поочередно проводит хроматографические эксперименты с группой модельных смесей, различных как по качественному, так и по количественному составу. При этом он руководствуется следующим правилом: если путем выбора разделяющей колонки и элюента ему удастся получить на хроматограмме количество пиков, соответствующее количеству введенных компонентов, а положение и интенсивность каждого пика коррелирует с характером и количеством соответствующего компонента, и при этом степень разделения соседних компонентов (см. разд. 2.2) не ниже заданной величины (например, 0,8), то такие смеси он относит к группе А; если же, меняя колонки и элюенты, при разделении модельной смеси ему не удастся добиться указанных характеристик, то такую смесь он относит к группе Б. Назовем смеси группы А базовыми смесями, а смеси группы Б — сложными смесями.

Здесь мы переходим к рассмотрению второго вопроса (о свойствах образца, мешающих корректному анализу). Такие особенности хроматограммы, как случай наложения или неэффективного проявления пиков, а также случай непредсказуемого (сложного) поведения веществ и причины, их порождающие, позволяют сформулировать основные критерии классификации смесей. В ионной хроматографии такими критериями могут служить: отношение и порядок концентраций компонентов смеси, величины констант ионного обмена и констант диссоциации компонентов. В общем случае сюда могут входить также константы комплексообразования и других реакций между компонентами смеси, элюентом и сорбентом.

Назовем характеристическими двухкомпонентные смеси, имеющие экстремальное значение одного из указанных критериев. В табл. 5.1 перечислены основные типы характеристических смесей.

1. *Микропримесная смесь.* Применяемый метод анализа в своем базовом варианте имеет пределы обнаружения различных веществ. Микропримесная характеристическая смесь содержит один из компонентов с концентрацией ниже предела обнаружения.

2. *Микрокомпонентная смесь* характеризуется отношением концентраций мешающего и искомого компонентов, превышающим предел базовой системы по селективности анализа.

3. *Трудноразделяемая характеристическая смесь* содержит два равнозарядных иона, имеющих настолько близкие константы обмена, что эффективности базовой системы не достаточно для разделения смеси.

4. *Составная характеристическая смесь* "составлена" из ионов, имеющих настолько различающиеся константы обмена, что становится невозможным их одновременное определение.

5. *Недетектируемая смесь.* Базовый вариант ионной хроматографии для

Характеристические смеси в ионной хроматографии

Характеристическая смесь и условное обозначение	Критерий	Значение критерия	Вид хроматограммы (рис. 5.1)
Микропримесная, π	Концентрация	< ПО	I
Микрокомпонентная, μ	Отношение концентраций	> ПС	I
Трудноразделяемая, δ	Отношение констант обмена ($i + 1/i$)	< $1 + s$ $s \sim 0,1$	I, II
Составная, σ	То же	10–30	I
Недетектируемая, λ	1-я константа диссоциации	$pK > 7$	I
Полиморфная, ζ	n -я ($n > 1$) константа диссоциации	$pK > 2$ $pK < 12$	III

Примечание. ПО – предел обнаружения; ПС – предел по селективности.

детектирования использует универсальное свойство ионов – электропроводность, которая измеряется в условиях нейтральной среды. Не все вещества, имеющие ионные формы, ионизированы в этих условиях. Недетектируемая характеристическая смесь содержит в качестве одного из компонентов такое вещество.

6. Полиморфная характеристическая смесь содержит в качестве одного из компонентов полиморфное вещество (см. разд. 2.4). Величины pK второй или высших ступеней диссоциации полиморфных веществ попадают в диапазон pH элюентов, необходимых для разделения смеси.

Смеси, не имеющие критериев с экстремальным значением, являются базовыми (группа А, см. выше). Анализ растворов, являющихся базовыми смесями, может отличаться схемами хроматографических систем, применяемыми сорбентами, элюентами, то есть базовыми способами ионной хроматографии (о базовых способах см. ниже). Накопленный опыт в области ионной хроматографии свидетельствует о том, что класс базовых смесей чрезвычайно широк. Существует естественная классификация базовых смесей как растворов, которые анализируют при использовании базовой системы в условиях, задаваемых соответствующей методикой. Об этом свидетельствуют многочисленные каталоги, посвященные анализу ионных смесей.

По удерживанию и по эффективности пиков класс базовых смесей можно разбить на шесть групп, которые перечислены в табл. 5.2 с указанием соответствующих обозначений. Группы базовых смесей можно охарактеризовать более детально, связав их с такими характеристиками базовых способов, как вид детектирования и класс применяемых элюентов.

Реальные растворы могут представлять собой сложные смеси (группа Б, см. выше), то есть различные сочетания характеристических и базовых смесей.

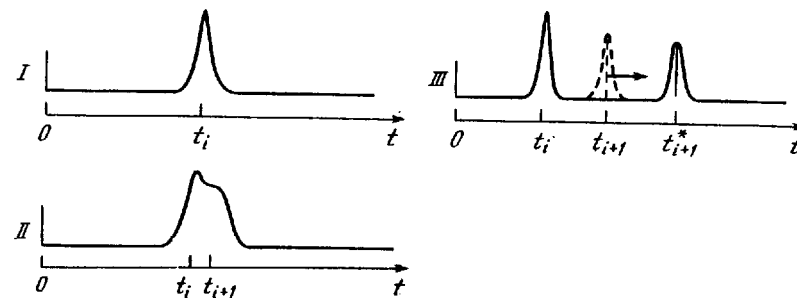


Рис. 5.1. Виды хроматограмм характеристических смесей с компонентами i и $i + 1$, последний из которых – характеристический (см. табл. 5.1)

Пользуясь обозначениями базовых и характеристических смесей, любую сложную смесь можно записать в виде соответствующего шифра. Причем более или менее подробную запись шифра сложной смеси можно сделать еще до проведения анализа. Пусть в анализируемом образце раствора требуется определить состав по среднеудерживаемым анионам, в числе которых могут быть микрокомпоненты, близкие по селективности, и неизвестные по заряду компоненты. Составим шифр такого образца. Базовая смесь: $B22$ (см. табл. 5.2). Характеристические смеси μ , δ и ζ (см. табл. 5.1). Итак, предварительный шифр образца: $B22 \mu \delta \zeta$. По мере получения экспериментальной информации шифр сложной смеси может быть уточнен.

Исходя из представления о хроматографической системе как о "черном ящике", отметим, что для определения различных характеристических смесей требуется использовать разные "черные ящики". Ограничен-

Таблица 5.2

Базовые смеси ионов в ионной хроматографии

Смесь	Характеристика	Эффективность колонки, тыс. т.т.	Емкость колонки, мкэкв (порядок)
Базовая 11 (B11)	Простая смесь слабоудерживаемых ионов	Не более 1,5	100
Базовая 12 (B12)	Простая смесь среднеудерживаемых ионов	>	10
Базовая 13 (B13)	Простая смесь сильноудерживаемых ионов	>	1
Базовая 21 (B21)	Смесь слабоудерживаемых ионов	Более 1,5	100
Базовая 22 (B22)	Смесь среднеудерживаемых ионов	>	10
Базовая 23 (B23)	Смесь сильноудерживаемых ионов	>	1

ность рассмотрения прибора в виде "черного ящика" отчетливо проявляется на границе его рабочего диапазона, где разным по сути возмущениям системы соответствует один и тот же отклик, что означает потерю информации о составе смеси. В рамках такого описания становится невозможным поиск пути решения соответствующей аналитической задачи.

Та же ситуация, но рассмотренная "изнутри", с точки зрения подхода, базирующегося на знании структуры аналитической системы и протекающих в ней процессов, может быть предсказана в ряду других решений рассматриваемой аналитической задачи. Такие решения соответствуют разным наборам значений "внутренних" параметров прибора.

Для анализа же базовых смесей в принципе достаточно использование модели "черного ящика", однако проведение интерполяций и экстраполяций для решения конкретных аналитических задач более обосновано с позиций знания теории процесса.

5.1.2. Линейная теория хроматографического разделения ионов

В гл. 2 разработан теоретический подход, позволяющий связать параметры хроматограммы с фундаментальными характеристиками ионов, сорбентов и элюента. Показано, что с помощью разработанной теории возможен априорный расчет хроматографической системы под задачу анализа базовой смеси среднеудерживаемых компонентов и выбор рациональных условий разделения смеси. Принципы оптимизации хроматографического анализа смесей ионов рассмотрены в разд. 2.4, где дана графическая интерпретация разработанной теории, позволяющая проводить оптимизацию наглядно и эффективно. В любом из указанных случаев разработанный математический аппарат направлен на расчет параметров базы метода ионной хроматографии: сорбентов, колонок и элюента для базового способа ионной хроматографии — двухколоночного варианта и, следовательно, на анализ базовых смесей. Таким образом, теория позволяет для каждой базовой смеси ионов подобрать сорбенты с соответствующими параметрами (емкость, параметры структуры зерен), а также найти подходящий состав и концентрации компонентов элюентов. В случае анализа базовых смесей сильноудерживаемых ионов возникают нелинейные эффекты, которые не могут быть описаны линейной теорией, но тем не менее, удовлетворительно объясняемые с позиций модели "нелинейной динамики" (разд. 2.3).

Здесь также существует соответствие базовых смесей и внутренних параметров аналитической системы. В случае анализа базовых смесей слабоудерживаемых ионов в подавительной колонке могут возникать ионэксклюзионные эффекты, которые в рамках базового способа можно сделать несущественными, используя, например, короткие подавители. Поэтому анализ таких смесей может быть описан в рамках линейной теории.

На базе теоретического подхода, изложенного в гл. 2, его графической интерпретации, разработан способ анализа характеристических смесей — метод обращения селективности R (разд. 4.1), который использует прогнозируемые расчетом интервалы значений концентрационного параметра элюента, соответствующие полному разделению смеси разнозарядных

ионов, причем порядок элюирования ионов различен для разных интервалов. В случае смесей разнозарядных ионов метод позволяет повышать селективность определения в анализе микрокомпонентных смесей и проводить анализ полиморфных смесей, чисто эмпирическое исследование которых малоэффективно.

5.1.3. Базовые способы ионной хроматографии

Определим базовые способы как совокупность операций с хроматографической системой, при которых макросостояние системы остается неизменным. Макросостояние хроматографической системы задается структурой системы (т.е. набором ее элементов и схемой их соединения) и макрокомпонентным ионным распределением в разделяющей колонке (т.е. ионообменным равновесием компонентов элюента на разделяющем сорбенте). Последнее свойство не означает, что в базовых способах не допускаются никакие изменения во времени состава подвижной фазы. Обратимые микроскопические флуктуации состава элюента в строго заданные моменты времени допустимы. Примером может служить введение в поток элюента анализируемой пробы.

Каждой ветви хроматографии соответствует своя определенная группа базовых способов. Поэтому к базовым способам ионной хроматографии нельзя относить базовые способы, относящиеся к другим видам хроматографии (например, адсорбционной ВЭЖХ), или сочетания базовых способов различных видов хроматографии (назовем их гибридными способами).

Традиционно базовыми способами ионной хроматографии являются одно- и двух колоночный варианты. Реализация каждого из этих способов может отличаться по равновесным и кинетическим свойствам сорбентов, по размерам колонок, по ионной форме и конструкции подавителя, по используемым элюентам.

Поскольку в процессе хроматографического эксперимента по базовому способу состав элюента должен быть неизменным, режим, использующийся в базовых способах, должен быть изократическим. Как было рассмотрено выше (главы 1 и 4) и согласно литературным источникам применяются следующие виды элюентов:

1. буферные системы с низкой электропроводностью (с химическим подавлением или без него);
2. то же с укрепляющими и стабилизирующими добавками;
3. то же с реакционноспособными добавками;
4. водно-органические солевые системы (которые могут быть рассмотрены в сочетании с п.п. 1–3).

К базовым способам ионной хроматографии можно отнести также варианты с использованием некондуктометрического детектирования (в таких случаях требуется корректировка в определении понятия недетектируемых характеристических смесей). Однако одновременное использование нескольких детектирующих систем в одном базовом способе невозможно: это признак гибридного способа.

Итак, базовый способ ионной хроматографии характеризуется процессом ионообменного разделения смесей ионов, одной детектирующей

системой, неизменно в процессе эксперимента структуры хроматографической системы, режима элюирования и состава элюента. В случае, если эти условия не соблюдаются, мы имеем способы анализа сложных смесей. Очевидно, что отрицая возможность вмешательства в ход эксперимента, базовые способы обеспечивают максимальную точность и воспроизводимость результатов.

5.1.4 Способы анализа сложных смесей

Способы анализа сложных смесей, когда используются по необходимости один или несколько базовых способов, а также специальные приемы, ориентированы на перевод характеристических смесей в разряд базовых и последующий анализ полученных базовых смесей. Эти способы могут быть объединены в три группы.

Способы 1-й группы осуществляют изменение в процессе эксперимента параметров режима, подвижной фазы и/или исследуемого образца. К этой группе относятся всевозможные градиентные способы и химическая пробоподготовка.

Способы 2-й группы осуществляют изменение в процессе эксперимента структуры хроматографической системы. Ко 2-й группе относятся многомерная и циркуляционная хроматографии, к ней можно отнести и способы колоночного концентрирования.

К третьей группе относятся гибридные способы, использующие, например, одновременно несколько детекторов.

В некоторых случаях бывает трудно идентифицировать полиморфные компоненты (например, фосфаты, карбонаты и др.), входящие в состав характеристических полиморфных смесей. Здесь наиболее эффективно использовать расчет положения пиков таких веществ (см. выше).

В гл. 4 рассмотрен целый ряд способов анализа сложных смесей. Способы первой группы:

- с химической пробоподготовкой, *P*;
- градиентного элюирования, *G*;
- обращения селективности, *R*;

способы второй группы:

- колоночного концентрирования, *C*;
- многомерной хроматографии. Сюда входят способы, использующие несколько разделяющих колонок для фракционирования пробы и дальнейшего анализа фракций, *M*;

- циркуляционной хроматографии, *Z*;

способы третьей группы:

- с использованием дополнительных детекторов. Сюда входит также способ вычитания мешающего сигнала при помощи поглощающих колонок и дополнительного кондуктометра, *D*;
- ион-парной хроматографии, *IP*.

Рассмотрим возможности перечисленных групп способов по переводу сложных смесей в разряд базовых.

1. Способы, использующие химическую пробоподготовку, наиболее универсальны для осуществления указанной цели. С их помощью любая характеристическая смесь может быть превращена в базовую. Например,

для микропримесной смеси могут быть применены такие операции, как упаривание и экстракция; для микрокомпонентной — экстракция, селективные химические реакции, ионный обмен; для трудноразделяемой — химическое превращение одного из компонентов в вещество с другой константой обмена или в недиссоциирующее вещество.

Серьезным недостатком этих способов является их трудоемкость, и нарушение исходного состава исследуемого образца, что приводит к ухудшению аналитических характеристик метода анализа, в том числе к потере части полезной информации.

2. Способы градиентного элюирования лишены недостатков химической пробоподготовки, однако они не так универсальны. Градиентные способы удобны для анализа сложных смесей, содержащих микрокомпонентные и составные характеристические смеси. Недостатком этих способов является сильная зависимость удерживания компонентов от точности задания параметров градиента элюента (см. рис. 4.57, 4.64, 4.66).

3. Способы обращения селективности используют знание поведения отдельных компонентов анализируемой смеси и могут быть полезны при анализе растворов, содержащих микрокомпонентные и полиморфные смеси. Эти способы предполагают обязательное повторное разделение пробы в предсказанных условиях (см. рис. 4.3, 4.4).

4. Способы колоночного концентрирования более мягко, чем химическая пробоподготовка, влияют на состав исходного анализируемого образца. Они предназначены для анализа растворов, содержащих микропримесные и микрокомпонентные смеси (см. рис. 4.33).

5. Способы многомерной хроматографии наиболее универсальны из способов второй группы. Их положительной чертой является возможность анализа растворов без изменения их состава. Многомерная хроматография пригодна для анализа сложных смесей, содержащих микропримесные, микрокомпонентные и составные характеристические смеси. К недостаткам способов можно отнести сложность хроматографической системы, включающей в себя несколько разделяющих колонок и переключающих кранов, а также необходимость точно и в строгой последовательности производить изменения структуры хроматографической системы (см. рис. 4.40–4.48).

6. Способы циркуляционной хроматографии внешне напоминают многомерную хроматографию, однако отличаются нацеленностью на повышение эффективности разделения. Режимы работы циркуляционной системы частично включают в себя режимы многомерной хроматографии, поэтому с помощью циркуляционной хроматографии возможен анализ растворов, содержащих не только трудноразделяемые, но и микропримесные и микрокомпонентные смеси (см. рис. 4.67–4.70).

7. Способы с использованием дополнительных детекторов направлены прежде всего на анализ недетектируемых составляющих сложных смесей. Кроме того, селективность дополнительных детектирующих систем к некоторым компонентам смеси позволяет использовать их для анализа характеристических смесей любого типа, кроме составных (дополнительный детектор должен быть селективен только к "характерному" компоненту характеристической смеси). Если дополнительная детектирующая система селективна к "мешающему" компоненту характеристической

смеси, то по разности сигналов двух детекторов можно анализировать микрокомпонентные и трудноразделяемые смеси (см. рис. 4.26).

8. Способы ион-парной хроматографии являются гибридными по механизму разделения смесей ионов: наряду с ионным обменом существенную роль в ион-парной хроматографии играет адсорбция. Различное участие указанных факторов в разделении смесей ионов позволяет управлять селективностью хроматографического разделения. В связи с этим способы ион-парной хроматографии могут быть полезны для анализа растворов, содержащих микрокомпонентные, трудноразделяемые и составные характеристические смеси.

5.1.5. Правила выбора способов анализа сложных смесей и базового способа

На основании рассмотренных связей между характеристическими смесями и способами их анализа можно составить таблицу, где указана очередность в использовании таких способов для анализа сложных смесей (табл. 5.3). При составлении таблицы руководствовались приоритетностью способов.

Ряд приоритетности способов строился (на основании нашего опыта и примеров из литературы) по возрастанию трудоемкости их осуществления и по увеличению погрешности метода при их использовании: $R, D, C, P, IP, M, G, Z, P'$ (здесь способы химической пробоподготовки разделены на две группы: P — упаривание, экстракция, ионный обмен; P' — селективные химические реакции). Очевидно, что при прочих равных условиях в первую очередь из приведенного ряда следует использовать более простой способ, что и отражено в табл. 5.3.

При выборе базового способа также следует исходить из стремления к снижению трудоемкости анализа. К этому приводит такая шифровка сложной смеси, когда сложная смесь описывается минимальным количеством характеристических смесей. Иными словами, базовый способ должен быть максимально настроен на смеси рассматриваемого класса. Рассмотрим некоторые приемы выбора базового способа.

Если в первоначальной шифровке сложной смеси присутствуют:

- 1) микрокомпонентная или трудноразделяемая смеси;
- 2) составные смеси;
- 3) недетектируемые смеси;
- 4) полиморфная смесь,

то в первом случае следует выбрать хроматографическую колонку с максимально возможной эффективностью, во втором — колонку такой емкости, чтобы в приемлемое для анализа время было разделено максимальное количество компонентов, в третьем случае следует выбрать одноили двухколоночный вариант с таким детектором, чтобы количество недетектируемых компонентов было минимальным, в четвертом — следует (используя расчетный метод R) выбрать элюент с таким значением pH , чтобы полиморфное вещество имело только одну из своих форм.

Еще одно очевидное правило: если один и тот же способ может быть использован в анализе нескольких характеристических смесей, входящих в состав сложной смеси, то в записи решения аналитической зада-

Таблица 5.3

Матрица приоритетности способов анализа сложных смесей

Характеристическая смесь	Способы								
	R	D	C	P	IP	M	G	Z	P'
Микропримесная, π		1	2	3		4		5	
Микрокомпонентная, μ	1	2	3	4	5	6	7	8	
Трудноразделяемая, δ		1			2			3	4
Составная, σ					1	2	3		4
Недетектируемая, λ			1						2
Полиморфная, ζ	1	2							3

Примечание. Цифры указывают на очередность применения способов в анализе соответствующей смеси, например, для анализа недетектируемой характеристической смеси (λ) сначала следует применить дополнительную детектирующую систему (D), а при невозможности такого измерения следует попытаться перевести недетектируемый компонент пробы в хорошо детектируемый путем проведения химической пробоподготовки с использованием селективной реакции (P').

чи этот способ указывают одним символом и его использование предпочтительнее, чем более частных способов, выполняющих те же функции, но по отдельности.

5.1.6. Формула анализа сложной смеси

В общем виде сложную смесь S можно представить в виде шифра

$$S = Bxyz \{E\}, \quad (5.1)$$

где $Bxyz$ — шифр базовой смеси (x — индекс требуемой эффективности базовой системы, y — индекс емкости разделяющего сорбента, z — индекс вариантов базовой системы с учетом вида детектирования и классов элюентов) $\{E\}$ — шифр соответствующего набора характеристических смесей.

Шифр базовой смеси с точностью до численных характеристик компонентов элюента и реальных параметров используемых колонок и режима соответствует выбранному базовому способу. Для уточнения указанных характеристик вполне подходит метод математического моделирования R (гл. 2). Поэтому базовый способ, необходимый для анализа смеси $Bxyz$, можно обозначить как $R(Bxyz)$.

Пользуясь матрицей приоритетности (табл. 5.3), каждой характеристической смеси из набора $\{E\}$ можно поставить в соответствие ряд способов анализа сложных смесей A_i

$$E_j \rightarrow \{A_i\} j.$$

Согласно принципу минимизации трудоемкости анализа, из всех наборов $\{A_i\} j$ следует выбрать способы (желательно повторяющиеся), имеющие меньшие индексы приоритетности (значения чисел см. в табл. 5.3). Пусть это будут способы A_1 — A_5 (рис. 5.2, а). Под воздействием спосо-

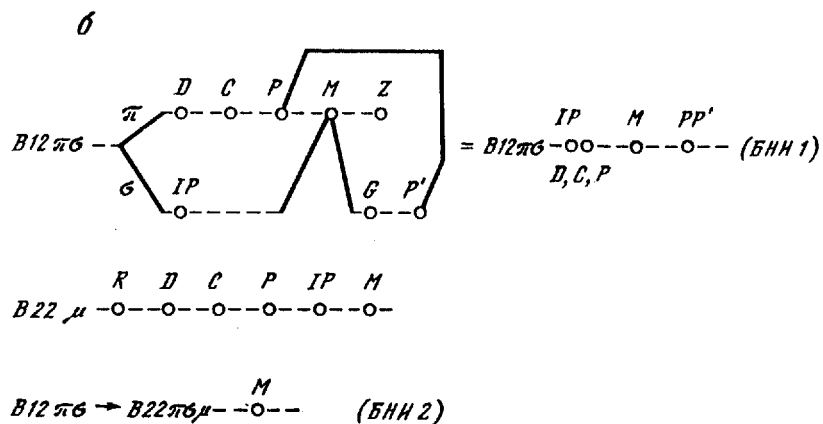
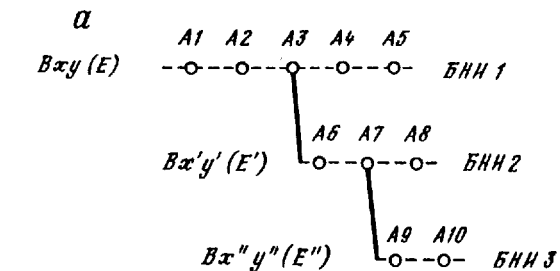


Рис. 5.2. Диаграммы, иллюстрирующие ход анализа сложных смесей
 а: общий случай хода анализа смеси $S = Bx''y''\{E''\}$; б: пример хода анализа питьевой воды с определением компонентов на уровне ПДК

бов $A1-A5$ характеристические смеси $\{E\}$ трансформируются в базовые смеси группы $Bxyz$, что можно записать в операционном виде:

$$A1, A2, \dots, A5 (\{E\}) = Bxyz. \quad (5.2)$$

Если шифр смеси S оказался правильным, то ход анализа этой сложной смеси $A(S)$ можно записать в виде

$$R(Bxyz) + A1, A2, \dots, A5 (\{E\}) = A(S). \quad (5.3)$$

В процессе эксперимента могут однако проявиться свойства реального раствора, не учтенные шифром. Эта дополнительная информация позволяет скорректировать шифр сложной смеси, то есть сформировать новый блок неизменной информации (БНИ), определяющий тактику проведения анализа.

На рис. 5.2, а рассмотрен в общем виде пример анализа, в процессе которого дважды корректируется шифр сложной смеси. Все перипетии этого исследования отражает запись

$$R(Bxy) + A1, \dots, A3 (\{E\}) \rightarrow R(Bx'y') + A6, A7 (\{E'\}) \rightarrow R(Bx''y'') + A9, A10 (\{E''\}) = A(S), \quad (5.4)$$

хотя для формулы анализа такого образца достаточно указать последний этап [нижняя строчка в (5.4)], поскольку лишь БНИ 3 правильно отражает свойства исследуемого образца.

Рассмотрим пример анализа образца питьевой воды, где требуется определить содержание анионов, таких как F^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.п., включая токсичные типа AsO_3^{3-} . Предварительный шифр смеси составим, исходя из следующих соображений. Обычно анионный состав питьевых вод соответствует области среднеудерживаемых компонентов, а число анионов невелико. Однако в зависимости от источника в воде могут присутствовать слабоудерживаемые низшие карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная и др.). Кроме того, важной является информация о содержании токсичных компонентов (нитрит, арсенит и др.), предельно допустимые концентрации которых часто ниже пределов их обнаружения. Такое описание соответствует следующему шифру: $B12\pi\sigma$ (в качестве базового способа выбран двухколоночный вариант с кондуктометрическим детектированием и карбонатным элементом).

На рис. 5.2, б показан процесс выбора способов анализа сложных смесей. Из совпадающих способов (M, PP') меньший индекс приоритетности — у способа M . Применяв его для концентрирования (например, арсенита), мы обнаружим у объекта анализа новое свойство — микрокомпонентность, что приведет к необходимости корректировки шифра. Новый шифр: $B22\pi\mu$. Поскольку для анализа микрокомпонентной смеси способ M вполне пригоден, формула анализа примет вид

$$R(B22) + M(\pi, \mu, \sigma) = A(S),$$

где S — анализируемый образец питьевой воды.

5.2. Принципы автоматизации хроматографического анализа смесей ионов

5.2.1. Цели автоматизации анализа

Несмотря на то что преимущества автоматического анализа кажутся очевидными, рассмотрим, в чем заключается их объективный смысл. Можно выделить три уровня в классификации достоинств автоматического анализа смесей ионов. Назовем их условно: "механизация", "имитация" и "интеллектуализация".

Механизация. Прежде всего этот уровень автоматизации исследований служит целям сокращения ручного труда, а также чтобы исключить невозпроизводимость результатов анализа субъективного характера на уровне действий лаборанта. Для такого рода автоматизации обычно в прибор вносятся конструкционные изменения: блок автоматического дозирования, проточная измерительная ячейка, автоматическая запись результатов дифференциальной и интегральной обработки сигнала детектора, переключение кранов, режимов работы прибора по сигналу детектирующей системы и т.п. Этот уровень автоматизации обязателен для всех современных средств анализа не только потому, что обеспечивает удобство в работе, но и как средство обеспечения необходимой скорости и точности операций.

Имитация. Базой автоматизации такого рода служит математическая модель процесса, лежащего в основе метода анализа. Как уже отмечалось в разд. 2.1, существуют три уровня теоретического описания процесса ионной хроматографии. Им соответствуют три типа математических моделей процесса. Очевидно, они не равноценны. Наиболее простой из них, модели "черного ящика", отдают предпочтение либо если отсутствует соответствующая количественная теория процесса, либо при рассмотрении достаточно простых объектов анализа.

Хорошим примером для такого рода автоматизации, основанной на тривиальных моделях, являются так называемые информационно-поисковые системы, представляющие собой сочетание программы распознавания образов и обширной базы данных. Обязательные недостатки таких решений автоматизации — во-первых, теоретическая необоснованность интерполяции и экстраполяции, во-вторых, полная зависимость от качества и количества экспериментальных данных. Напротив, модели, основанные на количественном описании процесса, в той или иной степени лишены этих недостатков, в особенности те, которые используют многократно проверяемые и экспериментально корректируемые фундаментальные константы.

Имитация как род автоматизации анализа прежде всего служит следующим целям: 1) сокращение количества экспериментов за счет рационализации выбора условий проведения анализа; 2) сокращение времени анализа за счет проведения оптимизации; 3) исключение ошибок, связанных с недостаточной компетентностью исследователя при выборе условий проведения анализа. Имитация желательна для достижения перечисленных целей. Но она необходима для изучения и анализа таких многофакторных систем, как, например, полиморфные смеси. Кроме того, она необходима для осуществления более высокого уровня автоматизации — интеллектуализации.

Интеллектуализация. Автоматизация этого уровня в случае ионной хроматографии нацелена на анализ сложных смесей, характерные моменты которого — ситуации наложения пиков, многоступенчатый целенаправленный поиск решения так называемой обратной задачи, т.е. задачи математического моделирования, обратной по отношению к имитации процесса. Результатом решения обратной задачи являются сведения о качественном и количественном составе анализируемой смеси. Сведения о качественном составе смеси формируются из наборов констант, характеризующих компоненты смеси и входящих в базу данных. Таким путем за счет констант неисследованных ранее ионов база данных может быть пополнена. Кроме того, уже имеющиеся, но недостаточно точно определенные значения констант могут быть откорректированы. Этот автоматический процесс пополнения и коррекции базы данных является элементом самосовершенствования программы, что также отличает высший уровень автоматизации анализа.

К проведенному краткому рассмотрению видов автоматизации анализа необходимо добавить, что для каждого из них предполагается функция управления экспериментом, но в отличие от имитации для интеллектуализации эксперимент является обязательной частью. Далее будут рассмотрены принципы интеллектуализации метода ионной хроматографии.

Для проведения автоматического анализа необходимо решить следующие задачи:

- рассчитать хроматографическую кривую по заданным параметрам смеси, элюента, сорбентов, колонок, детектора, расхода элюента (прямая задача);

- найти оптимальные условия разделения заданной базовой смеси;

- определить константы и концентрации компонентов смеси по хроматограмме (обратная задача);

- решить задачи "распознавания образов": сравнение хроматограмм и идентификация характеристических смесей по экспериментальной хроматограмме;

- составить формулу анализа.

В программу, кроме блоков решения указанных задач, должны также войти три блока данных: блок первичной информации об объекте анализа, база данных и блок результатов анализа, куда может также быть записана проделанная методика анализа исходной смеси ионов.

Программа должна иметь связь с ионным хроматографом, во-первых, для задания условий проведения анализа, при этом она должна исходить от блока задачи оптимизации. Во-вторых, результаты эксперимента должны быть направлены в блок задач "распознавания образов".

Взаимосвязь всех перечисленных элементов программы автоматизации анализа показана на рис. 5.3. Рассмотрим ее. Первичная информация, представляющая собой сведения о природе и характере объекта анализа, с одной стороны, и требования к качеству анализа, сведения о природе интересующих компонентов, о возможностях используемого хроматографа, с другой, направляются в блок кодирования смесей и организации анализа (задача составления формулы анализа), откуда соответствующим образом преобразованная поступает в базу данных. В базе данных, согласно поступившей информации, производится выбор констант для ионов соответствующей базовой смеси и ионов элюента, характеристик сорбентов, рекомендованных предыдущим блоком. Выбранные значения констант из базы данных поступают в блок расчета оптимальных условий анализа, соответствующей им теоретической хроматограммы, а также осуществляющего выдачу управляющих команд исполнительным устройствам хроматографа. Отметим, что наряду с командами по обеспечению оптимальных условий анализа базовой смеси выдаются команды по организации анализа характеристических смесей, информация о которых поступает от блока кодирования смесей и организации анализа без изменений. Результаты проведенного на хроматографе эксперимента сопоставляются с теоретической хроматограммой в первом блоке распознавания образов.

Если предсказанные и экспериментальные данные попадают в одинаковые интервалы критериев классификации смесей ионов (см. табл. 5.1), то эти данные поступают в блок обратной задачи, где определяются константы и концентрации компонентов смеси. По константам в базе данных производится идентификация компонентов, после чего полученные сведения о качественном и количественном составе исследуемой смеси, а

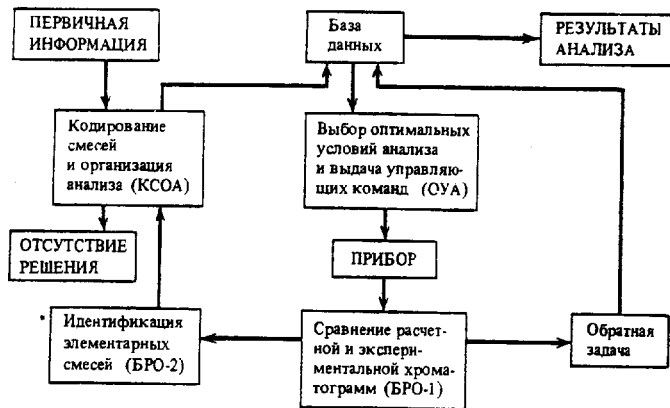


Рис. 5.3. Блок-схема автоматизации хроматографического анализа смесей ионов

также об операциях и параметрах системы, необходимых для проведения анализа, поступают в блок результатов анализа.

Если в первом блоке распознавания образов предсказанные и экспериментальные данные попадают в разные интервалы значений критериев, то к анализу экспериментальных данных подключают второй блок распознавания образов — для идентификации не подразумевавшихся ранее характеристических смесей. Полученная информация поступает в блок составления формулы анализа и цикл таким образом замыкается.

Последний блок ответствен также за разрыв цикла в случае не поддающейся анализу имеющимися техническими средствами смеси ионов (при повторном составлении той же формулы анализа).

5.2.3. Проблемы правильности и воспроизводимости анализа

На обеспечение правильности определения качественного состава исходной смеси в рассмотренной программе автоматического анализа нацелены, в первую очередь, задачи составления формулы анализа, сравнения хроматограмм и идентификации характеристических смесей: от работы соответствующих им блоков программы зависит правильность выбора версии хода анализа на каждом его этапе, что в свою очередь приводит к максимальной информативности получаемого экспериментального материала. Очень важную функцию в обеспечении правильности анализа осуществляет база данных, которая может содержать информацию об альтернативных вариантах состава анализируемой смеси. Учет этой информации в ходе анализа повышает правильность результатов анализа. Очевидно, что все сказанное имеет смысл при достаточной адекватности эксперименту теоретического описания, используемого в прямой, оптимизационной, и обратной задачах.

На воспроизводимость анализа, прежде всего, влияют два фактора: погрешность прибора при анализе базовых смесей и степень адекватности эксперименту применяемых в выборе условий анализа и в решении обратной задачи расчетных методов. Влияние других блоков программы

на воспроизводимость анализа является существенным лишь в тех случаях, когда погрешности их работы не носят характер постоянной систематической ошибки.

Из сказанного можно сделать вывод: за правильность автоматического анализа ответствен левый цикл программы (см. рис. 5.3), а за воспроизводимость — правый цикл.

5.2.4. Задачи составления формулы анализа и оптимизации условий его проведения

Как видно из рис. 5.3, важнейшими для автоматизации анализа являются две задачи: составление формулы анализа и нахождение оптимальных условий его проведения. Им посвящены соответственно разд. 5.1 и 2.4 настоящей книги. Рассмотрим эти задачи в качестве функциональных элементов в структуре программы автоматизации анализа.

Подпрограмма "Кодирование смесей и организация анализа" (КСОА). Исходные данные для подпрограммы имеют два источника: первичная информация о смеси и итоговая по левому циклу программ о наличии характеристических смесей. Как уже было сказано, первичная информация имеет две составляющие: данные о смеси и сведения, накладывающие ограничения на анализ. Вторая составляющая не подвергается преобразованию в рассматриваемой подпрограмме. Начальные данные о смеси могут носить самый общий характер: минерализация, pH, бихроматная окисляемость, цветность, мутность, вязкость и т.д. Из них наиболее информативными для рассматриваемой задачи являются сведения о минерализации раствора. По этому показателю растворы можно отнести к маломинерализованным при минерализации до 10^{-4} М, к среднеминерализованным — при 10^{-4} – 10^{-2} М и к сильноминерализованным для остального интервала шкалы суммарной ионной концентрации раствора. Могут быть еще более подробные интервалы, например ультраслабая минерализация — при концентрации смеси ионов до 10^{-6} М, или высокая минерализация — начиная с 1 М и выше. Смысл такой градации смесей в установлении соответствующего диапазона чувствительности прибора и в необходимости разбавления или снижения объема вводимой дозы сильноминерализованных растворов, концентрирования растворов с ультраслабой минерализацией, использования повышенного объема дозы (100 мкл и более) для маломинерализованных растворов.

Обычно сведения о минерализации объекта анализа в явном виде неизвестны. С другой стороны, как правило, указывается природа объекта: источник и характер его появления (например, вода оз. Байкал, район сброса сточных вод целлюлозно-бумажного комбината). Эти чисто качественные сведения хорошо коррелируют с минерализацией, что показано в табл. 5.4. Информация о природе объекта может быть и более подробной.

Очень важные сведения для организации анализа несет в себе информация о цели исследования объекта. Это и малоинформативная, общая формулировка типа "анализ анионного состава", и более информативная цель анализа конкретного класса или отдельных веществ. В табл. 5.5

Таблица 5.4
Природа объекта и его минерализация

Объекты	Характер образования	Минерализация
Природные воды:		
1. Поверхностные		
	Речная	Средняя
	Озерная пресная	"
	Озерная соленая	Сильная
	Морская	"
2. Подземные (геохимической природы)		
	Рассолы	"
	Минеральные источники	Средняя
	Флюидные включения в минералы	Сильная
	Пресные	Средняя
	Снег, дождь, роса	Малая и средняя
3. Осадки		
Антропогенные объекты:		
1. Сточные воды		
	Бытовые	Средняя
	Сельскохозяйственные	"
2. Технологические воды		
	Промышленные	Средняя и сильная
	Химические	Высокая
	Металлургические	"
	Целлюлозно-бумажные	"
	Кожевенные	"
	Вода парогенераторов	Ультраслабая
	Электронной промышленности	Ультраслабая
	Прочие производства	Средняя и сильная
3. Пищевые объекты		
	Питьевые воды	Средняя
	Напитки и соки овощей и фруктов	"
	Мясо, молоко, рыба и т.п.	"
4. Объекты научных исследований		
	Необходима информация о целях и методах исследований	Любая

даны примеры возможных формулировок и соответствующие им коды смесей ионов. Табл. 5.4, 5.5. образуют базу данных подпрограммы.

В подпрограмму КСОА входят также блок кодирования смеси, матрица приоритетности (см. табл. 5.3) и блок составления формулы анализа (рис. 5.4). В блок кодирования смеси информация поступает из базы данных КСОА и от блока идентификации характеристических смесей программы автоматизации (см. рис. 5.7). Код смеси поступает в блок преобразования информации, названный "матрицей приоритетности", где определяются необходимые для анализа способы организации. Их последовательность в соответствии с правилами составления формулы анализа находят с помощью блока составления формулы анализа. Здесь же вырабатываются необходимые управляющие сигналы. Для поступающих расчетов последний блок выдает информацию о выбранной базовой

Таблица 5.5
Примеры априорной шифровки объектов анализа

Объект	Информация о цели анализа	Шифр сложной смеси
Поверхностная природная вода (пресная)	Основной анионный состав	<i>B120σ</i>
	Основной катионный состав	<i>B221σ</i> или <i>B222σ</i>
	Экологический контроль по анионам	<i>B220σμ</i>
Питьевая вода	То же по переходным металлам	<i>B223πμξ</i>
	Анионный состав на уровне ПДК	<i>B220πμσ</i>
	Анионный состав	<i>B120πσ</i> или <i>B210πλσ</i>
Морская вода	Основной анионный состав	<i>B220σ</i>
	Основной катионный состав	<i>B221σ</i> или <i>B222σ</i>
	Экологический контроль по анионам	<i>B220μξ</i>
Сточные воды электролизного производства	То же по переходным металлам	<i>B223πμξ</i>
	Экологический контроль по анионам	<i>B220σ</i> или <i>B130σ</i>
	То же по металлам	<i>B223μξ</i>

Примечание. В записи базовых смесей первые два индекса соответствуют табл. 5.2, а третий — обозначает базовый способ с элюентами 1-го вида (см. разд. 5.1.3): 0 — двухколоночный с кондуктометром; 1 — одноколоночный с кондуктометром; 2 — одноколоночный со спектрофотометром; 3 — одноколоночный с цветной постколоночной реакцией.

смеси и последовательность операций по характеристическим смесям.

Подпрограмма "Выбор оптимальных условий анализа" (ОУА). В подпрограмму входят блок графической характеристики системы, связанный непосредственно с базой данных программ, затем последовательно соединенные блоки поиска областей заданного разделения, оптимизации, определения размерных параметров, выбора ряда селективности и построения теоретической хроматограммы. Последний передает информацию первому блоку распознавания образов. Функцией блока выбора ряда селективности является также выдача на прибор команд, соответствующих рассчитанным оптимальным параметрам и информации, поступившей через базу данных от блока составления формулы анализа (рис. 5.5). Ряд селективности задается параметрами локального оптимума, выбранного в соответствии с выводами блока КСОА. Если же такие выводы отсутствуют, то на выходе блока выбора ряда селективности должны быть параметры абсолютного оптимума (т.е. порядок элюирования компонентов смеси при заданном качестве разделения соответствует минимальному среднему времени анализа, см. гл. 2.5).

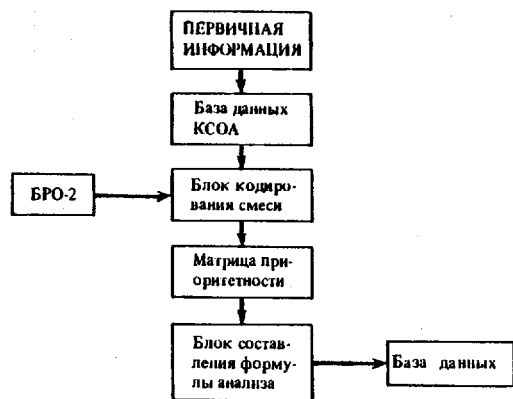


Рис. 5.4. Блок-схема программы "Кодирование смесей и организация анализа"



Рис. 5.5. Блок-схема программы "Выбор оптимальных условий анализа"

5.2.5. Обратная задача

Обратная задача заключается в получении максимально возможной информации об анализируемой смеси по экспериментальной хроматограмме. В ней, очевидно, следует использовать тот же математический аппарат, что и в прямой задаче (блок ОУА), но примененный "в обратном направлении" к результатам эксперимента с целью получения значений параметров, соответствующих равновесным и кинетическим константам модели, и концентраций компонентов смеси. Поскольку, одни и те же результаты могут быть получены для разных констант и концентраций, т.е. обратная задача многозначна, то в ней, во-первых, должны быть исключены нелинейности, связанные с неразрешенностью характеристических смесей (если они еще присутствуют на рассматриваемом цикле анализа); во-вторых, предусмотрены возможные альтерации анализа базовых смесей (метод обращения селективности). Первое ограни-

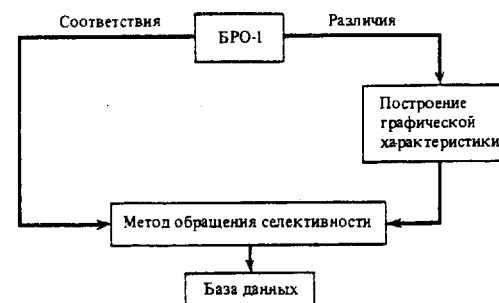


Рис. 5.6. Блок-схема программы "Обратная задача"

чение выполняется путем введения в программу автоматизации анализа блока идентификации характеристических смесей, расположенного после первого блока распознавания образов (БРО-1). Второе же необходимо рассмотреть в блоке обратной задачи, который также расположен после БРО-1, но в правом цикле программы.

Задачей первого блока распознавания образов является поиск различий и соответствий при специальным образом организованном сравнении расчетной и экспериментальной информации. В подпрограмме "Обратная задача" (ОЗ) таким двум результатам сравнения отвечают две линии расчетов (рис. 5.6). Линия соответствий базируется на методе обращения селективности, результатом применения которого является набор альтераций по вероятному составу анализируемой смеси. Для выбора истинной альтерации требуется, кроме выявления в базе данных констант, обуславливающих существование альтернативных исходов анализа, провести дополнительный эксперимент с использованием блока ОУА. Информация об истинной альтерации выдается в блок результатов анализа.

Линия различий служит для получения значений констант и концентраций компонентов смеси, не рассмотренных в расчете теоретической хроматограммы. Основным элементом этой линии является блок построения графической характеристики новых компонентов, результатом работы которого является набор констант и концентраций для новых компонентов. Эта информация поступает в базу данных, пополняя или корректируя последнюю, а затем направляется в блок результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение к главе 2

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ ПРОГРАММОЙ "МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ"

Математическая модель:

— осуществляет количественно детерминированные связи между входными характеристиками хроматографического разделения (характеристиками хроматограммы) и параметрами хроматографической системы, подвижной фазы и разделяемой смеси ионов;

— построена на основе фундаментальных закономерностей динамики ионного обмена, кислотно-основных равновесий и физико-химического исследования важнейших элементов хроматографической системы — разделяющих сорбентов и подавительной колонки.

Параметры хроматографической системы, необходимые для расчетов, представляют собой физико-химические и геометрические константы, часть из которых является паспортными характеристиками системы (такие, как размеры колонок, порозности упаковок, тип, зернение и полные обменные емкости сорбентов, объем дозируемой пробы, постоянная ячейки кондуктометра). Остальные константы определяются из независимых экспериментов и затабулированы (константы равновесия ионного обмена, константы диссоциации, эквивалентные электропроводности ионов).

Параметры подвижной фазы (элюента) и разделяемой смеси ионов являются параметрами, задаваемыми исследователем (рН, качественный состав и расход подвижной фазы, состав разделяемой смеси ионов, требуемые значения разрешения по каждому иону).

Указанные параметры используются для проведения математического эксперимента, целью которого является построение расчетной хроматограммы и выдача недостающих параметров (по количественному составу элюента) для возможности экспериментального воспроизведения рассчитанного разделения заданной смеси ионов.

Для оптимизации используются те же параметры, среди которых варьируются рН элюента, расход элюента и длина разделяющей колонки. Программа варьирует также безразмерный расчетный параметр, характеризующий силу элюента и влияющий на состав элюента. Целью оптимизации является выдача значений варьируемых параметров и как следствие количественного состава элюента, требующихся для проведения эксперимента заданного качества разделения с минимально возможным временем разделения.

Исходные данные

Хроматографическая система

В нее входят:

— разделяющая колонка размерами (см): длина L_1 (начальная IL , конечная EL , шаг перебора SL), внутренний диаметр Dm_1 ; доля объема межзернового пространства упаковки (порозность) E_1 (для хорошо наполненной колонки — около 0,30);

— упаковка разделяющей колонки, сорбент, имеет параметры: тип сорбента (поверхностно-привитый ионит, ППИ, — тип 1, центрально-привитый ионит, ЦПИ, — тип 2), диаметр зерен (см) d_1 , дисперсия зернения dd (в долях единицы), полная обменная емкость (мэкв/мл) a_1 , толщина модифицированного сферического слоя зерна (см) lam (обычно 0,01 (d_1) для ППИ и 0,33 (d_1) для ЦПИ, но для точных расчетов необходимо указывать точное значение этого параметра);

— подавительная колонка размерами (см): длина L_2 , внутренний диаметр Dm_2 ; доля объема межзернового пространства упаковки E_2 (для набухающей смолы 0,33–0,38);

— упаковка подавительной колонки, сорбент, имеет параметры: диаметр зерен (см) d_2 , полная обменная емкость (мэкв/мл) a_2 (принимается, что для хроматографии анионов используется подавительный сорбент с катионообменными группами в Н-форме);

— насос высокого давления, предельное рабочее давление (МПа)

P_{max} :

- дозатор, объем дозирующей петли (мл) W_{pr} ;
- кондуктометрическая ячейка, постоянная (1/см) $1/b$;
- физико-химические константы (таблица для веществ, которые могут

Таблица

Константы некоторых ионов, используемые для расчета их хроматографического поведения

Ион	Заряд	Константа обмена	pK	Молярная электропроводность
F ⁻	1	1,30	3,20	55,4
Cl ⁻	1	3,89	< -1	76,3
NO ₂ ⁻	1	5,13	3,30	72,0
Br ⁻	1	12,8	< -1	78,1
NO ₃ ⁻	1	15,2	< -1	71,5
HSO ₄ ⁻	1	3,40	< -1	40,0
SO ₄ ²⁻	2	3,45	2,00	40,0
H ₂ PO ₄ ⁻	1	2,50	2,10	36,0
HPO ₄ ²⁻	2	2,12	7,20	28,5
PO ₄ ³⁻	3	2,24	12,4	20,0
HCO ₃ ⁻	1	1,00	6,35	30,0
CO ₃ ²⁻	2	1,21	10,3	30,0
OH ⁻	1	0,67	14,0	198,0

быть компонентами пробы или элюента): константы равновесия ионного обмена $K_{i/j}$ (для удобства приводятся константы обмена анионов на ионы одного типа, например хлорид-ионы, $K_{i/Cl}$, в общем случае используется связь: $K_{i/j} = K_{i/Cl}/K_{j/Cl}$; константы диссоциации (отрицательный логарифм значения константы) pK , мольные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении ($cm^2/Oh \cdot моль$) Λ_{∞} ; основность соответствующей аниону кислоты s , заряд иона z .

Подвижная фаза (элюент)⁴

— Подразумевается водный раствор с заданным значением pH (начальное значение pH_0 , конечное pH_1 и шаг перебора ΔpH). Исследователь выбирает одноосновные E_{t1} и двухосновные E_{t2} вещества, поставляющие ионы для элюента (в случае анионной хроматографии — это одно- и двухосновные кислоты), для которых исследователь задает концентрационные пропорции P_{t1} и P_{t2} соответственно.

Расход (объемная скорость) элюента w (начальное значение Iw , конечное Ew и шаг перебора Δw) задается в мл/мин.

Разделяемая смесь ионов (проба)

Для расчета необходимо задать качественный и количественный состав пробы (концентрации C_i в ммоль/л). Из числа ионов пробы выбирается произвольный однозарядный ион в качестве опорного иона, равновесная характеристика которого служит в качестве оси X — силы элюента. Если элюент не содержит одноосновных кислот, то опорный ион следует выбирать из ионов одноосновных кислот, включенных в табл. 2.3 (например, хлорид-ион).

Необходимое качество разделения пробы исследователь задает значениями требуемого разрешения по ионам пробы R_{0i} .

Выдача результатов

В результате расчета выдаются на монитор и распечатываются следующие параметры и иллюстрации:

— оптимальные значения варьируемых параметров: сила элюента X , расход элюента w , pH элюента в разделяющей и в подавительной колонках (последний параметр является функцией состава элюента), состав элюента (моль/л), время работы в таких условиях подавительной колонки (τ);

— из исходных данных выводятся важнейшие параметры колонок и сорбентов, варьирование которых для усиления оптимизации и в целях математического эксперимента может проводиться в ручном режиме: L_2 , Dm_1 , Dm_2 , d_1 , dd , d_2 , a_1 , a_2 , R_{0i} , C_i ;

— характеристики хроматограммы, рассчитанной для перечисленных выше параметров: время разделения пробы (мин), полуширины пиков (мин), высоты пиков (мкСим), реальные степени разделения (разрешение) ионов пробы;

— хроматограмма, иллюстрирующая результаты математического эксперимента.

Работа программы

После ввода всех исходных данных начинает работать вычислительный блок. Вычисления проводятся в три этапа. На первом этапе производится расчет графической характеристики системы, представляющей собой семейство полос в системе координат $X-Y$, где X — безразмерная характеристика силы элюента, Y — логарифм коэффициента селективности системы к произвольному иону по отношению к опорному иону. Каждой полосе на такой диаграмме соответствует определенный компонент пробы (рис. 2.27). Средняя линия полосы соответствует равновесной характеристике иона для данной разделяющей системы, а ширина полосы соответствует его кинетической характеристике в описанной системе и величине задаваемого разрешения. В местах пересечения полос требуемое качество разделения соответствующих ионов не достигается. В областях, где отсутствует пересечение полос ионов, требуемое разделение обеспечивается. Каждой такой области соответствует своя определенная последовательность элюирования ионов пробы. Для представления о порядке и скорости элюирования ионов на график нанесена сетка изохрон-изолиний времени.

На втором этапе работы программы проводится оптимизация режима хроматографического разделения заданной смеси ионов. Оптимальным значениям варьируемых параметров соответствуют минимальное время разделения и значения разрешения не ниже требуемых. Поиск оптимумов проводится в интервалах значений X , где отсутствуют пересечения полос ионов. Как видно из свойств изохрон, минимум времени разделения соответствует крайним правым точкам таких интервалов. Среди локальных оптимумов (каждый — для своего порядка элюирования) абсолютному минимуму времени разделения соответствует максимальное значение X .

На третьем этапе работы программы найденные безразмерные параметры хроматографического разделения переводятся в размерные. В результате этих расчетов производится построение теоретических хроматограмм и определяется количественный состав элюента.

В математическом эксперименте используются первый и третий этапы программы. В программе оптимизации работают все три этапа.

Приложение к главе 3

На сорбенты КанК имеется патент РФ: А.М. Долгоносков "Способ получения сорбента для ионной хроматографии", патент РФ № 1161513, выдан 2.04.92 г. (приоритет 28.07.83 г., зарегистрировано 15.02.85 г.). Патенто-обладатель: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Выпуск сорбентов КанК в модификациях КанК-АСт, КанК-АСУ, КанК-КСт и КанК-БП осуществляется ЛНПО "Союз" (г. Люберцы, Московская область) и составляет 3–5 кг в год. Изготавливаются также разделяющие колонки с сорбентами КанК для ионных хроматографов любого типа.

Сорбенты КанК имеют высокие хроматографические и физико-химические показатели, регенерируемы, срок службы в колонках составляет не менее 3–5 лет.

В последнее время нами разработаны использующие биполярность сорбентов КанК высокоселективные методы одновременного ионохроматографического определения анионов и катионов. Методы основываются на проведении в экспериментах по двухколоночной анионной хроматографии селективных реакций, преобразующих исследуемые катионы либо в непроводящие соединения, либо в анионы.

Методика определения ионов аммония использует селективную реакцию между аммонием и азотистой кислотой с образованием молекул азота и воды, которая осуществляется на Н-форме подавляющего сорбента [1].

Элюент подбирается таким образом, чтобы удерживание аммония на катионитовом слое разделяющего сорбента КанК-БП и на натриевой форме подавляющего сорбента КУ-2 было незначительным, но достаточным для отделения пика аммония от водного пика; элюент содержит ионы гидроксила для перевода основного количества аммония в молекулы аммиака и нитрит-ионы — для проведения указанной выше реакции. Таким образом, подавительная колонка служит в этой методике послекOLONочным реактором, настроенным на ионы аммония. Попутно, поскольку система — анионообменная, можно определять слабо- и среднеудерживаемые анионы (рис. 1). Для экспрессного рутинного определения аммония можно использовать ионообменное отделение анионов пробы. В этом случае время анализа сокращается до 2–3 мин, селективность анализа по отношению к другим катионам около 100, предел обнаружения по аммонiu около 0,1 мг/л.

Две другие методики преследуют цель: существенно повысить селективность и чувствительность определения ионов металлов. Их можно определить как способы анионной хроматографии, использующие регулируемое наколоночное превращение анализируемых катионов в анионы.

Принципы, заложенные в эти способы:

1. Деление ионов по знаку заряда: остановка катионов и элюирование анионов.

2. Дозирование реакционноспособного агента, переводящего катионы металлов в анионы, в количестве, необходимом для количественного превращения анализируемых компонентов.

3. Элюирование получающихся анионов после анионов пробы.

Необходимые свойства системы:

— разделяющий сорбент должен быть бифункциональным, точнее биполярным, и высокоэффективным по разделению анионов,

— вводимые реагенты в условиях, поддерживаемых в разделяющей системе, должны либо образовывать прочные анионные комплексы, либо окислять ионы металлов до их оксоанионов,

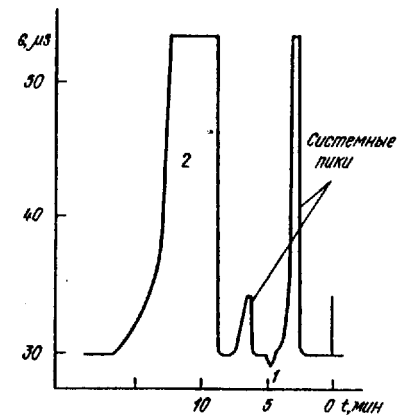
— элюент должен быть способен к высокоэффективному разделению анионов и не приводить к быстрому гидролизу металлов.

Рассмотрим первый вариант: регулируемое наколоночное образование анионных комплексов металлов [2]. Один из наиболее распространенных универсальных комплексообразователей с многозарядным лигандом —

Рис. 1. Определение ионов аммония в модельной смеси, содержащей избытки ионов натрия (5 мМ) и калия (5 мМ)

1 — 0,1 мМ NH₄⁺; 2 — 10,1 мМ Cl⁻

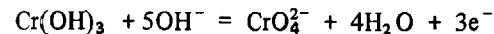
Условия: хроматограф ХПИ-1, разделяющая колонка 120X5 (внутр. диам.) мм, КанК-БП; подавительная колонка 120X5 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 1 мМ NaNO₂ + 3,6 мМ NaOH + 0,03% формалина; расход 0,9 мл/мин; объем дозирующей петли 300 мкл



этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) — может быть использован как реагент в указанном выше смысле. ЭДТА образует прочные двухзарядные анионные комплексы типа МЕДТА с переходными металлами (M²⁺), такими, как Pb, Cd, Zn, Cu и др. При введении в систему избыточного количества ЭДТА происходит количественное превращение предварительно остановленных в начальном слое разделяющей колонки катионов металлов в анионные комплексы. Для элюирования полученных анионов, как и сопутствующих анионов в анализируемом растворе, используется карбонатный элюент, отличающийся от обычного присутствием ионов аммония, затрудняющих гидролиз металлов (рис. 2).

Реализация рассмотренного принципа позволяет добиться высокой чувствительности и селективности при определении ионов переходных металлов, что наглядно демонстрирует пример анализа образца воды Черного моря (рис. 3).

Второй вариант осуществляет регулируемое наколоночное окисление катионов переходных металлов до их оксоанионов. В качестве реагента может быть использован пероксид водорода, имеющий в щелочной среде окислительный потенциал, равный -0,88 В, что в ряде случаев достаточно для окисления ионов переходных металлов до их оксоанионов. Например, окислительно-восстановительный потенциал реакции



равен 0,13, что позволяет использовать указанный реагент для окисления Cr(III) до Cr(VI) в среде щелочного элюента. При дозировании 20–40%-ного пероксида водорода в поток элюента происходит количественное превращение предварительно остановленных катионов хрома в хромат-ионы. Для элюирования хромат-ионов, как и сопутствующих анионов, в анализируемом растворе используется приблизительно двухкратной силы карбонатный элюент с небольшой добавкой слабого окислителя, нейтрализующего восстановительный потенциал разделяющей колонки. В качестве такой добавки удобно использовать иодат-ион.

Часто встречающаяся сложная аналитическая задача отдельного определения форм хрома при их совместном присутствии с помощью предложенного метода имеет простое решение. Анализируемый образец, содер-

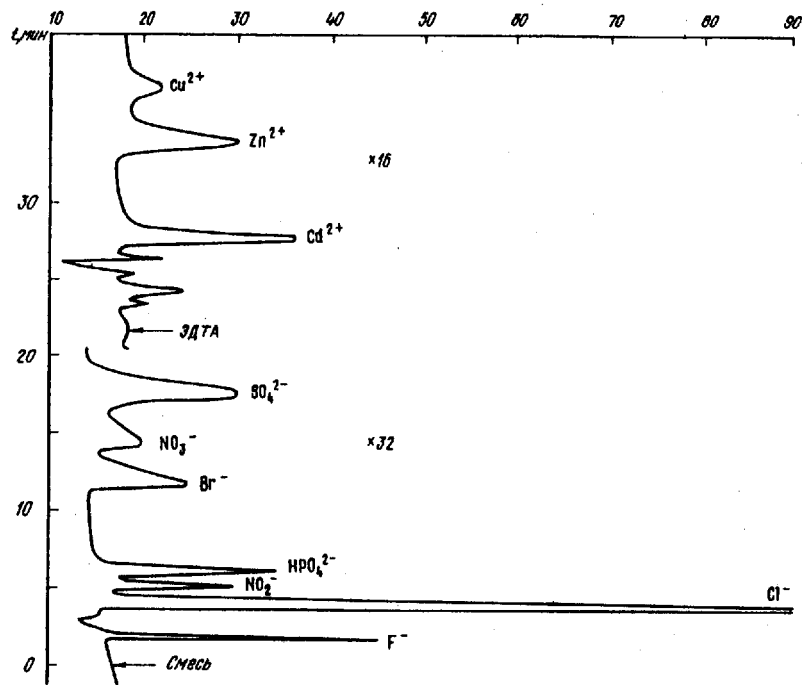


Рис. 2. Разделение модельной смеси, содержащей 10 компонентов

Условия: хроматограф ЦВЕТ-3006, разделяющая колонка 100 X 4 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 200 X 6 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 3,5 мМ Na₂CO₃ + 1,5 мМ NH₄HCO₃, расход 2 мл/мин; реагент: 5 мМ Na₂EDTA; объем дозирующей петли 30 мкл

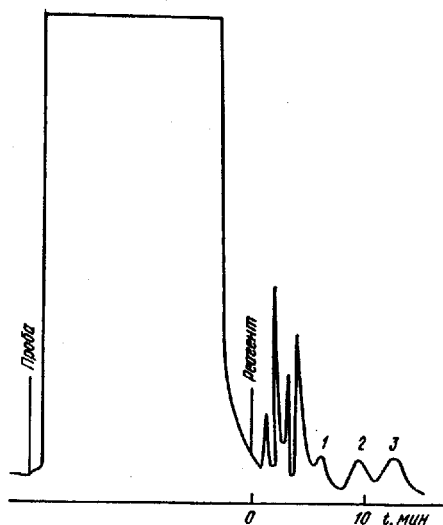


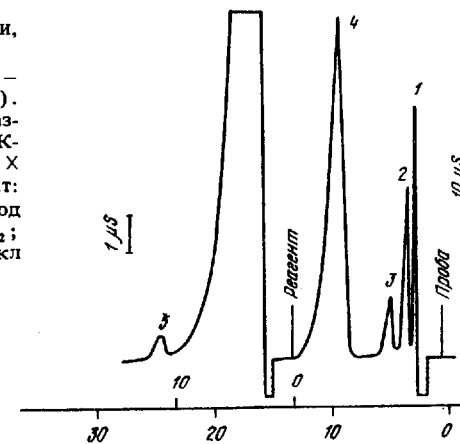
Рис. 3. Хроматограмма, иллюстрирующая определение переходных металлов в морской воде

Пики: 1 - Cd + Pb (2 мМ), 2 - Zn (5 мМ), 3 - Cu (4 мМ); зашкаленный пик соответствует анионам образца. Параметры опыта указаны в подписи к рис. 2

Рис. 4. Разделение модельной смеси, содержащей пять компонентов

1 - Cl⁻, 2 - SO₄²⁻, 3 - NO₃⁻, 4 - Cr₂O₇²⁻ (50 ppm), 5 - Cr³⁺ (0,5 ppm).

Условия: хроматограф ХПИ-1, разделяющая колонка 100 X 3 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 120 X 5 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 5 мМ Na₂CO₃ + 0,2 мМ KIO₃; расход 0,9 мл/мин; реагент: 20% H₂O₂; объем дозирующей петли 30 мкл



жаций обе формы хрома, вводится без изменений в поток описанного выше элюента в систему ионного хроматографа, содержащую разделяющую колонку с биполярным сорбентом КанК-АСт и подавительную колонку с КУ-2 в Н⁺-форме. При этом катионы хрома задерживаются начальным слоем разделяющего сорбента, а анионы, в том числе и хромат-ионы, участвуют в хроматографическом разделении и их пики фиксируются на хроматограмме. После выхода всех анионов и установления нулевой линии в систему дозируется реагент-окислитель, количественно переводящий первоначально остановленные катионы хрома в хромат-ионы, пики которых, хорошо отделяясь от пиков анионов окислителя, фиксируются с соответствующим временем удерживания, отсчитываемым от момента ввода реагента (рис. 4). Описанный метод имеет очень хорошие показатели по чувствительности и селективности определения форм хрома в различных водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dolgonosov A.M., Krachak A.N. Highly selective ion chromatographic determination of ammonium ions in waters with a suppressor as postcolumn reactor // J. of Chromatogr. 1993. Vol. 640. P. 351-353.
2. Dolgonosov A.M. Simultaneous determination of transition metals and anions by ion chromatography. Reactive Polymers. 1992. Vol. 17. P. 95-99.