ДЖ. ФРИТЦ
Д. ГЬЕРДЕ
К. ПОЛАНД

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Перевод с английского
канд. хим. наук Ю. Н. НОВИКОВА

под редакцией
д-ра хим. наук, проф. В. Г. БЕРЕЗКИНА

МОСКВА «МИР» 1984

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие 7

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ 8

1.1. Терминология и определения 8
1.2. Ранний период развития ионообменной хроматографии 10
1.3. Современные варианты ионообменного разделения . . . 12
1.4. Построение настоящей книги 13
Литература 14

ГЛАВА 2. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ 16

Краткое содержание 16
2.1. Ионообменные смолы 17
2.1.1. Органические смолы 18
2.1.2. Ионообменники на основе силикагеля 20
2.1.3. Хелатные смолы 21
2.2. Ионообменное равновесие 21
2.2.1. Коэффициент распределения 22
2.2.2. Коэффициент емкости 23
2.3. Хроматографическое разделение на колонках с катионообменной смолой 24
2.3.1. Разделение на основе различий в сродстве . . . 24
2.3.2. Разделение на основе различий в образовании комплексов 24
2.3.3. Влияние органических растворителей 26
2.4. Хроматографическое разделение на анионообменных колонках 27
2.4.1. Разделение на основе различий в сродстве 27
2.4.2. Разделение на основе комплексообразования . . 27
2.4.3. Влияние органических растворителей 29
2.5. Разделение ионов металлов с помощью хелатных ионообменников 30
2.5.1. Смолы на основе иминодиуксусной кислоты . . . 31

2.5.2. Изотиурониевые смолы 31
2.5.3. Новые смолы 32
Литература 34

ГЛАВА 3. ДЕТЕКТОРЫ 36

Краткое содержание 36
3.1. Введение 37
3.1.1. Селективные и универсальные детекторы 38
3.2. Детекторы электропроводности 39
3.2.1. Определения и закономерности 39
3.2.2. Принцип работы ячейки 42
3.2.3. Измерение электропроводности 44
3.2.4. Особенности работы 45
3.3. Детекторы, работающие в ультрафиолетовой и видимой областях спектра 46
3.3.1. Непосредственная регистрация 46
3.3.2. Получение производных после колонки 47
3.3.3. Особенности работы 51
3.4. Электрохимические детекторы 53
3.4.1. Принцип детектирования 54
3.4.2. Типы детекторов 55
3.4.3. Образование производных после колонки 56
3.4.4. Импульсный метод 56
3.4.5. Особенности работы 57
3.5. Другие детекторы 58
Литература 59

ГЛАВА 4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ АНИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: I. ДВУХКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ 61

Краткое содержание 61
4.1. Введение 62
4.2. Принципы разделения и детектирования 64
4.2.1. Описание прибора 64
4.2.2. Разделяющая колонка 66
4.2.3. Компенсационная колонка 68
4.2.4. Компенсационная колонка с полыми ионообменными волокнами 73
4.2.5. Кислотная ионизация и электропроводность элюентов и образцов 76
4.2.6. Элюенты 78
4.3. Применение 81
4.3.1. Загрязнения воздуха и воды 83
4.3.2. Применение в промышленности 87
4.3.3. Применение в клинических исследованиях 89

4 3 4 Анализ ультраследовых количеств анионов . . . 89
4 3 5 Металланионные образцы 91
4 4. Растворение образцов и сопутствующие методы 92
4 5 Осложняющие факторы в ионной хроматографии 94
4 6 Новые разработки для ионообменной хроматографии . . 96
Литература 96

ГЛАВА 5. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ АНИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: II. ОДНОКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ . . . 101

Краткое содержание 101
5 1 Введение 102
5 1 1 Основы теории метода 102
5 1 2 Процесс хроматографического разделения 104
5 1 3 Объяснение хроматографических пиков 107
5 2 Элюенты 108
5 2 1 Общие соображения 108
5 2 2 Соли бензойной кислоты 110
5 2 3 Соли фталевой кислоты 111
5 2 4 Соли лимонной кислоты 111
5 2 5 Бензойная кислота 112
5 2 6 Основные элюенты 115
5 3 Ионообменные смолы 118
5 3 1 Силикагели с химически связанными функциональными группами 118
5 3 2 Анионообменники 119
5 3 3 Влияние размера частиц смолы на эффективность разделения 121
5.4 Времена удерживания анионов 123
5 4 1 Времена удерживания в бензоатном и фталатном элюентах 123
5 4 2 Влияние концентрации элюента 125
5 4 3 Влияние емкости смолы 129
5 4 4 Влияние pH элюента 132
5 5 Чувствительность 134
5 5 1 Сравнение чувствительности методов 134
5 5 2 Фоновая электропроводность 135
5 5 3 Электропроводность анализируемых ионов 137
5 6. Способы концентрирования 141
5 7. Примеры применения 145
5 7 1 Определение анионов в питьевой воде 145
5 7 2 Определение хлорида и сульфата в паровом конденсате и в воде, питающей котлы 146
5 7 3 Определение анионов в бродильном сусле 148
Литература 149

ГЛАВА 6. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ КАТИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: I. ДВУХКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ 150

Краткое содержание 150
6.1. Введение 151
6.2. Принципы разделения и детектирования 153
6.2.1. Разделяющая колонка 153
6.2.2. Компенсационная колонка 154
6.2.3. Элюенты 155
6.3. Примеры применения 157
6.3.1. Анализ окружающей среды 158
6.3.2. Применение в промышленности 160
6.3.3. Применение в клинических исследованиях 160
6.4. Новые разработки в катионной хроматографии 161
Литература 162

ГЛАВА 7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ КАТИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: II. ОДНОКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ . . . 164

Краткое содержание 164
7.1. Введение 165
7.2. Принципы разделения 167
7.2.1. Смолы 167
7.2.2. Элюенты 168
7.2.3. Объяснение хроматографических пиков 169
7.3. Разделение ионов щелочных металлов 170
7.4. Разделение магния и щелочноземельных металлов . . . 174
7.5. Разделение катионов аминов 176
7.6. Разделение на основе различий в образовании комплексов 179
7.6.1. Сущность процесса 179
7.6.2. Элюенты, содержащие анион винной кислоты (тартрат) 179
7.6.3. Элюенты на основе α-оксиизомасляной кислоты . . 182
7.6.4. Заключение 183
Литература 184

ГЛАВА 8. ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В СОЧЕТАНИИ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ 185

Краткое содержание 185
8.1. Введение 186
8.2. Разделение в сочетании со спектрофотометрическим детектированием 186
8.2.1. Анионообменное разделение неметаллов 186
8.2.2. Анионообменное разделение металлов 188
8.2.3. Катионообменное разделение 192
8.2.4. Разделение на хелатных смолах 195
8.2.5. Конструкция прибора 196

8.3. Разделение в сочетании с электрохимическим детектированием 198
8.3.1. Анионообменное разделение 198
8.3.2. Катионообменное разделение 199
Литература 201

ГЛАВА 9. ИОНОЭКСКЛЮЗИОННАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ 202

Краткое содержание 202
9.1. Терминология и определения 203
9.2. Принципы и примеры разделения 204
9.3. Приборы 209
9.3.1. Смолы 209
9.3.2. Элюенты 210
9.3.3. Детекторы 211
9.4. Ионоэксклюзионная распределительная хроматография в сочетании с ионной хроматографией 215
Литература 215

ББК 24.4
Ф89
УДК 543.544.6

Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.

Ф89 Ионная хроматография: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 224 с., ил.

Книга, написанная авторами из США, является первой монографией по ионной хроматографии — методу анализа анионов и катионов, характеризующемуся высокой чувствительностью, селективностью и эффективностью. Монография может служить ценным руководством для практического освоения метода, содержит необходимые сведения по используемой аппаратуре.

Для научных и инженерно-технических работников — химиков, биохимиков, медиков, биологов, фармацевтов, работников службы контроля окружающей среды. Книга может быть использована как учебное пособие для студентов старших курсов химических и химико-технологических вузов.

Ф $\frac{1804000000\text{-}223}{041(01)\text{-}84}$ 99-84, ч.

ББК 24.4
543

Редакция литературы по химии

© 1982 Dr. Alfred Hüthig Verlag CmbH Heidelberg
© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Определе́ние неорганических и органических ионов является практически важной и достаточно сложной аналитической проблемой. Наиболее общим и универсальным методом решения этой задачи является ионообменная хроматография. Развитие высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого давления стимулировало развитие нового направления в ионообменной хроматографии — так называемой ионной хроматографии.

Ионная хроматография — это вариант ионообменной хроматографии, включающий ионообменное разделение ионов и кондуктометрическое определение концентрации хроматографически разделенных ионов. Поскольку высокочувствительное кондуктометрическое определение ионов возможно только при невысокой фоновой электропроводности потока жидкости, поступающей в детектор, были предложены два основных метода ионной хроматографии.

Первый метод, предложенный в 1975 г. Смоллом, Стивенсом и Бауманом [1], основан на компенсации (подавлении) электролита, содержащегося в элюенте для разделения смеси ионов на колонке, с помощью второй ионообменной колонки, расположенной между детектором и разделяющей колонкой. Этот метод был назван ионной хроматографией [1, 2]. В настоящее время этот термин используется в более широком смысле — для обозначения нового направления в целом.

Второй метод, предложенный Гьерде, Фритцем и Шмуклер [3], основан на использовании для разделения электролита с невысокой электропроводностью. Вторая (компенсационная) колонка в этом методе не используется.

Методу ионной хроматографии присущи следующие особенности: 1) использование новых поверхностно-слойных сорбентов с небольшой емкостью (порядка 10^{-2}—10^{-1} мэкв.·г$^{-1}$) и небольшим размером частиц (20—50 мкм) для разделения ионов; 2) повышение скорости потока и, следовательно, повышение давления на входе колонки (~2—5 МПа); 3) использование высокочувствительных детекторов с автоматической записью сигнала, пропорционального концентрации разделенных ионов. Например, использование кондуктометрического детектора позволяет определять ионы с концентрацией порядка 10^{-3} мкг/мл (применение концентрирующей колонки позволяет уменьшить это значение на 2—3 порядка величины).

В настоящее время метод ионной хроматографии широко используется в аналитической практике. Для характеристики областей применения метода рекомендуем ознакомиться со списком анализи-

руемых ионов, приведенным в обзоре Шпигуна и Золотова [4]. Этот список свидетельствует о большом разнообразии областей применения ионной хроматографии. Несомненно, что с развитием метода он будет находить применение все в новых областях.

Эта книга — первая монография, посвященная новому хроматографическому методу. Лаконичный стиль, четкая логическая последовательность изложения, краткое содержание каждой главы (кроме гл. 1), помещенное в ее начале, помогают читателю лучше ориентироваться в материале книги и облегчают освоение нового метода. Необходимо отметить, что книга насыщена фактическим материалом, а обширная библиография поможет читателю в случае необходимости обратиться к оригинальным статьям. В дополнение к книге редактор перевода рекомендует читателю обратить внимание на два обзора по ионной хроматографии — Шпигуна и Золотова [4] и Смолла [2].

Книга представляет интерес для широкого круга специалистов: научных и инженерно-технических работников, химиков, технологов, биохимиков, фармацевтов, медиков, работников службы контроля окружающей среды. Она может служить учебным пособием для студентов старших курсов химических и химико-технологических высших учебных заведений.

В. Березкин

Литература

1. *Small H., Stevens T. S., Bauman W. S.* Anal. Chem., **47**, 1801 (1975).
2. *Small H.* Anal. Chem., **55**, 235A (1983).
3. *Gjerde D. T., Fritz J. S., Schmuckler G.* J. Chromatogr., **186**, 509 (1979).
4. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* Завод. лаб., **48**, № 9, 4 (1982).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Появление этой книги вызвано довольно волнующим событием — рождением ионообменной хроматографии как практического и быстрого способа разделения и анализа. Это в первую очередь относится к ионообменной хроматографии неорганических веществ, которая по своему развитию до недавнего времени отставала от жидкостной хроматографии органических продуктов. Теперь можно разделять смеси с вдвое меньшим содержанием неорганических анионов за короткий промежуток времени и с превосходной чувствительностью. Иногда с одинаковой легкостью удается разделять смеси ионов нескольких металлов. Разделенные компоненты удается регистрировать с очень высокой чувствительностью. Многие варианты разделения стали возможными благодаря применению новых элюентов, ионообменных смол с малой емкостью и новых детектирующих устройств. Особенно эффективен кондуктометрический способ детектирования, и поэтому большая часть книги посвящена вопросам его применения; но наряду с ним представляют интерес и другие способы детектирования.

В книге термин «ионная хроматография» используется в широком смысле: для описания современных приемов разделения *ионов* (катионов и анионов) хроматографическим методом с автоматической регистрацией разделенных частиц. Хотя за последние несколько лет ионная хроматография шагнула далеко вперед, сделать предстоит еще очень многое. Главное, нужно научиться быстро разделять смеси, содержащие множество разнообразных анионов или катионов. Уже заложены прочные основы метода, и мы убеждены, что быстрый прогресс в этом направлении будет продолжаться.

Мы выражаем благодарность нашему коллеге профессору Габриэле Шмуклер за помощь в разработке одноколоночной ионохроматографической системы и высоко ценим полезные замечания и поддержку профессора Уолтера Дженнингса. Нам доставляет удовольствие выразить искреннее признание нашей машинистке Рут Торнтон за ее необычайно активную помощь.

Дж. Фритц, Д. Гьерде, К. Поланд

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Терминология и определения

Ионообменная хроматография является методом разделения веществ по их способности мигрировать по ионообменной колонке или по пластине, покрытой ионообменником. Ионы (катионы и анионы) разделяются в результате ионообменных реакций, характерных для каждого типа ионов. Хроматография, в которой молекулы веществ, например сахаров [1] или карбоновых кислот [2], разделяются на ионообменной колонке, но не путем ионообменных реакций, называется ионоэксклюзионной распределительной хроматографией.

Описано много методик разделения с помощью ионного обмена как неорганических, так и органических ионов (см., например, книги Сэмюэлсона [3], Коркиша [4], Римана и Уолтона [5], а также обзоры по ионному обмену, периодически публикуемые в журнале Analytical Chemistry). Во многих случаях хроматографического разделения пользуются частицами смол достаточно большого размера и потоком элюента, движущегося под действием собственного веса, и осуществляют сбор фракций и неприборную регистрацию разделенных веществ. Такое разделение, как правило, происходит медленно, а число компонентов в пробе, которое можно разделить в течение разумного промежутка времени, ограничено.

Для применения хроматографии в аналитических целях разделение должно быть «высокоэффективным». Такое разделение достигается при использовании колонок сравнительно небольшого диаметра, заполненных однородными мелкими частицами наполнителя, введении проб малого объема, постоянном потоке элюента (подаваемого обычно насосом) и в особенности автоматичес-

ком детектировании разделенных компонентов пробы. Высокая эффективность жидкостной хроматографии органических веществ была достигнута к 1970-м годам, в то время как развитие техники хроматографического разделения неорганических ионов несколько задержалось.

Начиная с 1971 г. опубликован ряд статей, в которых описано применение автоматического спектрофотометрического детектирования ионов металлов, разделенных с помощью ионообменной хроматографии [6]. В 1975 г. Смолл, Стивенс и Бауман [7] предложили новый метод ионной хроматографии, воспользовавшись автоматическим кондуктометрическим детектированием. Значение этой работы очень велико, поскольку впервые была продемонстрирована возможность быстрого разделения и количественного определения обычных неорганических и органических ионов. Термин «ионная хроматография» введен в практику и употребляется многими авторами для обозначения процесса разделения как анионов, так и катионов, в котором одна ионообменная колонка используется для разделения, а другая, компенсационная («подавляющая») колонка — для удаления большей части ионов элюента; детектирование ведется по электропроводности.

Термин «ионная хроматография» достаточно распространен, однако его употребление для конкретной системы, включающей детектор электропроводности, представляется излишне ограниченным, и мы вкладываем в него более широкий смысл. Ионная хроматография по логике относится к процессу хроматографирования ионов. Поэтому в настоящей книге мы будем употреблять этот термин в качестве общего названия процесса, в котором с целью анализа ионы разделяются хроматографически. Одно из дополнительных условий заключается в том, что термин «ионная хроматография» определяет такое разделение, которое завершается тем или иным способом автоматического детектирования. Мы считаем этот термин вполне пригодным и, употребляя его, будем подразумевать более или менее «высокоэффективную» технику разделения. Как правило, ионная хроматография будет относиться к варианту разделения на ионообменной колонке.

В тех случаях, когда необходимо более точное определение, будем пользоваться названиями «катионная хроматография» и «анионная хроматография». Эти названия характеризуют хроматографическое разделение соответственно катионов и анионов с применением автоматического детектирования.

В книге мы описываем и сравниваем два основных метода ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Первый метод, впервые предложенный Смоллом и сотр. [7], представляет собой двухколоночный метод, а другой метод, разработанный Гьерде, Фритцем и Шмуклер [8, 9], является одноколоночным. Тщательный подбор разделяющей колонки и элюента позволяет исключить компенсационную колонку. Некоторые исследователи, сравнивая оба метода, применяют название «ионная хроматография с компенсацией» в отличие от «ионной хроматографии без компенсации» или название «ионная хроматография с колоночной компенсацией» в отличие от «ионной хроматографии с электрической компенсацией». Нам кажется, что эти названия вводят в заблуждение и даже ошибочны. В обоих вариантах ионной хроматографии генерируется фоновый сигнал, который необходимо компенсировать электрически. Кроме того, некоторые типы элюентов после прохождения через компенсационную колонку в действительности дают даже более высокую фоновую электропроводность (причины этого явления обсуждаются в гл. 5). Нам кажется, что термины «одноколоночная ионная хроматография» и «двухколоночная ионная хроматография» являются более точными.

1.2. Ранний период развития ионообменной хроматографии

В химической литературе есть описания многих удобных и полезных методик для извлечения ионов, мешающих количественному анализу, и для разделения катионов или анионов с помощью ионообменной хроматографии. Хотя эти методики часто уступают в скорости и в возможности автоматизации процесса современной аналитической хроматографии, они тем не менее эффективны и заслуживают внимания. Их следует опробовать,

приспосабливая к современным хроматографическим приемам работы и оборудованию.

Первые приспособления для ионообменной хроматографии отличаются от современных приборов способом введения элюента и пробы в колонку, типом смолы и размерами колонки, а также способом детектирования. Раньше обычно применяли выпускавшиеся промышленностью анионо- и катионообменные смолы, которые различали только по размеру частиц после рассеивания. Чаще всего пользовались смолами, частицы которых проходили через сито с размером ячейки 100 меш (0,149 мм), но задерживались ситом с отверстиями 200 меш (0,074 мм). Типичные колонки имели внутренний диаметр 10—20 мм и длину 100—500 мм. Колонку заполняли смолой без особых предосторожностей. После введения пробы в верхнюю часть колонки через нее непрерывно подавали подходящий элюент, который обеспечивал перемещение ионов пробы вдоль колонки и отделение их друг от друга. Часто элюент двигался под действием собственного веса, в результате чего скорость потока иногда оказывалась небольшой, а поток неравномерным. Обычно разделение длилось довольно долго.

Классический способ регистрации разделения был периодическим. Фракции элюента после колонки собирали с помощью автоматических коллекторов фракций, определявших размер фракции по числу капель, накапливая фиксированный объем или меняя его через заданный интервал времени. Каждую фракцию анализировали химически и получали хроматограмму, нанося на график количество вещества в соответствующей фракции в зависимости от номера фракции либо среднего объема элюента в каждой фракции. Излишне говорить, что этот процесс утомителен и резко ограничивает практическую разделительную способность ионообменной хроматографии.

Емкость применявшихся раньше ионообменных смол обычно составляла 2—4 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$. Высокая емкость колонки (емкость смолы, умноженная на ее массу) оказывала влияние на разделение в нескольких направлениях. Для элюирования большинства ионов необходимы были высокие концентрации элюента. Чтобы достичь наилучшего соотношения между коэффициентами распределе-

ния или объемами элюирования, обычно применяли ступенчатое изменение состава элюента. Однако даже при таких условиях общие объемы элюирования оказывались большими: от нескольких сотен миллилитров до нескольких литров в особых случаях.

1.3. Современные варианты ионообменного разделения

Современная ионообменная хроматография быстрее и удобнее, а также обладает более высокой разделительной способностью, чем классические методы. Повышение эффективности достигнуто в основном благодаря четырем факторам: 1) лучшей конструкции узлов хроматографических приборов; 2) более эффективным ионообменным смолам и колонкам; 3) меньшим размерам проб и 4) автоматическому детектированию разделенных веществ.

Для современной ионообменной хроматографии используются смолы с постоянным размером частиц в пределах 5—50 мкм. Частицы ионообменных смол несколько крупнее, чем наполнители с обращенной фазой для жидкостной хроматографии. Ионообменники представляют собой либо органические смолы с частицами сферической формы, либо пористый силикагель, с которым химически связана ионообменная фаза. Как и при анализе органических продуктов методом жидкостной хроматографии, для достижения высокой эффективности ионообменные колонки должны быть правильно заполнены. Колонки имеют длину 250—1000 мм и внутренний диаметр 2—5 мм. Для уменьшения размывания пиков в современных системах применяют соединительные трубки малого диаметра (0,3 мм). Предпочтение отдается колонкам из нержавеющей стали, хотя для работы с коррозионно-активными элюентами необходимы пластиковые или стеклянные колонки.

В первых ионообменных хроматографических методиках обычно требовалась очень большая проба, чтобы количество вещества было достаточным для неприборного детектирования. В высокоэффективной хроматографии объем пробы невелик (обычно 10—100 мкл), а ко-

личество каждого компонента в пробе может иметь порядок микрограммов (минимальное количество вещества зависит от чувствительности детектора). Это позволяет получить гораздо более узкие пики и значительно улучшить качество разделения.

Возможно, наиболее важным аспектом современной ионообменной хроматографии является применение систем автоматического детектирования, обеспечивающих непрерывную запись сигнала самописцем. Отсутствие подходящих детекторов для ионов, не поглощающих в ультрафиолетовой области спектра, по-видимому, сдерживало развитие автоматической ионообменной хроматографии, особенно для неорганических веществ. Однако в настоящее время превосходными датчиками для ионообменной хроматографии являются спектрофотометрические детекторы, в которых используется окрашивающий реагент, недавно созданные электрохимические детекторы и особенно детекторы электропроводности.

1.4. Построение настоящей книги

Некоторые из классических методик ионообменного разделения неорганических веществ эффективны и оригинальны. Они являются ценным источником хроматографической информации. В гл. 2 дан обзор основных принципов разделения методом ионной хроматографии, которые иллюстрируются характерными примерами. Обсуждаются также приемы работы и конструкция колонок, смóлы и детекторы.

В гл. 3 обсуждаются различные типы детекторов, применяемых в ионной хроматографии. Наиболее подробно описаны спектрофотометрический детектор, работающий в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, и электрохимический детектор. Обсуждаются области применения и ограничения соответствующих методов детектирования.

Следующие четыре главы посвящены системам хроматографического разделения, в которых применяется детектор электропроводности. В гл. 4 обсуждаются двухколоночные методы хроматографирования анионов с привлечением кондуктометрического детектора. В ос-

нове большинства этих методов лежит уникальная запатентованная система, в которой для разделения ионов используется анионообменная колонка. Вторая (катионообменная) колонка снижает проводимость элюента до низкого уровня и усиливает проводимость, обусловленную анионами пробы и их противоионами.

В гл. 5 рассматривается система разделения анионов, в которой элюент обладает столь низкой электропроводностью, что достаточно лишь одной колонки. Поэтому разделяющая колонка устанавливается непосредственно перед детектором. Здесь же обсуждаются специальные требования, предъявляемые к смолам и элюентам.

Главы 6 и 7 посвящены разделению катионов соответственно двухколоночным и одноколоночным методами. В них приведены примеры разделения аминов и щелочных и щелочноземельных металлов. В гл. 7, кроме того, рассмотрены примеры разделения переходных металлов.

Варианты разделения с помощью ионной хроматографии в сочетании с спектрофотометрическим и электрохимическим детектированием обсуждаются в гл. 8. Особое внимание уделено разделению ионов металлов. Рассмотрены методы прямого детектирования и детектирования после обработки элюата.

Оборудование, элюенты и колонки, применяемые в обычной современной ионоэксклюзионной хроматографии, аналогичны применяемым в ионной хроматографии. В гл. 9 приведено несколько примеров разделения слабых кислот с помощью ионоэксклюзионной распределительной хроматографии.

Литература

1. *Scobell H. D., Brobst K. M., Steel E. M.* Cereal Chemistry, 1977, **54**, 905.
2. *Turkelson V. T., Richards M.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1421.
3. *Samuelson O.* Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1963.
4. *Korkisch J.* Modern Methods for Separation of the Rare Elements, Pergamon, Oxford, 1969.

5. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. — М.: Мир, 1973.
6. *Seymour M. D., Sickafoose J. P., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1971, **43**, 1734.
7. *Small H., Stevens T. S., Bauman W. S.* Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.
8 *Gjerde D. T., Fritz J. S., Schmuckler G.* J. Chromatogr., 1979, **186**, 509.
9. *Gjerde D. T., Schmuckler G., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1980, **187**, 35.

Глава 2

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Катионо- или анионообменные смолы, пригодные для колоночного разделения, готовят на основе сферических частиц органических полимеров или путем нанесения на однородные частицы пористого силикагеля ионообменного материала. В главе кратко рассматриваются различные константы, характеризующие условия равновесия и определяющие ионообменное разделение. Разделения катионов или анионов достигают благодаря различиям в их сродстве к смоле или комплексообразованию ионов пробы в растворе.

Краткое содержание

Большинство ионообменных разделений неорганических ионов проводят на колонках, содержащих катионообменную, анионообменную или хелатную ионообменную смолу. В качестве катионообменников обычно используют органические полимеры с функциональными сульфогруппами, присоединенными к бензольным кольцам полимера. Наиболее распространенными анионообменниками являются органические полимеры с четвертичными аммониевыми функциональными группами. Эффективность хроматографического разделения повышается при использовании колонок, тщательно заполненных однородными частицами сферической формы и малого размера. Для разделения органических ионов пользуются высокоэффективными наполнителями, состоящими из мелких пористых частиц силикагеля, покрытых ионообменным материалом, но пока такие наполнители не нашли широкого применения для разделения неорганических ионов.

В данной главе рассмотрены параметры, связанные с ионообменным равновесием, такие, как коэффициент селективности и коэффициент распределения. Эти характеристики специфических ионообменных систем обычно определяют экспериментально, обеспечивая условия равновесия раствора известного состава с определенной массой смолы и измеряя затем количество обменявшихся ионов в каждой фазе. В современной ионообменной хроматографии вместо коэффициента распределения часто удобнее пользоваться коэффициентом емкости k'. Коэффициент емкости можно измерить в серии экспериментов по установлению равновесия, но обычно его проще определять непосредственно из объемов (или времен) удерживания.

При разделении катионов металлов можно опираться на различие их сродства к катионообменной смоле, однако чаще предпочитают способ разделения, основанный на селективном комплексообразовании в элюенте. Для обеспечения хроматографического разделения анионов часто оказывается достаточным различие в их сродстве к анионообменной смоле, когда для перемещения ионов пробы вдоль колонки в элюент вводят конкурирующий ион. Многие ионы металлов образуют анионные комплексы с хлор-ионом или другими неорганическими анионами; эту способность можно использовать для разделения металлов на анионообменной колонке. Введение в состав элюента органического растворителя существенно увеличивает комплексообразование, и этот прием подходит для разделения как на катионообменных, так и на анионообменных колонках. Для избирательного концентрирования ионов металлов и быстрого группового их отделения представляется привлекательным использование хелатных смол.

2.1. Ионообменные смолы

Многие продукты, такие, как глины, природные и синтетические цеолиты, определенные сорта стекол, некоторые неорганические оксиды и нерастворимые соли, а также органические полимеры с функциональными группами обладают способностью обменивать один ион

на другой. Гораздо важнее для ионообменной хроматографии ионообменники, приготовленные на основе органических полимеров, например сополимеров стирола и дивинилбензола, либо пористого силикагеля или другого носителя, с которым химически связан ионообменный материал. Ионообменные материалы можно подразделить на катионообменники, анионообменники и хелатные ионообменники.

2.1.1. Органические смолы

Органические катионо- и анионообменные смолы чаще всего получают из сополимеров стирола с поперечными связями. Например, наиболее распространенную катионообменную смолу готовят путем сульфирования бензольных колец сополимера стирола с дивинилбензолом. Для создания поперечных связей между линейными цепочками полистирола при полимеризации в смесь добавляют различные количества дивинилбензола (ДВБ). Чтобы получить полимер в виде мелких сферических частиц, осуществляют эмульсионную полимеризацию.

Смолы, на основе которых готовят катионо- и анионообменники, можно подразделить на микро- и макропористые. Большинство первых работ было проведено с микропористыми ионообменными смолами. Они обладают структурой геля, содержащей значительное количество воды. Ионообменные смолы с небольшим количеством поперечных связей являются мягкими гелями и способны сильно набухать или давать усадку при переводе из одной ионной формы в другую. Микропористые полистирольные смолы содержат около 8% ДВБ в исходной полимеризуемой смеси с целью создания требуемой степени сшивания. Гелеобразные смолы с высокой степенью сшивания обладают способностью отторгать крупные ионы, а диффузия ионов обычных размеров в объеме геля может оказаться медленнее, чем требуется.

Макропористые смолы готовят с помощью специального процесса эмульсионной полимеризации, в результате которого сферические частицы смолы приобретают жесткую структуру. Каждая отдельная частица смолы

состоит из множества сплошных микросфер с порами и каналами. Средний размер пор можно менять. Поры и каналы макропористых смол проницаемы для ионов, причем жесткая структура полимера существенно снижает степень набухания и сжатия при изменении ионной формы смолы. Макропористые смолы особенно полезны при проведении ионного обмена в органических растворителях.

Ионообменные смолы создаются путем химического введения в структуру полимерных частиц соответствующих функциональных групп. Наиболее распространенный тип катионообменника содержит функциональные сульфогруппы, хотя иногда пользуются «слабокислыми» катионообменными смолами, содержащими карбоксильные группы. Сульфогруппы внедряют путем сульфирования бензольных колец в сополимерах стирола и дивинилбензола. Они являются активными ионообменными группами смолы. Анионная SO_3^--группа химически связана со смолой, поэтому ее подвижность сильно ограничена. Однако протон (противоион) может свободно перемещаться и замещаться другим катионом. Например, если раствор хлорида натрия привести в контакт с катионообменной смолой в H^+-форме, будет происходить реакция обмена

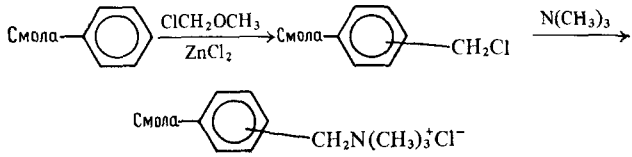
$$\text{Смола}-SO_3^-H^+ + Na^+ \rightleftarrows \text{Смола}-SO_3^-Na^+ + H^+$$

Если эта реакция доходит практически до конца, то говорят, что смола находится в натриевой (ионной) форме.

Емкость смолы обычно выражается в миллиэквивалентах обмениваемого иона на 1 г смолы. Выпускаемые промышленностью катионообменные смолы содержат примерно одну функциональную группу на одно бензольное кольцо и имеют емкость обмена около 4,5 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$.

Анионообменные смолы получают путем реакции хлорирования бензольных колец в сополимере стирола и дивинилбензола с последующим алкилированием алифатическим амином. Наиболее распространенный тип анионообменной смолы содержит четвертичную аммониевую функциональную группу, вводимую при алкилиро-

вании триметиламином



В этих смолах подвижен только анион, который может замещаться другим анионом. Емкость смолы обычно составляет 3,5—4,0 мэкв.·г$^{-1}$ для смолы со структурой геля и около 2,5 мэкв.·г$^{-1}$ для макропористой смолы.

2.1.2. Ионообменники на основе силикагеля

Совсем недавно созданы ионообменные материалы, приготовляемые на основе пористых силикагелей, применяемых в качестве наполнителей для колонок в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Типичный поверхностно-пористый наполнитель для анионообменной хроматографии получают путем нанесения на частицы силикагеля (диаметр 25—37 мкм) полимера лаурилметакрилата (молекулярная масса 500), содержащего четвертичную аммониевую функциональную группу. Емкость ионного обмена такого наполнителя (в сухом виде) составляет 0,012 мэкв.·г$^{-1}$, и для него рекомендуется рабочий диапазон pH 4—9. Типичная поверхностно-пористая катионообменная смола для хроматографии состоит из частиц силикагеля диаметром 25—37 мкм с нанесенным на них слоем низкомолекулярного сульфированного фторуглеродного полимера. Емкость обмена этого наполнителя очень мала (около 0,005 мэкв.·г$^{-1}$).

Ионообменные смолы на основе микрочастиц силикагеля сейчас предпочитают поверхностно-пористым смолам, по крайней мере для хроматографического разделения органических анионов или катионов. Их органическая часть обычно химически связывается с OH-группами силикагеля в результате реакции последних с хлорсиланом или алкоксисиланом. В состав органической части входят сульфогруппы или четвертичные аммониевые группы. Микрочастицы этих ионообменников обычно имеют диаметр около 10 мкм и емкость обмена менее 1 мэкв.·г$^{-1}$. Снайдер и Киркланд [1] составили таблицы,

в которых перечислены типы и свойства выпускаемых промышленностью материалов для высокоэффективной ионообменной хроматографии. Следует подчеркнуть, что эти ионообменные материалы применяли для разделения почти исключительно органических продуктов.

2.1.3. Хелатные смолы

Хелатные ионообменные смолы могут связывать ионы некоторых металлов (или образовывать с ними комплексы), не реагируя с остальными. За счет увеличения кислотности раствора пробы достигается дополнительная селективность, так как связываются лишь те ионы металлов, которые с функциональными группами смолы образуют наиболее прочные хелаты. Благодаря высокой селективности часто можно сконцентрировать, а затем элюировать нужный ион металла с помощью лишь очень короткой колонки. Примеры хроматографического разделения с применением хелатных смол приведены в разд. 2.5.

Помимо селективности, необходима высокая скорость образования и распада хелата металла со смолой. Благоприятным кинетическим характеристикам способствует выбор быстро взаимодействующих с ионными частицами функциональных групп. Физическая структура матрицы смолы также существенна. Пористые смолы взаимодействуют быстрее, поскольку ионы металлов могут легко проникать сквозь материал смолы и вступать в контакт с реакционными центрами. Установлено, что наилучшим исходным материалом для приготовления хелатных смол, пригодных для аналитической хроматографии, является смола XAD-4 фирмы Rohm and Haas с большим количеством мелких пор (50Å) и большой удельной поверхностью (780 м^2/г).

2.2. Ионообменное равновесие

Обмен между двумя ионами A и B отражают уравнение (2-1а) для одновалентных ионов и уравнение (2-1б) для ионов с различными зарядами:

$$A_s + B_r \rightleftarrows A_r + B_s \qquad (2\text{-}1а)$$

$$bA_s + aB_r \rightleftarrows bA_r + aB_s \qquad (2\text{-}1б)$$

В этих уравнениях индекс s обозначает принадлежность к жидкой фазе (растворителю), а индекс r — к твердой фазе (смоле).

Константу равновесия, часто называемую коэффициентом селективности, для этих равновесий выражают следующим образом:

$$k_B^A = [A]_r [B]_s / ([B]_r [A]_s) \qquad (2\text{-}2a)$$

$$k_B^A = [A]_r^b [B]_s^a / ([B]_r^a [A]_s^b) \qquad (2\text{-}2б)$$

Квадратными скобками обозначена концентрация ионов в миллимолях на 1 мл жидкой фазы и в миллимолях на 1 г твердой фазы.

2.2.1. Коэффициент распределения

Массовый коэффициент распределения D_g для обмениваемого иона A определяется соотношением

$$D_g = [A]_r / [A]_s \qquad (2\text{-}3)$$

Некоторые исследователи пользуются объемным коэффициентом распределения D_v:

$$D_v = D_g \rho \qquad (2\text{-}4)$$

где ρ — плотность слоя смолы:

$$\rho = [\text{Масса сухой смолы (г)}] / [\text{Объем слоя смолы (мл)}] \qquad (2\text{-}5)$$

Экспериментально массовый коэффициент распределения ионов A для данного элюента определяют, создавая условия для равновесия между известным объемом стандартного раствора и известной массой смолы и вычисляя результат по уравнению (2-3). Величину D_v для данного иона находят из объема удерживания при элюировании его выбранным элюентом из небольшой ионообменной колонки:

$$V = D_v + 1 \qquad (2\text{-}6)$$

где V — объем удерживания иона A в единицах объема слоя колонки. Этот метод не годится для условий, когда значение D_v очень велико.

В общем случае сродство ионообменника к иону возрастает с увеличением заряда иона. Для одновалентных

ионов щелочных металлов коэффициент распределения возрастает с увеличением атомной массы иона. Для ионов металлов II группы удерживание ионообменником возрастает в последовательности: магний(II) < <кальций(II) <стронций(II) <барий(II). Величины D_g или D_v для некоторых ионов в различных условиях элюирования будут приведены в разделах, иллюстрирующих принципы хроматографического разделения.

2.2.2. Коэффициент емкости

В хроматографии вместо коэффициента распределения обычно пользуются коэффициентом емкости k'. Коэффициент емкости для иона A (иногда называемый массовым коэффициентом распределения) представляет собой количество (но не концентрацию) его в твердой фазе, находящейся в колонке, деленное на количество жидкой фазы. Подставляя это отношение в уравнение (2-3), получим следующие выражения:

$$D_g = k' \text{ [Количество раствора (мл)]/[Количество смолы (г)]} \quad (2\text{-}7а)$$

или

$$k' = D_g \text{ [Количество смолы (г)]/[Количество раствора (мл)]} \quad (2\text{-}7б)$$

Эти выражения показывают, что коэффициент емкости можно вычислить из коэффициентов распределения, полученных в серии экспериментов по установлению равновесия между смолой и раствором ионов. Однако в современной хроматографии обычно удобнее измерять коэффициент емкости по объему удерживания V или времени удерживания t элюируемого иона. При этом необходимо знать «мертвый» объем V_0 или «мертвое» время t_0 колонки, которые можно получить путем измерения V или t неудерживаемого вещества, введенного в колонку. (Неудерживаемое вещество должно легко детектироваться и может быть либо в молекулярном, либо в ионном состоянии.) Для вычисления коэффициента емкости пользуются одним из следующих уравнений:

$$k' = (V - V_0)/V_0 \quad (2\text{-}8а)$$

$$k' = (t - t_0)/t_0 \quad (2\text{-}8б)$$

2.3. Хроматографическое разделение на колонках с катионообменной смолой

2.3.1. Разделение на основе различий в сродстве

Опубликованы обширные данные по селективности сульфированного полистирольного ионообменника BIO-RAD AG 5OW-X8 к катионам в кислых растворах [2—4]. Этот ионообменник является очищенной смолой с 8% сшивающего компонента фирмы Dow. Селективность представлена как зависимость массовых коэффициентов распределения ионов металлов от концентрации минеральной кислоты в жидкой фазе. Данные для растворов хлорной кислоты [2], вероятно, лучше всего отражают истинную селективность, поскольку перхлорат-анион является очень слабым комплексообразующим агентом.

Результаты для хлористоводородной кислоты [3] в некоторых случаях указывают на комплексообразование между катионом металла и анионом хлора. Например, кадмий (II) в 0,5 М хлористоводородной кислоте имеет $D_g = 6{,}5$, а в 0,5 М хлорной кислоте $D_g = 101$. Кальций (II), который не обладает заметной способностью к образованию комплексов, в 0,5 М хлорной кислоте имеет $D_g = 147$, а в 0,5 М хлористоводородной кислоте $D_g = 151$. Данные для азотной и серной кислот в отдельных случаях также демонстрируют комплексообразование [4].

Фритцу и Карракеру [5] удалось разделить двух- и трехзарядные катионы металлов с использованием в качестве элюента раствора, содержащего двухзарядный этилендиаммониевый катион ($ЭДАН_2^{2+}$). Большинство катионов двухвалентных металлов эффективнее элюируется из короткой катионообменной колонки только в среде 0,1 М $ЭДАН_2^{2+}$ в отличие от элюента с минеральными кислотами (1—2 М H^+). Большинство исследованных ионов металлов можно элюировать с помощью 0,5 М перхлората этилендиаммония.

2.3.2. Разделение на основе различий в образовании комплексов

Ряд неорганических кислот по отношению к ионам металлов демонстрирует избирательную способность образовывать комплексы. Комплексы, включающие ионы

металла, являются нейтральными или анионными и поэтому быстро элюируются, в то время как остальные катионы задерживаются ионообменной колонкой. Комплексообразующими кислотами являются HF, HCl, HBr, HI, HCN и H_2SO_4. Например, ртуть(II), висмут(III), кадмий(II), цинк(II) и свинец(II) образуют комплексы с бром-ионом и в 0,1—0,6 М хлористоводородной кислоте элюируются в указанной последовательности [6]. Большинство других катионов металлов остается в колонке. С фтор-ионом анионные комплексы образуют ионы алюминия(III), молибдена(VI), ниобия(V), олова(IV), тантала(V), урана(VI), вольфрама(VI) и циркония(IV). Они быстро элюируются из колонки с катионообменником в H^+-форме в среде 0,1—0,2М HF[7]. Помимо перечисленных кислот, в разбавленных растворах пероксида водорода также образуются и селективно элюируются из катионообменной колонки комплексы с ниобием (V), танталом (V), молибденом (VI), вольфрамом (VI) и ванадием (V).

При нагревании летучесть перечисленных выше элюентов возрастает, и они мешают проведению колориметрического, титриметрического и других видов химического определения разделенных ионов металлов. С помощью комплексообразования чаще всего осуществляют групповое отделение, и в отличие от разделения на ионы отдельных металлов для этого вполне достаточно короткой ионообменной колонки.

В другом полезном варианте группового отделения по принципу «все или ничего» применяют элюент, содержащий 0,1 М винную кислоту и 0,01 М азотную кислоту [9]. В такой кислой среде сурьма (V), молибден (VI), тантал (V), олово (IV) и вольфрам (VI) образуют комплексы с винной кислотой, а свинец (II) и многие другие катионы металлов не включаются в комплексы и удерживаются катионообменником. Образцы, содержащие олово (IV), необходимо вводить в колонку в виннокислом растворе.

В некоторых случаях для хроматографического разделения целого ряда ионов металлов с успехом используют элюент, содержащий органический комплексообразующий реагент. Характерным примером такого использования является разделение ионов редкоземельных металлов

в растворе α-оксиизомасляной кислоты в качестве элюента [10]. Однако в подобных случаях требуется время для установления в колонке необходимого равновесного значения pH. Иногда применяют градиентное элюирование, т.е. в процессе хроматографического разделения меняют либо pH, либо концентрацию элюента.

2.3.3. Влияние органических растворителей

Катионы металлов обычно значительно легче образуют комплексы с неорганическими анионами в органических растворителях, чем в воде. Например, для перевода розового катиона кобальта (II) в голубой анион хлорида кобальта (II) необходима 4—5 М хлористоводородная кислота. В растворе с преобладающим содержанием ацетона интенсивное голубое окрашивание в присутствии кобальта (II) образуется в очень разбавленной хлористоводородной кислоте. Таким образом, область применения ионообменного группового разделения существенно расширяется, если его проводить в смеси воды с органическим растворителем.

Фритц и Реттиг [11] показали, что цинк (II), железо(II), кобальт(II), медь(II) и марганец(II) можно отделить друг от друга на короткой катионообменной колонке с помощью элюента, представляющего собой раствор HCl с постоянной низкой концентрацией в водно-ацетоновой смеси со ступенчато увеличивающимся содержанием ацетона от 40 до 95%.

Позже были опубликованы [12] обширные таблицы коэффициентов распределения для ионов металлов в системах вода — ацетон — хлористоводородная кислота.

Коркиш и сотрудники исследовали влияние этанола, уксусной кислоты, этиленгликоля и многих других растворителей на ионообменную способность ионов металлов в системах, содержащих хлористоводородную и другие комплексообразующие кислоты.

2.4. Хроматографическое разделение на анионообменных колонках

2.4.1. Разделение на основе различий в сродстве

Во многих случаях сродство обычных анионов к анионообменной смоле велико. В табл. 2.1, взятой из классической работы Петерсона [13], приведены коэффициенты селективности для ряда анионов относительно хлориона, для которого коэффициент селективности принят равным 1,00. Коэффициент селективности меняется с изменением эквивалентной доли хлорида в твердой фазе (смоле); поэтому относительные величины селективности, очевидно, носят скорее качественный, чем количественный характер.

Таблица 2.1. **Коэффициенты селективности для анионов относительно иона хлора на смоле Dowex [13]**

Анион	Коэффициент селективности	Анион	Коэффициент селективности
Салицилат	32,2	Хлорид	1,00
Иодид	8,7	Бикарбонат	0,32
Феноксид	5,2	Моноортофосфат	0,25
Бисульфат	4,1	Формиат	0,22
Нитрат	3,8	Ацетат	0,17
Бромид	2,8	Аминоацетат	0,10
Цианид	1,6	Фторид	0,09
Бисульфит	1,3	Гидроксил	0,09
Нитрит	1,2		

Как будет показано в гл. 4 и 5, с помощью анионообменной хроматографии можно достичь превосходного разделения смесей анионов.

2.4.2. Разделение на основе комплексообразования

Краус и Нельсон из Окриджской национальной лаборатории (США) обнаружили, что в водных растворах хлористоводородной кислоты целый ряд ионов металлов

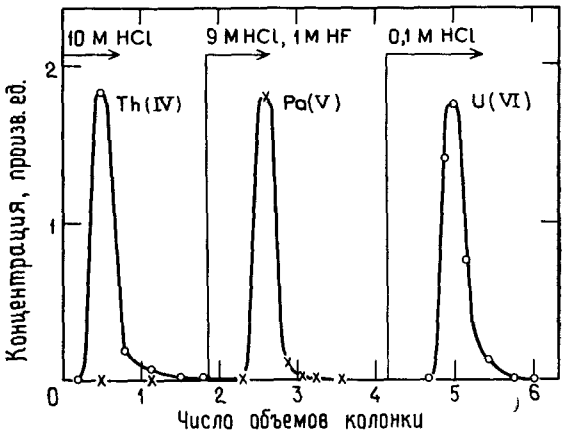


Рис. 2.1. Разделение ионов металлов на анионообменной смоле Dowex 1X10 (зерна размером 200 меш) [16].

образуют анионные комплексы, которые хорошо удерживаются анионообменными смолами. Для большинства ионов металлов зависимость D_v от молярной концентрации хлористоводородной кислоты проявляется при концентрации последней, характерной для данного металла, причем величина D_v растет по мере увеличения концентрации HCl. Во многих случаях эта величина достигает значений порядка 10^3. Краус и Нельсон [14] в 1956 г. опубликовали график, представляющий такие зависимости для большинства металлов, который широко воспроизводился в научной литературе (см., например, [15]).

Разделение обычно осуществляют, помещая образец в анионообменную колонку в достаточно концентрированном растворе HCl и элюируя несорбированные ионы металлов элюентом с такой же концентрацией HCl. Затем сорбированные ионы металлов элюируют один за другим, ступенчато снижая силу элюента (концентрацию HCl). На рис. 2.1 показан один из многих примеров разделения, опубликованных Краусом и сотр. [16].

Точно так же на анионообменнике можно отделить друг от друга и от остальных компонентов элементы, образующие анионные комплексы с фтор-ионом, если элюировать их элюентами, содержащими смесь HF и

HCl [17, 18]. Широкие исследования поведения ионов металлов на анионообменных колонках проводились и с элюентами, содержащими смесь H_2SO_4 — HF или HNO_3 — HF [19, 20].

Для большинства металлов были измерены коэффициенты анионообменного распределения в растворе серной кислоты [21, 22]. Уран(VI), торий(IV), молибден(VI) и некоторые другие элементы селективно удерживаются из таких растворов. Торий (IV) селективно поглощается анионообменниками из раствора примерно 6 М азотной кислоты [23].

2.4.3. Влияние органических растворителей

Как отмечалось выше при рассмотрении разделения на катионообменниках, использование сред с преобладанием органического растворителя существенно усиливает способность ионов металлов образовывать комплексы с галоидными и псевдогалоидными анионами. Такие комплексы обычно хорошо поглощаются анионообменной смолой. Опубликовано большое число примеров анионообменного разделения в частично неводных средах. Метод, разработанный Коркишем и Хазаном [24], особенно пригоден для группового отделения металлов, образующих комплексы с хлор-ионом, от металлов, не образующих таких комплексов. В этом методе используют короткую анионообменную колонку и элюент, состоящий из метанола (90—95%) и хлористоводородной кислоты (0,6 М). Ионы исследованных металлов либо удерживаются в виде узкой зоны, либо быстро проходят через колонку. Поэтому возникает ситуация типа «движется — не движется», при которой обеспечивается превосходное групповое отделение.

Хроматографическое разделение на индивидуальные ионы также возможно, и таких примеров опубликовано множество. Один из них представлен на рис. 2.2. Вопросы ионного обмена в неводных и смешанных средах освещены в обзоре [25].

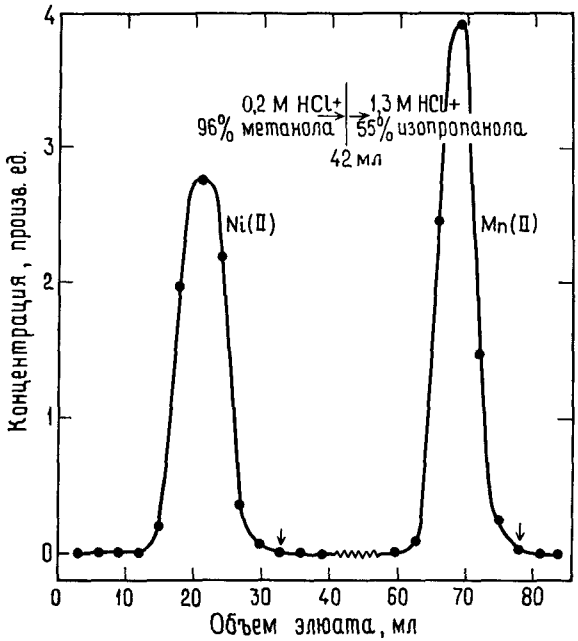


Рис. 2.2. Разделение никеля(III) и марганца(II) на колонке 60×22 мм со смолой Dowex 1X8 в среде частично неводных элюентов [38].

2.5. Разделение ионов металлов с помощью хелатных ионообменников

Селективность обычных катионообменных смол по отношению к ионам различных металлов несколько ограничена. Однако если в полимерную смолу ввести подходящую хелатообразующую функциональную группу, то часто удается удержать ионы лишь небольшого числа металлов. Другие хелатные смолы могут связывать более широкую группу ионов, при этом селективность достигается путем изменения pH среды. Хелатные смолы пригодны и при необходимости сорбировать ионы определенного металла (или ионов небольшой группы металлов) из растворов с очень высокой концентрацией соли металла, не образующего комплекса. Часто селективность

хелатной смолы столь велика, что для удерживания определенных металлов достаточна очень короткая колонка.

Первые применения хелатных смол описаны в обзорах [26, 27], а обзоры последних работ регулярно публикуются (через каждые два года) в журнале Analytical Chemistry (см., например, [28]).

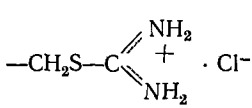
2.5.1. Смолы на основе иминодиуксусной кислоты

Первой появилась в продаже хелатная смола Dow A-1 (известная также под названием Chelex 100). Функциональная группа — $CH_2N(CH_2COOH)_2$ взаимодействует с ионами многих металлов, а желаемую селективность можно получить, меняя pH среды. Эту смолу использовали для предварительного концентрирования ионов металлов из водных растворов и для многих других аналитических задач. К сожалению, смола значительно набухает или дает усадку при изменении условий, что создает неудобства при заполнении колонок.

В 1970 г. Хирш и сотр. [29] приготовили смолу на основе иминодиуксусной кислоты и полимера с более высокой степенью сшивания, объем которой изменяется очень незначительно и которая вполне пригодна для работы в колонках. Хелатная смола XE-384 фирмы Rohm and Haas, очевидно, также содержит иминодиуксуснокислотную функциональную группу и по жесткости существенно превосходит смолу Dow.

2.5.2. Изотиурониевые смолы

В 1967 г. Костер и Шмуклер [30] описали и запатентовали ионообменник, содержащий изотиурониевую функциональную группу



Эта смола обладает превосходной селективностью по отношению к таким металлам, как золото и платина, которые, по-видимому, поглощаются в виде $AuCl_4^-$ и

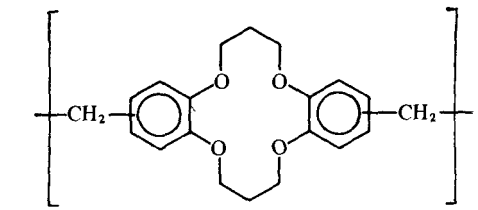
$PtCl_6^{2-}$ — противоионов тиурониевого катиона. Элюирование этих ионов затруднительно, и поэтому для извлечения благородных металлов смолу приходится разрушать.

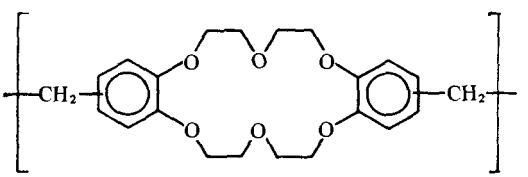
2.5.3. Новые смолы

В конце 1970-х и в 1980-х годах описано несколько превосходных смол для аналитических целей. Хелатные смолы, хорошо заполняющие колонки и быстро взаимодействующие с ионами металлов, можно приготовить на основе макропористых полимеров с высокой степенью сшивания.

В 1976 г. Мойерс и Фритц [31] присоединили к бензольным кольцам макропористой стирол-дивинилбензольной смолы функциональные группы — $COO(CH_2)_6OCOCH_2SH$. Полученная смола селективно поглощает золото (III), серебро (I), ртуть (II) и висмут (III) из сильнокислых растворов. Поглощенные ионы металлов можно элюировать последовательно различными элюентами.

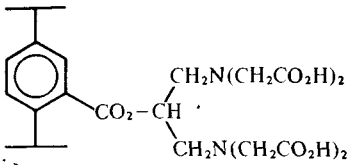
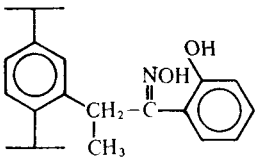
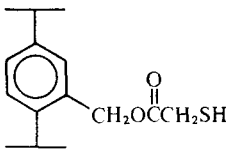
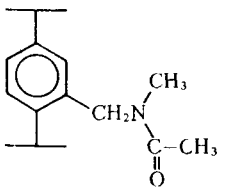
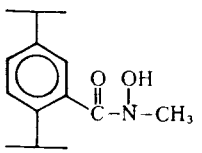
Блазиус и сотр. [32] приготовили много смол, содержащих краун-эфиры. Два примера таких смол:





Смолы с краун-эфирной группой поглощают ионы щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов в виде заряженного ионного комплекса металла со связываемым анионом, компенсирующим заряд. В этом случае хроматографическое разделение можно

Таблица 2.2. **Некоторые хелатные смолы на основе макропористой смолы XAD-4 фирмы Rohm and Haas с высоким содержанием полидивинилбензола**

Структура смолы	Поглощаемые ионы	Литература
	Cu (II), U (VI), Th (IV), Zr (IV) при pH 2,0	[33]
	Cu (II) при pH 3,5 Mo (VI) при pH 0—3	[34]
	Au (III), Ag (I), Hg (II), Bi (III)	[35]
	Au (III), металлы платиновой группы	[36]
	Ti (IV), Zr (IV), Mo (VI), Fe (III), Th (IV) и др.	[37]

осуществить, применяя в качестве элюента только воду. Опубликован очень хороший обзор таких работ [32].

Свойства некоторых других хелатных смол, характеризующихся исключительно высокой селективностью и универсальностью, перечислены в табл. 2.2. Хроматографическое разделение ионов, поглощаемых смолами этого типа, иногда удается осуществить на достаточно коротких колонках.

Литература

1. *Snyder L. R., Kirkland J. J.* Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2nd Ed., Wiley, New York, 1979, pp. 190, 198.
2. *Strelow F. W. E., Sondrop H.* Talanta, 1972, **19**, 1113.
3. *Strelow F. W. E.* Anal. Chem., 1960, **32**, 1185.
4. *Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. J. C.* Anal. Chem., 1965, **37**, 106.
5. *Fritz J. S., Karraker S. K.* Anal. Chem., 1959, **31**, 921; 1960, **32**, 957.
6. *Fritz J. S., Garralda B. B.* Anal. Chem., 1962, **34** 102.
7. *Fritz J. S., Garralda B. B.* Anal. Chem., 1961, **33**, 882.
8. *Fritz J. S., Dahmer L.* Anal. Chem., 1965, **37**, 1272.
9. *Strelow F. W. E., van der Walt T. N.* Anal.. Chem., 1975, **47**, 2272.
10. *Story J. N., Fritz J. S.* Talanta, 1974, **21**, 894.
11. *Fritz J. S., Rettig T. A.* Anal. Chem., 1962, **34**, 1562.
12. *Strelow F. W. E., Victor A. H., van Zyl C. R., Eloff C.* Anal. Chem., 1971, **43**, 870.
13. *Peterson S.* Ann. N. Y, Acad. Sci., 1953, **57**, 144.
14. *Kraus K. A., Nelson F.* Proc. First U. N. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, 1956. **7**, 113.
15. *Fritz J. S., Schenk G. H.* Quantitative Analytical Chemistry, 4th Ed., Allyn and Bacon, Boston, 1979, p. 422.
16. *Kraus K. A., Moore G. E., Nelson F.* J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 2692.
17. *Nelson F., Rush R. M., Kraus K. A.* J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**, 339.
18. *Headridge J. B., Dixon E. J.* Analyst, 1962, **87**, 32.
19. *Huff E. A.* Anal. Chem., 1964, **36**, 1921.
20. *Danielsson L.* Acta Chem. Scand , 1965, **19**, 1859.
21. *Danielsson L.* Acta Chem. Scand., 1965, **19**, 670.
22. *Strelow F. W. E., Bothma C. J. C.* Anal. Chem., 1967, **39**, 595.
23. *Fritz J. S., Garralda B. B.* Anal. Chem., 1962, **34**, 1387.
24. *Korkisch J., Hazan I.* Talanta, 1964, **11**, 1157.
25. *Heumann W. R.* Critical Revs. in Anal. Chem., 1971, **2**, 425.
26. *Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б.* ЖАХ, 1971, **26**, 2172.
27. *Салдадзе К. М., Копылова В. Д.* ЖАХ. 1972, **27**, 956.

28. *Walton H. F.* Anal. Chem., 1980, **52**, 15R.
29. *Hirsch H. F., Gancher E., Russo F. R.* Talanta, 1970, **17**, 483.
30. *Koster G., Schmuckler G.* Anal. Chim. Acta, 1967, **38**, 179.
31. *Moyers E. M., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1976, **48**, 1117.
32. *Blasius E., Janzen K. P., Adrian W., Klautke G., Lorschneider R., Maurer P. G., Nguyen Tien T., Scholten G., Stockemeyer J. Z.* Anal. Chem., 1977, **284**, 337.
33. *Moyers E. M., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1977, **49**, 418.
34. *King J. N., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1978, **153**, 507.
35. *Phillips R. J., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1504.
36. *Pohlandt C., Fritz J. S. J.* Chromatogr., 1979, **176**, 189.
37. *Phillips R. J., Fritz J. S.* Anal. Chem. Acta, 1980, **121**, 225.
38. *Fritz J. S., Pietrzyk D. J.* Talanta, 1961, **8**, 143.

Глава 3

ДЕТЕКТОРЫ

Для регистрации ионообменного разделения наиболее распространен кондуктометрический способ детектирования. Обсуждаются уравнения, описывающие электропроводность, и принципы детектирования. Рассматриваются также спектрофотометрические и электрохимические детекторы. Детекторы могут регистрировать ионы либо непосредственно после разделения, либо после перевода их в соответствующие производные. Описываются цветообразующие реагенты и дополнительное оборудование для осуществления детектирования.

Краткое содержание

Для автоматического детектирования ионов после ионообменного разделения нужно тщательно выбрать устройство, соответствующее данному элюенту и анализируемому образцу. Кондуктометрические детекторы измеряют проводимость раствора. Проводимость измеряется в обратных омах, и она пропорциональна числу ионов в растворе и их подвижности, причем каждый ион имеет только ему присущую подвижность. Приведены уравнения, позволяющие предсказать проводимость раствора.

Детекторы, работающие в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, обладают селективностью. Они характеризуются высоким качеством изготовления и легкостью изменения селективности путем настройки на соответствующие длины волн излучения. Ионы могут анализироваться по поглощению излучения либо непосредственно, либо после образования светопоглощаю-

щего комплекса с цветообразующим реагентом. Анионы хлора, брома и иода, нитрат-ионы, нитрит-ионы и другие ионы поглощают в интервале длин волн 190—210 нм. Рассматривается поглощение света комплексами металлов с хлор-ионом. Цветообразующий реагент 4-(2-пиридилазо)-резорцин может взаимодействовать с ионами 34 металлов с образованием светопоглощающих комплексов. Смешение реагента с элюатом должно происходить быстро и эффективно, а смесительная камера должна иметь малый объем, чтобы снизить размывание пиков.

Наиболее распространенным типом электрохимических детекторов является амперометрический, однако очень полезными могут оказаться кулонометрические детекторы. В электрохимических детекторах осуществляется принцип электролиза электроактивных частиц до соответствующих продуктов. Процессом электролиза можно управлять путем изменения приложенного напряжения и типа ячейки. Амперометрические детекторы превращают 1—10% электроактивных ионов, а кулонометрические — до 100%. Ионы можно регистрировать непосредственно или в виде их производных, которые получают после колонки. Большинство детекторов работает при постоянном напряжении, но может оказаться полезной и импульсная подача напряжения. В главе приводится описание конструкции некоторых детектирующих устройств.

3.1. Введение

Детекторы для ионообменного хроматографического разделения обеспечивают непрерывную регистрацию концентрации анализируемых ионов в элюате в присутствии ионов элюента. Конструкция автоматической детектирующей системы иногда бывает довольно сложной. Очень важно правильно выбрать тип элюента, его концентрацию и величину pH, необходимые для ионообменного разделения. Не менее важно, чтобы детектор был согласован как с элюентом, так и с анализируемыми ионами, т. е. он должен реагировать на анализируемые ионы, но не на ионы элюента. Зная принцип работы детектора, можно наиболее полно реализовать потен-

циальные возможности ионохроматографической системы.

В настоящей главе разбираются несколько типов детекторов, а также обсуждаются сопутствующие химические и физические явления и их взаимосвязь с конструкцией детекторов. В ионной хроматографии широко используется кондуктометрическое детектирование, и потому на этот тип устройств обращается основное внимание. Для регистрации ионообменного разделения пригодны также спектрофотометрический и электрохимический детекторы.

3.1.1. Селективные и универсальные детекторы

Для автоматического детектирования ионов при ионообменном разделении применяют разнообразные устройства. Детекторы можно разделить на универсальные и селективные. Универсальные детекторы реагируют на все ионы, находящиеся в детектирующей ячейке. Одним из примеров универсального детектора является кондуктометрический, поскольку все ионы, находящиеся в растворе, проводят электрический ток. Спектрофотометрический, электрохимический, пламенно-эмиссионный и атомно-абсорбционный детекторы являются селективными, поскольку они реагируют только на определенные ионы. Спектрофотометрические детекторы можно сделать почти универсальными, если после колонки осуществлять реакцию анализируемых ионов с определенными цветообразующими реагентами. Подробности этого процесса описаны в разд. 3.3.

Элюенты в ионообменной хроматографии всегда содержат ионы. С этим постоянным ионным фоном необходимо считаться в любой детектирующей системе. В системах с универсальным детектором необходимо переводить анализируемые и элюирующие ионы в частицы, вызывающие разную реакцию детектора, либо подбирать элюент, заранее обладающий этим свойством. Обычно фоновый сигнал элюента слабее, чем полезный сигнал. В большинстве методов, используемых в анионной хроматографии, реализуется именно этот случай. Однако разработаны и системы, в которых фоновый сигнал выше, чем сигнал образца [1]. Селектив-

ные детекторы удобнее в работе, поскольку можно подобрать раствор элюента, ионы которого не будут давать сигнала, и программировать его силу для улучшения разделения. Возможности селективных детекторов меньше, чем универсальных, поскольку первые реагируют на ограниченное число анализируемых ионов; однако их способность регистрировать сигнал требуемого иона в присутствии многих других может быть очень ценной.

3.2. Детекторы электропроводности

Детекторы электропроводности пригодны для обнаружения самых разнообразных ионов. Такие детекторы не реагируют на вещества, находящиеся в молекулярном состоянии, например воду, этанол или недиссоциированные молекулы слабых кислот. Это важное обстоятельство нужно учитывать при создании кондуктометрической ионохроматографической системы. Ионохроматографический детектор должен реагировать на анализируемые ионы иначе, чем на ионы элюента. При кондуктометрическом детектировании элюат можно обработать во второй колонке, чтобы ослабить электропроводность элюента и усилить электропроводность анализируемого образца. Можно подобрать и такой элюент, на ионы которого детектор реагирует иначе, чем на ионы образца. Специальные требования и недостатки кондуктометрической ионной хроматографии обсуждаются в гл. 4 — 7. Ниже кратко рассматриваются принципы кондуктометрии. Более подробное обсуждение можно найти в работах [2 — 5].

3.2.1. Определения и закономерности

Электропроводность есть способность раствора электролита проводить электрический ток между двумя электродами, к которым приложено электрическое напряжение. Этот процесс подчиняется закону Ома ($U=IR$), согласно которому ток пропорционален приложенному напряжению. Электропроводность раствора есть величина, обратная его сопротивлению, и измеряется в обратных омах ($Ом^{-1}$):

$$G = 1/R \qquad (3\text{-}1)$$

Удельная электропроводность k определяется как

$$k = Gl/A \qquad (3\text{-}2)$$

где A — площадь электродов ($см^2$) и l — расстояние между электродами (см). Таким образом, k измеряется в единицах $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Постоянная ячейки K выражается соотношением

$$K = l/A \qquad (3\text{-}3)$$

т. е. измеряется в единицах $см^{-1}$. Из (3-2) и (3-3) следует

$$k = GK \qquad (3\text{-}4)$$

Эквивалентная электропроводность λ связывается с концентрацией вещества в растворе и выражается как

$$\lambda = 1000k/C \qquad (3\text{-}5)$$

где C — концентрация в эквивалентах на 1000 $см^3$. Величина λ измеряется в единицах $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}$.

Комбинация уравнений (3-4) и (3-5) дает выражение, которое связывает эквивалентную электропроводность с измеряемой электропроводностью G:

$$G = \lambda C/1000K \qquad (3\text{-}6)$$

Детектор электропроводности состоит из ячейки, в которую подается анализируемый раствор, индикатора и электрической схемы для измерения проводимости и изменения чувствительности. Индикатор градуируется в единицах $Ом^{-1}$ или (для достаточно разбавленных растворов) в $мкОм^{-1}$.

Удельную электропроводность можно вычислить из электропроводности, если известны параметры ячейки [уравнение (3-2)]. Однако на практике измеряют проводимость разбавленного раствора с известной удельной электропроводностью (например, 0,00100 н. KCl) и вычисляют постоянную ячейки по уравнению (3-4). Если постоянная ячейки известна, то, измерив G, можно рассчитать удельную электропроводность других растворов.

По табличным значениям эквивалентной электропроводности и уравнению (3-6) для кондуктометрического детектора с известной постоянной ячейки можно вы-

числить электропроводность различных растворов с заданной концентрацией. Предельные значения эквивалентной электропроводности некоторых часто встречающихся на практике ионов приведены в табл. 3.1. Эквивалентная электропроводность ионов обычно снижается с увеличением их концентрации вследствие межионных взаимодействий. Для разбавленных растворов (10^{-5} — 10^{-3} н.) эквивалентная электропроводность мало отличается от значений, приведенных в табл. 3.1.

Пример. Вычислить ожидаемую электропроводность $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ н. раствора бензоата калия, если постоянная ячейки равна 30 $см^{-1}$.

Таблица 3.1. **Предельные значения эквивалентной ионной электропроводности в водном растворе при 25°С [6]**

Анионы	λ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}$.	Катионы	λ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}$.
OH^-	198	H^+	350
F^-	54	Li^+	39
Cl^-	76	Na^+	50
Br^-	78	K^+	74
I^-	77	NH_4^+	73
NO_3^-	71	Mg^{2+}	53
HCO_3^-	45	Ca^{2+}	60
Формиат	55	Sr^{2+}	59
Ацетат	41	Ba^{2+}	64
Пропионат	36	Zn^{2+}	53
Бензоат	32	Hg^{2+}	53
SCN^-	66	Cu^{2+}	55
SO_4^{2-}	80	Pb^{2+}	71
CO_3^{2-}	72	Co^{2+}	53
$C_2O_4^{2-}$	74	Fe^{3+}	68
CrO_4^{2-}	85	La^{3+}	70
PO_4^{3-}	69	Ce^{3+}	70
$Fe(CN)_6^{3-}$	101	$CH_3NH_3^+$	58
$Fe(CN)_6^{4-}$	111	$N(C_2H_5)_4^+$	33

Используя данные табл. 3.1, можно вычислить эквивалентную электропроводность бензоата калия ($\lambda_{K^+} + \lambda_{Bz^-}$):

$$\lambda_{K^+Bz^-} = 74 + 32 = 106 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Подставляя эту величину в уравнение (3-6), получим

$$G = 106 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-4}/(10^3 \cdot 30) = 3{,}53 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ (или } 0{,}353 \text{ мкОм}^{-1}).$$

3.2.2. Принцип работы ячейки

Если к двум электродам, находящимся в растворе электролита, приложено электрическое напряжение, то анионы в растворе будут двигаться к аноду, а катионы — к катоду. Число ионов и скорость их движения в объеме электролита определяют электропроводность раствора. Подвижность ионов (их скорость, деленная на напряженность электрического поля) зависит от заряда и размера иона, температуры, типа среды и концентрации ионов. Относительные подвижности ионов определяются предельными значениями эквивалентной ионной электропроводности, приведенными в табл. 3.1. Скорость движения ионов зависит от величины приложенного напряжения. Напряжение может быть постоянным либо переменным синусоидальной или прямоугольной импульсной формы.

Ток в ячейке измерить нетрудно, однако сопротивление ячейки определяется напряжением, до которого ионы реагируют на его изменение. Поведение ионов может вызвать изменение *эффективного* приложенного напряжения. На рис. 3.1 показаны некоторые наиболее важные явления, которые могут возникнуть в ячейке. Помимо электролитического сопротивления, может появляться емкостное сопротивление двойного слоя, или фарадеев импеданс.

Если потенциал на электроде ниже потенциала разложения, то в слой раствора, непосредственно примыкающий к электроду, будут притягиваться ионы противоположного заряда и образуется заряженный слой.

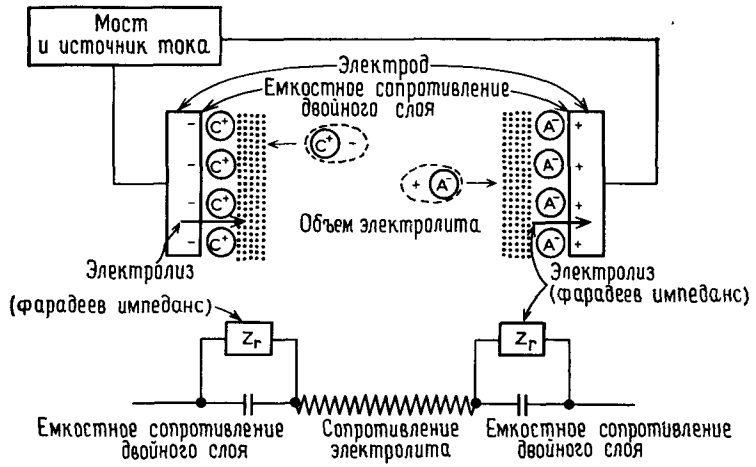


Рис. 3.1. Ячейка детектора электропроводности [2].
Изображены: двойной слой у электродов, фарадеев импеданс и перемещение ионов в объеме электролита.

Этот заряженный, или двойной, слой состоит из двух частей: 1) тонкого внутреннего слоя, в котором концентрация ионов (или потенциал) линейно падает с расстоянием от поверхности электрода; 2) размытого слоя, в котором концентрация ионов падает экспоненциально.

Возникновение двойного слоя снижает напряжение, приложенное к объему электролита.

Если потенциал на электроде выше потенциала разложения, то будет происходить электролиз. В результате процессов окисления на аноде и восстановления на катоде через границу раздела электрод — раствор потечет ток. Возникающий при этом фарадеев импеданс может быть вызван медленными процессами переноса электронов либо увеличением или уменьшением количества ионов на поверхности электродов. Фарадеев импеданс также меняет эффективное напряжение, приложенное к электроду.

3.2.3. Измерение электропроводности

Влияние описанных электродных процессов можно устранить путем подачи на электроды переменного напряжения. При изменении знака приложенного напряжения меняются направление перемещения ионов, характер электролиза и характер образования емкостного сопротивления. Время релаксации различно для каждого типа процесса. По мере увеличения частоты влияние электролиза снижается или совсем устраняется и ток в растворе определяется емкостным сопротивлением. Верхний предел частот соответствует примерно 1 МГц. При этой частоте ионы прекращают движение, хотя переориентация диполей по-прежнему будет происходить. Влиянием емкостного сопротивления можно управлять, подбирая сопротивление в электрической схеме, либо можно измерять мгновенный ток. Мгновенный ток — это ток, возникающий в момент подачи напряжения, когда двойной слой еще не образовался.

На электроды ячеек некоторых детекторов подают напряжение синусоидальной формы частотой 10—10 000 Гц. Детектор электропроводности модели 213 фирмы Wescan [5] работает на частоте 10 кГц при напряжении 20 В при отсутствии электролиза. В этом устройстве используется фазочувствительное детектирование, т. е. измеряется только та составляющая тока, которая находится в фазе с приложенным напряжением.

В других детекторах используется метод биполярной импульсной проводимости [3, 4, 7]. Этот метод состоит в последовательной подаче на ячейку двух импульсов напряжения малой длительности (около 100 мкс). Импульсы имеют противоположную полярность, но одинаковы по амплитуде и длительности. Сразу по окончании второго импульса измеряют ток в ячейке и определяют ее сопротивление, пользуясь законом Ома. Такой импульсный способ питания предотвращает электролиз.

Поскольку при биполярном импульсном питании в ячейке измеряют величину мгновенного тока, емкостное сопротивление не влияет на измерения, и потому этот метод позволяет точно определить сопротивление ячейки.

3.2.4. Особенности работы

В первых кондуктометрических детекторах применялись платиновые электроды, покрытые платиновой чернью. Такие электроды имеют большую площадь поверхности (и емкость) и низкое сопротивление поляризации. Однако поток жидкости стремится смыть покрытие с электродов и изменить их характеристики. В ячейках новейших детекторов электропроводности электроды, как правило, делают из нержавеющей стали марки 316. Мертвый объем ячеек не превышает 2 мкл. Чтобы «дезактивировать» новую ячейку и стабилизировать сигнал, ее промывают 50%-ным раствором азотной кислоты в течение нескольких минут.

Подвижность ионов в растворе меняется с температурой. Электропроводность большинства растворов ионов возрастает примерно на 2% при увеличении температуры на 1°С. В детекторах электропроводности изменение температуры можно скомпенсировать с помощью термистора и компенсационной схемы, в которой сопротивление линейно меняется с изменением температуры раствора. В любом случае ячейку детектора нужно изолировать, чтобы предотвратить случайные колебания ее температуры. Полезно, но не обязательно изолировать и другие части ионного хроматографа, такие, как колонки и емкости с элюентом.

Пространство ячейки, в котором измеряется температура, обычно достаточно велико, и поэтому в нем возможно заметное перемешивание разделенных фракций. При работе с двумя последовательно установленными детекторами во избежание размывания хроматографической полосы детектор электропроводности лучше помещать последним.

Все кондуктометрические детекторы должны включать какие-либо средства компенсации фонового сигнала, который может на три порядка величины превышать сигнал от образца. Для проточной сравнительной ячейки компенсация может оказаться гораздо более затруднительной, чем для непроточной. В большинстве удачно сконструированных детекторов фоновый сигнал компенсируется с помощью электронной схемы и потому применяют только одну проточную ячейку.

3.3. Детекторы, работающие в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Существует несколько причин, по которым спектрофотометрический детектор используют для регистрации ионообменного разделения. Он обладает избирательностью, которую можно легко изменить, меняя длину волны излучения. Добавляя в элюент или элюат цветообразующий реагент, можно расширить область применимости детектора. Наконец, уже существуют высококачественные приборы с этим типом детекторов для определения органических веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Действие рассматриваемых спектрофотометрических детекторов основано на фундаментальном законе Ламберта — Бера, который можно представить в такой форме:

$$A = \varepsilon bC \qquad (3\text{-}7)$$

где A — поглощающая способность частиц, находящихся в кювете длиной b в концентрации C и обладающих коэффициентом поглощения ε. Ионы элюентов, применяемых в ионной хроматографии, должны иметь низкие значения ε, а анализируемые ионы — достаточно высокие. Обсуждение принципов действия детекторов, работающих в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, разделено на две части: 1) при прямой регистрации состава элюата; 2) после получения производных.

3.3.1. Непосредственная регистрация

Наиболее распространенный ультрафиолетовый детектор с рабочей длиной волны 254 нм слабо реагирует на большинство неорганических ионов. Однако многие ионы интенсивно поглощают излучение с меньшей длиной волны. Если элюент не содержит мешающих органических примесей, то для детектирования азида, хлорида, бромида, бромата, иодида, иодата, нитрита, нитрата, сульфита, сульфата, селенита и тиоизоцианата можно использовать излучение в интервале длин волн 190 — 210 нм [8]. В работе [9] показано, что для детектирования перечисленных выше анионов, а также три-

тионата, тетратионата и пентатионата в количестве вплоть до нескольких нанограммов пригодна область 210 — 220 нм. Возможности ультрафиолетового детектора ограничены, поскольку, например, сульфат не детектируется в интервале 190 — 220 нм, а хлор-ион — в области 210 — 220 нм.

В жидкостной хроматографии для автоматической регистрации ионов металлов широко используют поглощающую способность их комплексов с хлор-ионом [10 — 12]. Гудкин и сотр. [13] продемонстрировали возможности ультрафиолетового детектирования, получив УФ-спектры ионов 66 металлов в среде 6 М HCl. Максимумы поглощения $\lambda_{макс}$ и коэффициенты поглощения $\varepsilon_{макс}$ для ионов металлов приведены в табл. 3 2. Поглощающие излучение комплексы с хлор-ионом образуют многие металлы. Следует подчеркнуть, что величины $\lambda_{макс}$ для этих комплексов заметно различаются. При меньших длинах волн они дают сглаженные спектры, и, по-видимому, хороший компромисс между чувствительностью и селективностью достигается при длине волны 225 нм.

3.3.2. Получение производных после колонки

Метод получения производных после колонки в элюируемых фракциях хорошо известен со времен первых ионообменных разделений Для определения концентрации ионов металлов каждую фракцию тогда подвергали обработке подходящим реактивом. Позже осуществили автоматическое добавление цветообразующего реагента в элюат перед детектором и определяли его состав в проточной кювете; многие цветообразующие реагенты и буферы были теми же, что и в классическом методе анализа фракций.

Сикафуз [14] подробно описал наиболее важные параметры конструкции такой системы детектирования и порядок работы с ней. Цветные реакции должны быть быстрыми. Типичное время задержки между выходом смесительной камеры и кюветой детектора должно составлять 1 — 100 мс. Поглощение цветообразующего вещества должно быть слабым (или отсутствовать), а поглощение комплекса металла с ним — сильным (в зависимости от требуемой чувствительности). Смешение

Таблица 3.2. **Максимумы поглощения $\lambda_{макс}$ и коэффициенты поглощения $\varepsilon_{макс}$ для ионов металлов в 6 М HCl [13]**

Ион металла	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$, 10^2 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
Алюминий (III)[а]	—	
Барий (II)[а]	—	
Бернллнй (II)[а]	—	
Ванадний (IV)	215[б]	9,0
Ванадий (V)	215[б]	31
Висмут (III)	222	460
	327	140
Вольфрам (VI)[в]	—	
Гадолиний (III)[а]	—	
Гафний (IV)[а]	—	
Германий[а]	—	
Гольмий (III)[а]	—	
Диспрознй (III)[а]	—	
Европий (III)	215[б]	1,2
Железо (III)	225	70
	320	29
	360	31
Золото (III)	225	680
	313	110
Индий (III)	215[б]	8,5
Иридий (IV)	215[б]	18
Иттербий (III)[а]	—	
Кадмий (II)	215[б]	1,1
Калий (I)[а]	—	
Кальций (II)[а]	—	
Кобальт (II)	215[б]	2,2
Лантан (III)[а]	—	
Литий (I)[а]	—	
Лютеций (III)[а]	—	
Магний (II)[а]	—	
Марганец (II)	215[б]	1,4
Молибден (VI)	227	57
Мышьяк (III)	215[б]	45
Мышьяк (V)[а]	—	
Натрий (I)[а]	—	
Неодим (III)[а]	—	
Никель (II)	215[б]	1,5
Ниобий (V)[в]	—	
Олово (II)	216	120

Продолжение табл. 3.2

Ион металла	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$, 10^2 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
Олово (IV)	218	110
Палладий (II)	222	480
	280	180
Платина (IV)	262	270
Празеодим (III)[а]	—	
Рений (VII)	227	35
Родий (III)	250	150
Ртуть (II)	229	270
Рутений (IV)	255	110
Самарий (III)	380	53
Свинец (II)	271	110
Серебро (I)	215	150
Скандий (III)[а]	—	
Стронций (II)[а]	—	
Сурьма (III)	229	220
Сурьма (V)	225	66
Тантал (V)[в]	—	
Тербий (III)	219	3,3
Титан (III)	215[б]	9,7
Титан (IV)	215[б]	9,6
Торий (IV)	—	
Тулий (III)	—	
Уран (VI)	236	34
Хром (III)	215[б]	71
Хром (VI)	248	21
	280	16
	355	12
Цезий (I)[а]	—	
Церий (III)	222	3,3
	240	5,6
	253	6,8
	300	2,7
Цинк (II)[а]	—	
Цирконий (IV)[а]	—	
Эрбий (III)[а]	—	

[а] $\varepsilon_{макс} < 10^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

[б] В интервале 215—395 нм максимум отсутствует, значение указано для 215 нм.

[в] Не растворяется в 6 М HCl

цветообразующего реагента и элюата должно осуществляться быстро и эффективно, причем для уменьшения размывания пиков объем смесительной камеры должен быть минимальным.

Помимо указанных выше критериев, идеальный цветообразующий реагент должен взаимодействовать с ионами большого числа металлов. Сикафуз [14] изучил свойства таких веществ, как ализарин красный С, арсеназо III, хлорфосфоназо III, хромазурол С, хинализарин, 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 4-(2-триазолилазо)-резорцин (ТАР) и ксиленол оранжевый в ацетатном буфере. Хромазурол С и хинализарин имеют ограниченное применение, в то время как остальные соединения реагируют с 20 и более металлами. ПАР является наиболее общим реагентом: он взаимодействует с 34 металлами. В табл. 3.3, составленной Фрит-

Таблица 3.3. **Реакции цветообразующих реагентов с ионами металлов (положительные реакции отмечены знаком плюс) [15]**

Металл	Реагент		
	арсеназо I	арсеназо III	ПАР
Торий (IV)		+	+
Цирконий (IV)		+	+
Гафний (IV)		+	+
Алюминий (III)		+	
Хром (III)		+	
Лантаниды (III)		+	+
Висмут (III)			+
Железо (III)			+
Железо (II)			+
Ванадий (IV)			+
Марганец (II)			+
Кобальт (II)			+
Никель (II)			+
Медь (II)		+	+
Цинк (II)		+	+
Кадмий (II)			+
Ртуть (II)			+
Свинец (II)		+	+
Магний (II)	+		
Кальций (II)	+	+	
Барий (II)		+	
Стронций (II)		+	

цем и Стори [15], перечислены металлы и их реакции с цветообразующими агентами. Они готовили 0,0125%-ный раствор ПАР из 5 М раствора в NH_4OH, 0,00375%-ный раствор арсеназо III из 2 М раствора в NH_4OH и 1 М раствора в ацетате аммония, а раствор арсеназо I из 3 М раствора в NH_4OH.

3.3.3. Особенности работы

Очень важно, чтобы в детекторах предусматривалась возможность изменять рабочую длину волны. Наиболее часто используется интервал 190—370 нм. Многие

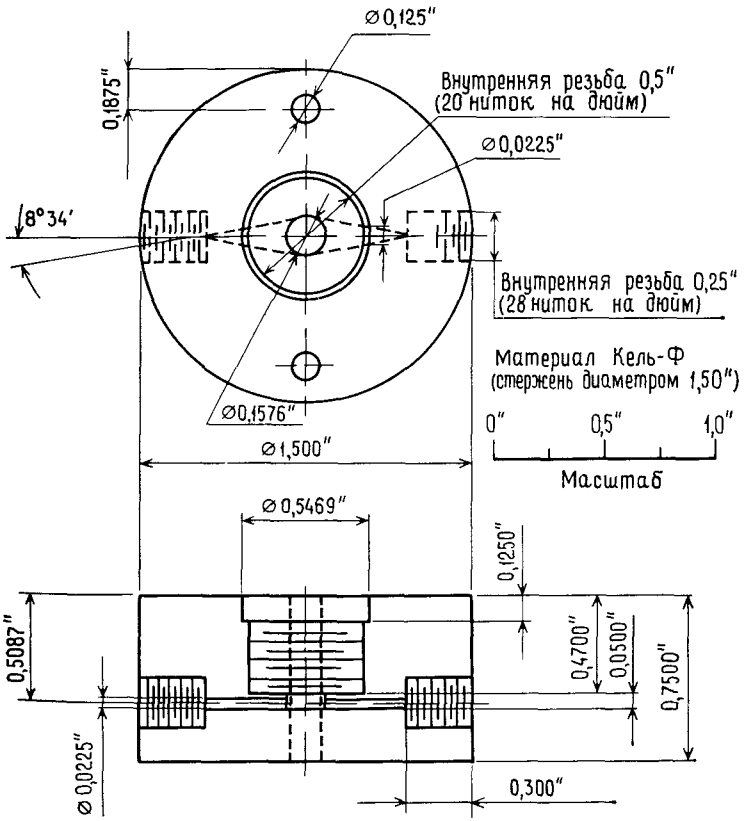


Рис. 3.2. Вихревая смесительная камера с разделенным тангенциальным входом [14]

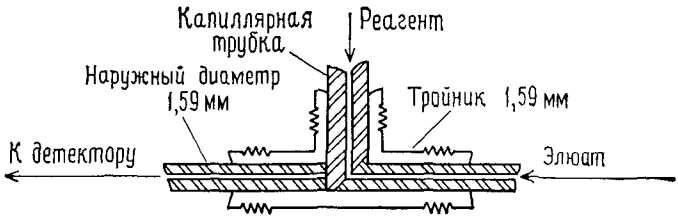


Рис. 3.3. Разрез смеснтеля с «нулевым» мертвым объемом для смешения элюата и реагента после колонки [16].

Корпусом смесителя является высверленный тройник фирмы Swagelock и трубки из нержавеющей стали (внутренний диаметр 0,15 мм). Обе входные трубки обрезаны под углом 45° и состыкованы друг с другом.

элюенты и рабочие растворы могут вызывать коррозию. Поэтому соединительные переходы и трубки следует изготавливать из стекла, тефлона или материала Кель-Ф.

Сикафуз [14] исследовал несколько типов смесительных камер, и лучшая его конструкция изображена на рис. 3.2. Элюат после колонки поступает в камеру с одной стороны, а цветообразующий реагент — с другой. Мертвый объем смесительной камеры составляет 16 мкл. Конструкция, показанная на рис. 3.3, предложена Ельчуком и Кассиди [16]. Мертвый объем их смесителя намного меньше (2 мкл), и поэтому обеспечивается эффективное перемешивание.

Для создания наилучших кинетических условий протекания реакции и получения линейного калибровочного графика цветообразующий реагент нужно брать в большом избытке. Концентрация буфера также должна быть высокой, чтобы реакции протекали быстро, воспроизводимо и до конца. Иногда высокая концентрация буфера нужна для создания требуемого pH различных элюентов, взятых в высоких концентрациях. При работе с высокими концентрациями реагентов может образовываться осадок, который забивает краны и соединительные трубки, а также снижает прозрачность стенок кюветы. В таких случаях прибор промывать нужно ежедневно.

3.4. Электрохимические детекторы

Электрохимические детекторы подразделяют на полярографические, амперометрические, кулонометрические и кондуктометрические [17]. Сходство этих групп устройств состоит в том, что все они имеют ячейку с электродами, к которым прикладывают напряжение. Однако кондуктометрические детекторы измеряют сопротивление раствора между электродами в отсутствие электролиза. В полярографических, амперометрических и кулонометрических детекторах используется процесс электролиза. Кондуктометрические детекторы реагируют на все ионы, в то время как остальные устройства реагируют только на определенные ионы. В настоящей книге под электрохимическим детектированием подразумевается полярографическое, амперометрическое или кулонометрическое детектирование.

Электрохимические детекторы являются одними из наиболее избирательных и чувствительных устройств, применяемых для регистрации ионообменного разделения. Эти детекторы селективны, так как их принцип работы заключается в окислении или восстановлении веществ на электродах. Способность окисляться или восстанавливаться для каждого вещества различна и определяется потенциалом, необходимым для инициирования процесса электролиза. Селективность детекторов легко изменяется при изменении приложенного к ячейке напряжения. Более подробное обсуждение факторов, воздействующих на электролиз, проводится в руководствах по вольтамперометрии.

Чувствительность электрохимических детекторов частично обусловлена их селективностью. Чувствительность является мерой различия фонового сигнала и сигнала от образца с заданной концентрацией. Чтобы быть более чувствительными, избирательные детекторы должны иметь низкий фоновой сигнал. К высокой чувствительности приводит и сравнительно высокая степень конверсии электроактивных частиц (1—100%), и возможность надежно измерять очень малые токи. Электрохимические детекторы позволяют определять концентрации веществ на уровне нескольких пикоэквивалентов, что соответствует измерению токов на уровне наноамперов.

К другим достоинствам электрохимического способа детектирования следует отнести широкий диапазон измерения (4—5 порядков величины) и малые мертвые объемы ячеек (до 1 мкл). Детекторы просты, дешевы и надежны. Их основной недостаток состоит в том, что иногда их применение оказывается затруднительным. Эти детекторы чувствительны к скорости потока элюента и значениям pH. В зависимости от типа электродов и величины приложенного напряжения они могут реагировать на следовые количества таких веществ, как кислород. При этом происходит «отравление» электродов, в результате чего реакция детектора может измениться.

Набор ионов, которые можно детектировать электрохимически, включает цианид, сульфид, гипохлорит, анион аскорбиновой кислоты, арсенит, бромид, иодид, тиосульфат, гидразин, фенолы и ароматические амины [18], нитрит и нитрат [19, 20], кобальт и железо [21] и др. С учетом способа получения производных после разделения этот перечень можно расширить, включив в него карбоновые кислоты, а также ионы галоидов, щелочных и некоторых переходных металлов [22, 23]. Уравнение (3-8) дает пример электрохимической реакции для обнаружения ионов:

$$Ag + X \rightarrow AgX + e^- \qquad (3\text{-}8)$$

где X — галоид, а Ag — рабочий электрод. С помощью серебряного электрода определяют фторид, хлорид, иодид и цианид [23].

3.4.1. Принцип детектирования

Поведение детектора часто осложняется такими факторами, как медленное протекание процессов, обратимость реакций, скорость массопередачи и др. В конечном счете поведение электрохимической ячейки можно описать законом Фарадея:

$$Q = nFN \qquad (3\text{-}9)$$

Измеряемый заряд Q (Кл) связан с количеством электроактивных частиц N (моль), переведенных в соответствующий продукт на электроде с участием n электронов (F — число Фарадея). В существующих детекторах сигнал измеряется либо в единицах количества заряда, либо в единицах силы тока.

3.4.2. Типы детекторов

Амперометрическое определение осуществляется детектором, в котором превращается в соответствующий продукт лишь 1—10% электроактивных частиц. Это, по-видимому, связано с недостаточным переносом электроактивных частиц к поверхности электрода через диффузионный слой. Амперометрические детекторы чувствительны к потоку, поскольку с изменением его скорости меняется толщина диффузионного слоя. Рабочий электрод (электрод, на котором происходит электролиз) изготавливается из твердого материала, например из платины или углерода. Полярографические детекторы аналогичны амперометрическим и отличаются от них лишь тем, что в качестве рабочего элемента используется ртутный капающий электрод. С полярографическими детекторами трудно работать; эти устройства очень подробно рассмотрены в работе [17]. В кулонометрических детекторах конверсия электроактивных частиц является полной благодаря применению электродов с большой поверхностью и ячеек с эффективным массопереносом частиц к электроду.

Возникает вопрос: какой тип детектора более чувствителен? Кулонометрическими детекторами измеряют большой ток, однако площадь поверхности электродов, необходимая для достижения 100%-ной конверсии, непропорционально выше, чем в амперометрическом детекторе. В результате фоновый сигнал непропорционально выше в кулонометрическом детекторе. Поэтому совсем не очевидно, какой тип детектора обладает более высоким отношением рабочего сигнала к фоновому.

Существуют уравнения, хорошо описывающие поведение кулонометрического детектора. Количественное определение анализируемых частиц можно осуществить, исходя из площади пика, а калибровочные графики нужны не всегда. Кроме того, кулонометрические детекторы не столь чувствительны к потоку и температуре элюента, как амперометрические. Однако последние легче изготовить, обслуживать и эксплуатировать. Для кулонометрического детектирования необходимо равномерное распределение потенциала по всему электроду. Большая площадь его поверхности может загрязниться и очищается с трудом.

3.4.3. Образование производных после колонки

Этот прием, иногда называемый реакционным электрохимическим детектированием, полезен в тех случаях, когда анализируемые частицы не являются электроактивными. Для перевода компонента M в электроактивное состояние к элюенту примешивают подходящий реагент. Пример такого воздействия дает схема

$$[\text{Hg-ДТПА}]^{3-} + M^{n+} + 2e^- \rightarrow [\text{M-ДТПА}]^{n-5} + \text{Hg} \quad (3\text{-}10)$$

когда к образцу добавляют комплекс металла с диэтилентриаминпентаацетатом (ДТПА) и анализируемый металл «вытесняет» ион ртути из комплекса. Измеряемый ток возникает при восстановлении ртути. Существует множество других схем, которыми можно воспользоваться для анализа разнообразных ионов [22, 23].

3.4.4. Импульсный метод

На ячейку большинства электрохимических детекторов подается постоянное напряжение. Однако существуют определенные условия, когда бывает полезен импульсный метод. Если частицы A реагируют при напряжении E_1, а две частицы A и B реагируют при более высоком напряжении E_2, то работающий при постоянном напряжении детектор не может быть избирательным для частиц B. Однако если к детектору прикладывать импульс, промежуточный по амплитуде между E_1 и E_2, то разница между значениями тока при E_1 и E_2 пропорциональна концентрации частиц B:

$$I_{E_2} - I_{E_1} \propto [B] \quad (3\text{-}11)$$

Примеры применения такой методики даны Сварцфагером [24].

В другом варианте импульсного метода ток в детекторе измеряют при одном и том же значении напряжения, а рабочий электрод периодически анодно поляризуют для окисления или удаления металлов с поверхности электрода [25].

3.4.5. Особенности работы

Существует несколько типов детектирующих ячеек. На рис. 3.4 и 3.5 представлены схемы обычных амперометрической и кулонометрической ячеек. Имеются и другие конструкции [17]. В электрохимических ячейках обычно применяют три электрода. Электролиз анализируемых частиц происходит на рабочем электроде при потенциале, измеряемом электродом сравнения. Если ток велик, применяют вспомогательный электрод. Рабочий электрод может быть ртутным капающим, в виде пленки ртути, углеродным (в различных формах), платиновым, серебряным или золотым. Электродом сравнения обычно является насыщенный каломельный элемент или хлорсеребряный электрод. Для изготовления вспо-

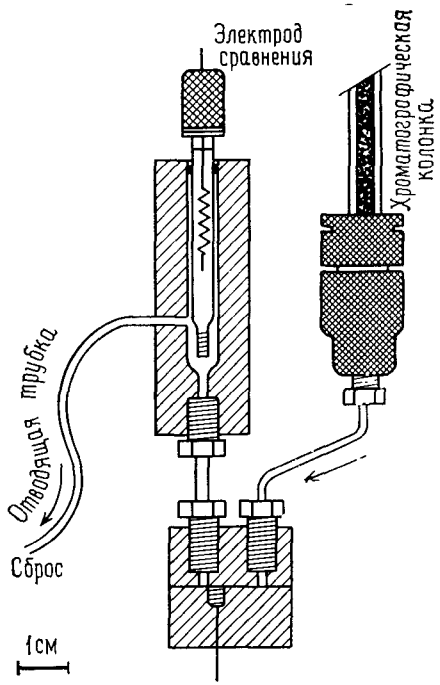


Рис. 3.4. Пленочный амперометрический детектор [26].

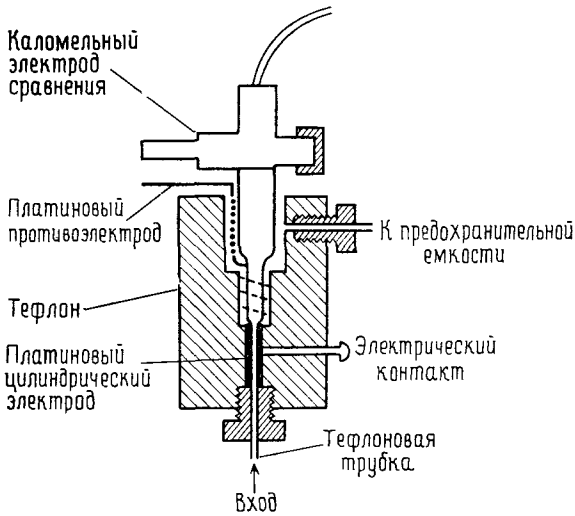


Рис. 3.5. Кулонометрический детектор с платиновым цилиндрическим электродом [27].

могательного электрода, как правило, применяют платину или нержавеющую сталь [17, 18, 28].

Сигнал детектора зависит от скорости потока элюента, величины pH, ионной силы и температуры элюента. Образец и элюент должны иметь минимальную электропроводность. Обычно в качестве элюента применяют воду или смесь воды с органическими растворителями. Незначительные примеси в элюенте или в образце могут изменять реакцию детектора. Необходимо помнить, что кислород может диффундировать в соединительные трубки, а из деталей прибора могут выщелачиваться следовые количества металлов.

3.5. Другие детекторы

Для автоматической регистрации ионнообменного разделения могут применяться и другие типы детектирующих устройств. Чаще всего их используют в специальных случаях разделения. Примерами таких устройств могут служить пламенно-фотометрический детектор [29]

для обнаружения щелочных, щелочноземельных и некоторых редкоземельных металлов и атомно-абсорбционные детекторы [30 — 32] для регистрации арсенитов, арсенатов, монометиларсонатов, диметиларсинатов и *п*-аминофеноарсонатов. Детекторы этих типов могут быть очень чувствительными. Например, они способны обнаруживать мышьяксодержащие частицы в концентрациях вплоть до 10 нг/мл. Детекторы обладают очень высокой избирательностью, но определяют очень немногие частицы. В отдельных случаях они могут оказаться очень полезными.

Литература

1. *Fritz J. S., Gjerde D. T., Becker R. M.* Anal. Chem., 1980, **52**, 1519.
2. *Braunstein J., Robbins G. D.* J. Chem., Ed. 1971, **48**, 53.
3. *Johnson D. E., Enke C. G.* Anal. Chem., 1970, **42**, 329.
4. *Caserta K. J., Holler F. J., Crouch S. R., Enke C. G.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1534.
5. Model 213 conductivity detector manual, Wescan Inst., Santa Clara, California.
6. Lange's Handbook of Chemistry, J. A. Dean (ed.), 11th Ed. McGraw-Hill, New York, 1973, Tables 6, 7, pp. 6—30.
7. *McKinley W. A.* Tracor Inst., Austin, Texas, Pittsburgh Conference, No. 309, 1981.
8. *Williams R. J.,* Allied Chemical Corp., Morris Township, New Jersey, Pittsburgh Conference, No. 308, 1981.
9. *Reeve R. N., J.* Chromatogr., 1979, **177**, 393.
10. *Seymour M. D., Sickafoose J. P., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1971, **43**, 1734.
11. *Seymour M. D., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1632.
12. *Fritz J. S., Goodkin L.* Anal. Chem., 1974, **46**, 959.
13. *Goodkin L., Seymour M. D., Fritz J. S.* Talanta, 1975, **22**, 245.
14. *Sickafoose J. P.* Ph. D. Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, 1971.
15. *Fritz J. S., Story J. N.* Anal. Chem., 1974, **46**, 825.
16. *Elchuk S., Cassidy R. M.* Anal. Chem., 1979, **51**, 1434.
17. *Rucki R. J.* Talanta, 1980, **27**, 147.
18. Dionex Corp., Electrochemical Detector, Sunnyvale, CA, Februaly 1981.
19. *Devenport R. J., Johnson D. C.* Anal. Chem., 1974, **46**, 1971.
20. *Sherwood G. A., Johnson D. C.* Anal. Chim. Acta, 1981, **129**, 101.
21. *Takata Y., Mizuniwa F., Moekoya C.* Anal. Chem., 1979, **51**, 2337.
22. *Takata Y., Muto G.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1864.
23. *Girard J. E.* Anal. Chem., 1979, **51**, 836.
24. *Swartzfager D. G.,* Anal. Chem., 1976, **48**, 2189.
25. *Buchta R. C., Papa L. J.* J. Chromatogr., Sci., 1976, **14**, 213.
26. Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, Indiana, 1981.

27. *Johnson D. C., Larochelle J.,* Talanta, 1973, 20, 959.
28. *Kissinger P. T.* Anal. Chem., 1977, **49**, 447A.
29. *Freed D. J.* Anal. Chem., 1975, **47**, 186.
30. *Woolson E. A., Aharonson N.* J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1980, **63**, 523.
31. *Ricci G. R., Shepard L. S., Colovos G., Hester N. E.* Anal. Chem., 1981, **53**, 610.
32. *Grabinski A. A.* Anal. Chem., 1981, **53**, 966.

Глава 4

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ АНИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: I. ДВУХКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ

Описан способ определения неорганических и органических анионов с помощью выпускаемой промышленностью хроматографической системы с кондуктометрическим детектированием. Патентованная система состоит из двух последовательно установленных колонок. Разделение осуществляется на поверхностно-пористой анионообменной смоле в среде основного элюента. Вторая колонка служит для обмена катионов в элюенте и образце на водород. Реакции обмена приводят к снижению электропроводности элюента и увеличению анионной проводимости анализируемого образца.

Краткое содержание

В главе описывается полностью автоматизированный аналитический метод, пригодный для определения органических и неорганических анионов. Он основан на особой комбинации ионообменных смол и позволяет осуществить кондуктометрическое определение разделенных частиц. Патент на прибор и метод разделения выдан фирме Dionex.

Анионы разделяются на поверхностно-пористых анионообменных смолах при элюировании основными элюентами, такими, как растворы гидроксида натрия или смеси карбоната и бикарбоната натрия. Вторая колонка обычно содержит сильнокислую катионообменную смолу. Эта колонка предназначена для нейтрализации элюента, резко снижающей его электропроводность. Одновременно анионы с $pK<7$ переводятся в сильно ионизированные кислоты. Эти реакции существенно

чувствительное кондуктометрическое детектирование анализируемых анионов на фоне элюента со сравнительно низкой проводимостью. Метод прост и пригоден для разделения сложных смесей неорганических и органических анионов.

Пределы детектирования часто встречающихся на практике анионов лежат в интервале 0,1—1,0 млн$^{-1}$. Определение ультраследовых количеств (млрд$^{-1}$) анионов можно осуществить, используя встроенную в прибор или отдельную концентрирующую колонку.

Применение этого метода простирается от анализа загрязнения окружающей среды — воздуха и воды — до анализа сложных промышленных образцов.

4.1. Введение

Определение анионов неметаллов имеет большое значение для промышленности, науки и контроля загрязнения окружающей среды. Поэтому вызывает удивление тот факт, что до недавнего времени описания таких методик публиковались в периодической литературе, относящейся к методам анализа. В 1958 г. вышла монография Больца «Колориметрическое определение неметаллов» [1], а в 1979 г. был издан «Справочник по определению анионов» Вильямса [2], в который впервые были включены все важные и доступные методы. Несмотря на огромное число существующих методик, включающих спектрофотометрические, титриметрические, гравиметрические и электроаналитические методы, при анализе сложных смесей часто приходится сталкиваться с серьезными трудностями из-за различного рода помех. Трудности могут возникать при определении очень малых количеств анионов в присутствии большого избытка прочих частиц либо при определении анионов близкой структуры, когда они одновременно присутствуют в смеси. Больц и Вильямс привели детальные оценки степени и происхождения помех, встречающихся в различных методах определения.

Наиболее часто реализуемый подход к устранению помех основан на использовании одной или более ступеней разделения. Классические методы разделения — осаждение, электроосаждение и экстракция — могут

оказаться приемлемыми для удаления мешающих продуктов, в особенности ионов металлов. Для отделения некоторых анионов от металлов может быть полезен процесс испарения. Однако эти классические приемы разделения не селективны и редко позволяют разделить анионы.

В течение многих лет хроматографические методы занимают важное место в анализе анионов. Превосходная разделительная способность хроматографии позволяет не только отделять мешающие продукты, но и разделять близкие по структуре анионы. Однако процесс разделения при гидростатическом давлении протекает слишком медленно, а анализ может оказаться неприемлемо длительным, если нужно еще собирать и анализировать фракции.

Время разделения с помощью первых автоматизированных методик обычно составляло несколько часов. Применение таких методик к анализу неорганических анионов лимитировалось не только трудностями разделения, но и трудностями их количественного обнаружения. Спектрофотометрическое определение пригодно только для ионов, которые поглощают излучение в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Для многих анионов, например хлорида и сульфата, подходящие хромофоры отсутствуют.

Возможности кондуктометрии в качестве универсального метода регистрации состава элюатов известны уже много лет. Первоначальные подходы потерпели неудачу из-за необходимости применять в системах с ионообменными смолами в качестве элюента растворы ионов. Фоновая проводимость элюента обычно была столь велика, что сигналов от анализируемых ионов получить не удавалось.

Выход из тупика был найден в 1975 г., когда Смолл и сотр. [3] впервые осуществили разделение нескольких обычных анионов (и катионов) в течение лишь нескольких минут. Это стало возможным благодаря использованию принципов высокоэффективной жидкостной хроматографии и особому сочетанию ионообменных колонок, что позволило осуществить кондуктометрическое детектирование разделенных анионов.

Этот способ основывается на применении для разде-

ления анионов основных элюентов (солей слабых кислот) и анионообменных колонок с малой емкостью. Смолы с малой емкостью позволяют провести разделение с помощью сравнительно разбавленных элюентов. Затем элюент проходит через вторую, компенсационную колонку с катионообменной смолой в H^+-форме, обладающей высокой емкостью. Она переводит элюент в слабую кислоту с низкой электропроводностью. Одновременно анализируемые анионы (соли более сильных кислот) переводятся в хорошо проводящие кислоты. Для реализации этого способа решающее значение имеет кислотная сила образца и элюента. Такую систему, в которой после разделяющей колонки для снижения содержания ионов в элюенте устанавливается вторая колонка, мы будем называть двухколоночной ионной хроматографией. В гл. 5 описывается система одноколоночной ионной хроматографии, в которой детектор электропроводности подсоединен непосредственно к анионообменной разделяющей колонке.

Смоллу и Бауману [4] был выдан патент на прибор и способ разделения; они же ввели термин «ионная хроматография». Ионные хроматографы выпускаются фирмой Dionex (г. Саннивейл, шт. Калифорния, США). Этот метод получил особенно широкое распространение для анализа загрязнений окружающей среды; он обладает высокой гибкостью и пригоден для анализа разнообразных образцов. В разд. 4.3 рассматривается большое число примеров его применения. Опубликованы обзорные статьи [5—9], в которых описана система фирмы Dionex и ее применение.

4.2. Принципы разделения и детектирования

4.2.1. Описание прибора

В ионной хроматографии используются принципы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ионный хроматограф состоит из резервуаров для элюента, насосов, крана для ввода пробы, колонок, кондуктометрического детектора и самописца.

Блок-схема прибора для анализа как катионов, так и анионов представлена на рис. 4.1. Легко видеть, что благодаря применению двух колонок этот ионный хромато-

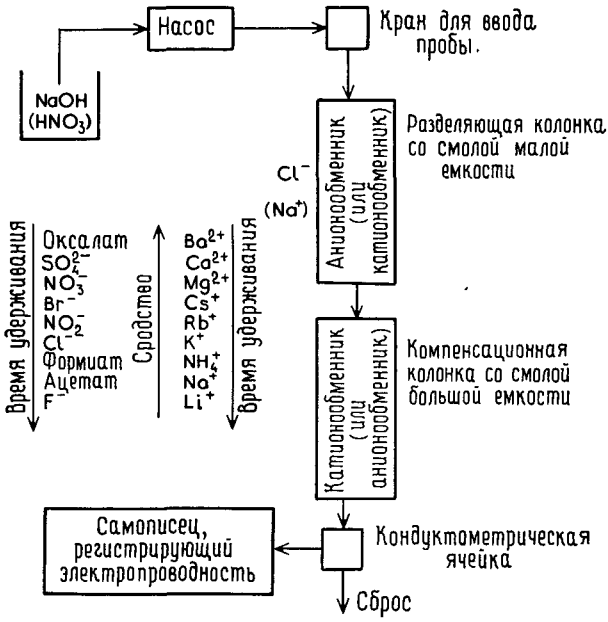


Рис. 4.1. Хроматографическая система фирмы Dionex.

граф необычен. Следует также отметить, что, за исключением насоса и кондуктометрической ячейки, в ионной хроматографии используют только химически инертные соединительные трубки, колонки и краны. Это позволяет применять сильнокислые и сильноосновные элюенты, которые могли бы вызвать значительную коррозию в обычных хроматографических системах. Допустимое для ионного хроматографа давление не превышает 1000 фунт/кв. дюйм (60 МПа). В первых ионных хроматографах предусматривалось поочередное определение анионов или катионов в соответствующих системах. Современные приборы снабжаются двумя системами детектирования и несколькими насосами. Это позволяет одновременно анализировать катионы и анионы, а также разделять анионы сильных и слабых кислот. В ионных хроматографах предусмотрена также возможность автоматического регенерирования отработавших компен-

сационных колонок. Продолжительность регенерации и промывки можно задавать соответствующими переключателями.

4.2.2. Разделяющая колонка

Обычные ионообменные смолы готовят путем хлорметилирования сферических частиц сополимера стирола с дивинилбензолом и последующего аминирования. Для большинства смол реакция протекает полностью с образованием обменника с высокой емкостью. В колонках, заполненных обычными анионообменниками с высокой емкостью, скорость разделения может лимитироваться диффузией ионов в объеме частиц смолы и обратно, а также обменными реакциями в смоле. В результате медленного массопереноса и размывания зоны для некоторых колонок наблюдается общая потеря эффективности. Повышения как скорости разделения, так и эффективности колонки достигают путем увеличения скорости переноса.

В случае разделяющих колонок фирмы Dionex этого удалось добиться благодаря применению поверхностно-пористых анионообменных смол, аналогичных описанным Хорватом и сотр. [10, 11] для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Такие смолы готовят, нанося на стерическую частицу стирол-дивинилбензольного сополимера тонкий слой анионообменного латекса. Затем осуществляют поверхностное сульфирование мелких частиц, так что внешняя оболочка частиц смолы представляет собой тонкий слой сульфогрупп. Потом однородные по размеру частиц смолы (0,1—0,5 мкм) переводят в анионообменную форму, обрабатывая их четвертичным анионообменным материалом. Под действием электростатических сил мелкие частицы латекса притягиваются к поверхности смолы и образуют вторую тонкую оболочку вокруг ядра частиц. Таким образом, получающаяся смола состоит из трех различных слоев: внутреннего ядра, сульфированного слоя и слоя анионообменных частиц. На рис. 4.2 схематически изображены частицы различных ионообменных смол. Преимущество поверхностно-пористых смол перед обычными ионнобменниками состоит в резком снижении диффузионного пути, что при-

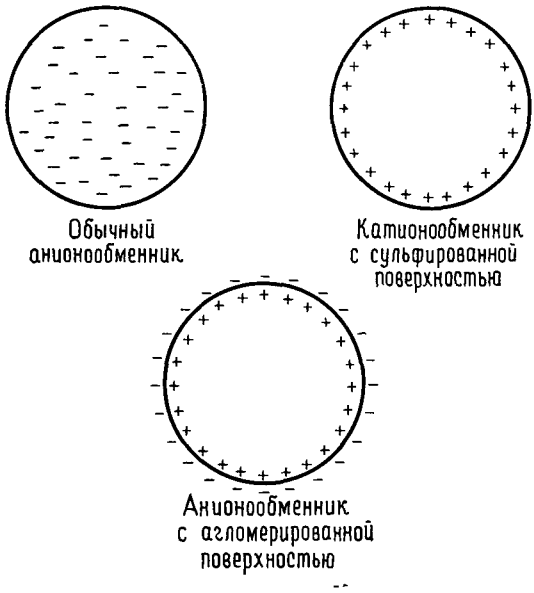


Рис. 4.2. Схема частиц различных ионообменных смол.

водит к ускорению обмена, или массопереноса, ионов элюента и образца и, следовательно, к значительному увеличению эффективности колонки. В отличие от других поверхностно-пористых материалов с сердцевиной из силикагеля или стекла смолы, применяемые в системах фирмы Dionex, очень стабильны даже в среде сильноосновных элюентов. Несмотря на то что анионообменный материал, наносимый на смолу, обладает высокой емкостью, общая емкость ионного обмена смолы низка и обычно составляет 0,02—0,05 мэкв.·г$^{-1}$. Поверхностно-пористая структура и малая емкость смолы позволяют разделять разнообразные анионы в среде сравнительно разбавленных элюентов. Кроме того, благодаря малому диффузионному пути эффективность колонки с такой смолой меньше подвержена влиянию скорости потока. Это означает, что можно выбирать относительно большие скорости и быстрее проводить анализ. Разделяющие колонки фирмы Dionex по селективности сравнимы с колонками, наполненными обычными смолами (рис. 4.1).

Порядок изменения сродства к различным анионам зависит не только от природы активных групп на поверхности смолы, но и от других факторов, таких, как диаметр гидратированных групп, основность, заряд и структура.

4.2.3. Компенсационная колонка

Как уже говорилось, компенсационная колонка нужна для обмена катионов элюента и образца на ионы водорода. Она обеспечивает снижение фоновой проводимости элюента и перевод анализируемых анионов в кислоты, обладающие высокой электропроводностью. Например, если в разделяющей колонке при использовании в качестве элюента раствора гидроксида натрия разделяют хлорид и нитрат калия, то в компенсационной колонке будут протекать такие реакции:

$$\text{1) для элюента : } Na^+OH^- + \text{Смола} - SO_3^-H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Смола}-SO_3^-Na^+ + H_2O$$

$$\text{2) для образца : } K^+Cl^-,\quad K^+NO_3^- + \text{Смола} - SO_3^-H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Смола} - SO_3^-K^+ + H^+Cl^-,\ H^+NO_3^-$$

Таким образом, детектирующей ячейки достигают высокоионизированные кислоты в водной среде. На практике чаще всего для элюирования применяют раствор, содержащий бикарбонат и карбонат натрия. Компенсационной колонкой этот элюент переводится в слабо проводящую угольную кислоту.

Компенсационную колонку можно заполнять любой сильнокислой катионообменной смолой, поскольку она эффективно поглощает катионы элюента и не влияет на качество разделения, уже достигнутое в первой колонке. Накопление катионов образца и элюента продолжается до тех пор, пока все активные центры не будут заблокированы ими и смола практически целиком не перейдет в натриевую (или калиевую) форму. Колонку регенерируют, прокачивая через нее 0,25 н. раствор серной кислоты. Благодаря закону действия масс ионы водорода серной кислоты вытесняют ионы натрия из смолы и переводят ее в первоначальную H^+-форму. Во избежание

частой регенерации компенсационной колонки желательно, чтобы емкость слоя смолы в ней была как можно большей. Ориентировочное число образцов, которое можно проанализировать до регенерации компенсационного слоя, выражается урвнением [3]

$$N = V_B C_B/(V_A C_A K_Y^X) \qquad (4\text{-}1)$$

где V_A — объем разделяющего слоя, V_B — объем компенсационного слоя, C_A — емкость разделяющего слоя, C_B — емкость компенсационного слоя, K_Y^X — коэффициент селективности анализируемого аниона X, сильнее всего удерживаемого разделяющей колонкой, по отношению к аниону элюента Y.

Наряду с большой емкостью компенсационной смолы выгодно иметь как можно больший объем компенсационного слоя. Однако во избежание размывания хроматографических зон и, следовательно, потери эффективности в результате перераспределения анализируемых ионов в свободном пространстве компенсационной колонки отношение V_B/V_A должно быть небольшим. Важно, чтобы величина K_Y^X была (в пределах разумного) как можно меньше. При слишком больших значениях K_Y^X требуется элюент с высокой концентрацией, что в свою очередь сократит время нормальной работы компенсационной колонки. Однако, если K_Y^X слишком мало, т. е. сродство элюирующего аниона Y к разделяющей смоле слишком велико, можно ожидать ухудшения качества разделения анализируемых частиц.

Уравнение (4-2), возможно, дает более приемлемый способ выражения времени работы прибора между циклами регенерации:

$$\text{Время} = \frac{(\text{Емкость}) \cdot (\text{Количество смолы})}{(\text{Нормальность элюента}) \cdot (\text{Скорость потока})} \qquad (4\text{-}2)$$

Здесь емкость и количество смолы относятся к компенсационной колонке. Можно видеть, что время работы может существенно меняться в зависимости от параметров колонки и элюента. В обычных условиях анализа компенсационная колонка не отрабатывается после 8 ч непрерывной работы, а в некоторых случаях ею можно непрерыв-

но пользоваться в течение 36 ч. Число образцов, которое можно ввести в прибор между циклами регенерации, выражается уравнением

$$N = \text{Время}/t_a \qquad (4\text{-}3)$$

где t_a — время одного анализа. Для непрерывной работы фирма Dionex выпускает систему с двумя компенсационными колонками, одна из которых регенерируется, в то время как вторая находится в работе.

В компенсационной колонке, помимо конверсии ионов элюента и образца в соответствующие кислоты, может возникать и другое явление. При конверсии анионов сильных кислот образуются сильно ионизированные частицы. Вследствие мембранного эффекта Доннана (см. [12]) эти ионы почти полностью исключаются из внутреннего объема частиц смолы и появляются на выходе колонки в объеме элюента, занимающего пространство между частицами. Однако слабоионизированные частицы, образующиеся при конверсии анионов слабых кислот, способны проникать внутрь смолы. Это приводит и к увеличению времени их удерживания, которое зависит от величин pK_a и объема компенсационного слоя (гл. 9). В число частиц, склонных к распределению в твердой фазе, входят анионы большинства органических кислот [13, 14], а также нитрит [15], гипофосфит, фосфит, фосфат, цианид, карбонат, борат и фторид [16]. Удерживание анионов слабых кислот определяется также местом, где происходит конверсия анионов в соответствующую кислотную форму, что в свою очередь зависит от степени отработанности компенсационной колонки. В табл. 4.1 представлена реакция детектора на различные ионы в зависимости от времени, прошедшего после регенерации колонки.

Компенсационная колонка фирмы Dionex сконструирована таким образом, чтобы свести к минимуму факторы, приводящие к потере эффективности. Катионообменники на основе микропористого геля с содержанием 8% дивинилбензола (ДВБ) в виде частиц размером 20—40 мкм являются типичными материалами для компенсационных колонок. Малый размер частиц смолы уменьшает объем между ними и сводит к минимуму размывание в колонке. Количеством ДВБ («сшивающий» агент) регулируют плотность сетчатой структуры твердой смолы

Таблица 4.1. **Изменения реакции детектора при применении компенсационной колонки размером 300×2,8 мм [18]**

Температура, °С	Время работы после регенерации, ч	Высота пика (число делений диаграммной ленты)							
		F^-	Cl^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ac^-
22,0	0,3	77,0	28,7	10,5	34,0	9,5	26,0	42,2	
	0,7								29,8
	0,8	75,0	29,0	10,0	33,5	9,2	25,0	42,0	
	1,5	76,2	31,0	12,0	34,5	9,5	26,5	43,0	
	2,5								34,0
	3,2	77,0	32,5	17,0	35,5	10,2	27,5	42,8	
	4,1	78,8	32,0	18,8	35,5	10,2	27,2	43,2	
	5,1	79,0	31,0	22,2	35,7	10,0	27,2	43,0	
	5,5								51,0
	6,2	79,0	32,0	27,2	36,5	11,2	29,6	44,3	
	6,8	79,0	32,0	32,0	30,5	11,2	29,8	44,0	
	7,3								76,0
	7,7	81,5	32,0	33,8	36,5	11,6	30,5	45,0	
	8,1	83,5	31,8	35,5	36,2	11,2	30,0	44,7	
	Регенерированная компенсационная колонка								
22,5	0,2	72,0	31,8	10,8	37,5	11,4	30,5	44,5	
	0,5	73,0	31,8	11,5	37,0	11,0	30,0	44,2	
	0,8								31,0

и ее способность набухать. Набухаемость в свою очередь определяет объем пор в смоле. С точки зрения поглощения катионов элюента большая площадь поверхности смолы (при использовании макропористых смол с высокой степенью сшивания) может показаться очень выгодной, и тем не менее она нежелательна из-за адсорбции слабоионизированных частиц [17]. По этой причине такие смолы не находят широкого применения.

Напротив, умеренно сшитые смолы позволяют добиться компромисса между адсорбционными и эксклюзионными эффектами, наблюдаемыми для слабоионизированных веществ. Тем не менее при анализе таких веществ необходимо соблюдать особые предосторожности. Количественное определение анионов слабых кислот можно улучшить, если вместо высоты пиков измерять площади пиков [17]. Рекомендуется также регулярно проводить калибровку прибора по стандартам, перекрывающим ожидаемое содержание определяемого аниона [15].

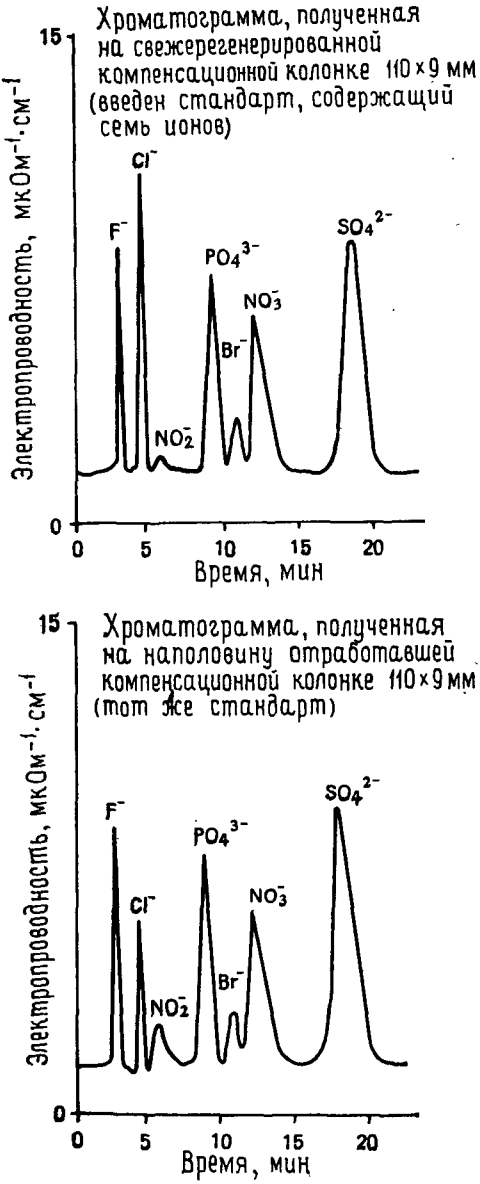


Рис. 4.3. Изменение реакции детектора при истощении компенсационной колонки [18].

4.2.4. Компенсационная колонка с полыми ионообменными волокнами

Компенсационные колонки затрудняют применение ионной хроматографии. Их необходимо периодически регенерировать. Время элюирования и реакция детектора для некоторых ионов меняются в зависимости от степени отработанности компенсационной колонки (рис. 4.3). В ней происходит размывание пиков и снижение степени разделения. Многие из названных помех устраняются благодаря применению компенсационной колонки с полыми волокнами, предложенной Стивенсом и сотр. [18].

На рис. 4.4 проиллюстрирован принцип действия такой колонки. Элюат после разделяющей колонки проходит через пучок из восьми полых волокон из сульфированного полиэтилена. По трубке, заполненной полыми волокнами, подают «регенерирующий» агент — разбавленный раствор (0,02 н.) серной кислоты (рис. 4.5). Карбонат-ионы элюента, хлорид и другие анализируемые анионы не проникают через стенки волокна вследствие эффекта доннановского распределения, а катионы проникают. Карбонат натрия переводится в слабо проводящую угольную кислоту, а хлорид натрия — в хорошо проводящую хлористоводородную кислоту. Регенерирующий раствор серной кислоты превращается в сульфат натрия, а затем вытесняется свежей порцией серной кислоты.

Способ компенсации с помощью полых волокнистых материалов дает вполне удовлетворительные результа-

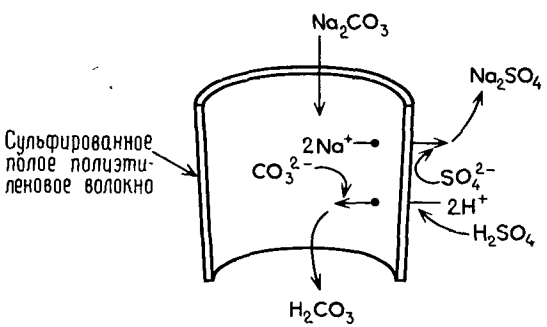


Рис. 4.4. Схема компенсации полыми волокнами [18].

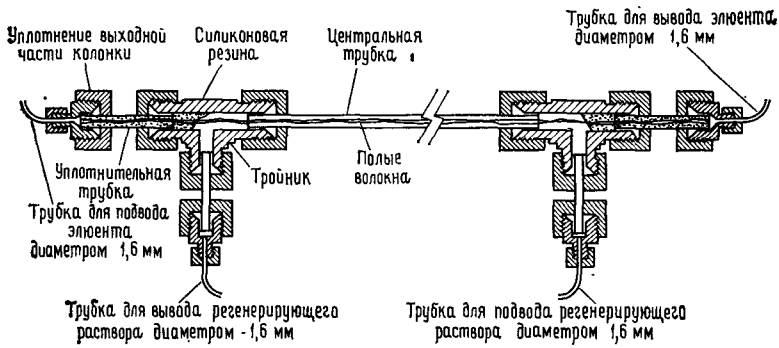


Рис. 4.5. Схема компенсационной колонки с полыми волокнами [18].

ты. Компенсационная колонка может работать неограниченно долго при незначительном изменении характеристик (табл. 4.2). Полезно сравнить данные табл. 4.2 со свойствами компенсационной колонки, приведенными в табл. 4.1. Высоты пиков ацетат- и нитрит-ионов при работе с обычной компенсационной колонкой меняются,

Таблица 4.2. **Изменения реакции детектора при компенсации с помощью полых волокон [18]**

Температура, °С	Время работы, ч	Высота пика (число делений диаграммной ленты)							
		F^-	Cl^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ac^-
20,5	0,3	29,0	24,3	12,0	33,8	11,2	28,8	45,2	
21,0	1,0	28,8	22,0	11,6	34,2	11,0	29,0	45,0	
	1,5								42,8
	2,0	28,8	22,2	10,5	35,6	11,5	30,5	45,5	
21,5	2,5	29,2	22,6	10,8	36,0	11,0	30,0	47,0	
	3,0	29,8	22,8	10,6	36,0	11,6	31,2	46,0	
	4,2								43,8
22,0	4,5	29,6	23,0	10,2	35,5	11,1	30,0	46,5	
	5,5	30,5	23,5	9,5	36,5	11,8	32,0	47,2	
	6,0								44,2
	6,6	30,6	23,8	10,0	36,5	11,0	30,0	46,0	
	7,1								43,5

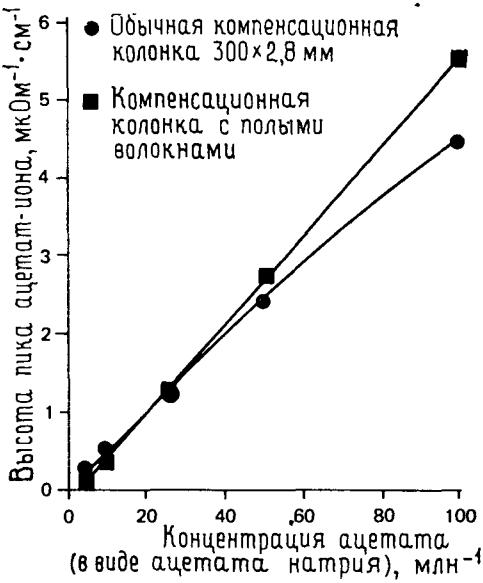


Рис. 4.6. Калибровочный график для ацетат-иона [18].

а при использовании компенсационной колонки с полыми волокнами — нет. Из рис. 4.6 видно, что линейность сигнала ацетата больше при компенсации с помощью волокон. Калибровочная кривая не проходит через начало координат, поскольку одновременно с ацетатом элюируется и карбонат, дающий отрицательное смещение нулевой линии и потому несколько снижающий высоту пика ацетата.

На рис. 4.7 приведена полученная с применением компенсационной колонки с полыми волокнами хроматограмма стандартного раствора ионов. Можно видеть, что система работает удовлетворительно, хотя очевидно, что пики фторида и хлорида шире, чем при использовании обычной компенсационной колонки. Другой недостаток заключается в том, что описанное устройство может компенсировать поток элюента, не превышающий 80 мл/мин. При бо́льших скоростях потока не обеспечивается диффузия натрия через стенки волокон. Для предотвращения диффузии регенерирующего раствора в

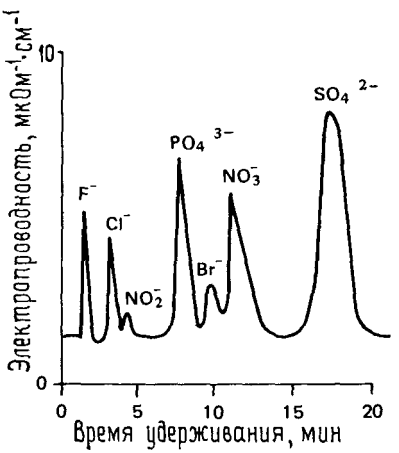


Рис. 4.7. Хроматограмма стандартного раствора семи ионов, полученная с использованием компенсационной колонки с полыми волокнами [18].

поток элюента не всегда достаточно влияния доннановского распределения, хотя 0,02 н. серная кислота дает удовлетворительные результаты. Несомненным преимуществом использования полых волокон является возможность безостановочной работы.

4.2.5. Кислотная ионизация и электропроводность элюентов и образцов

В гл. 3 отмечалось, что электропроводность раствора практически полностью обеспечивается ионами, содержащимися в нем; по сравнению с ней электрпроводность растворителя ничтожна. Поэтому для измерения проводимости раствора важна степень диссоциации кислот в водном элюенте. Сильные кислоты проводят ток лучше, чем слабые.

Успех применения кондуктометрического детектирования в двухколоночном варианте во многом зависит от реакций, протекающих в компенсационной колонке. Так, совершенно необходима конверсия анионов элюента в слабодиссоциирующие кислоты, поскольку только в этом случае снижается фоновая электропроводность.

С другой стороны, анализируемые анионы в компенсационной колонке переводятся в хорошо проводящие кислоты. Степень ионизации можно вычислить из данных по установлению равновесия либо из констант диссоциации и суммарной концентрации кислоты в растворе. Различие между элюирующими и элюируемыми анионами представлено в табл. 4.3, в которой приведены константы диссоциации кислот. Хорошими элюентами являются растворы солей угольной и борной кислот и фенола, поскольку они слабо диссоциируют после обработки в компенсационной колонке. Анионы кислот, анализируемых с помощью двухколоночной ионной хроматографии, должны иметь K_a выше чем 10^{-7}. Из табл. 4.3 можно видеть, что ацетат и нитрит можно проанализировать с помощью ионной хроматографии в сочетании с кондуктометрическим методом, а цианид, борат и феноксид двухколоночным методом анализировать трудно.

Таблица 4.3. **Константы диссоциации кислот**

Кислота	K_a при ионной силе, равной нулю
Азотистая	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Борная	$5{,}9 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая, K_1	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$
» K_2	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
» K_3	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$
Пропионовая	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$
Серная[a]	—
Синильная	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$
Соляная[a]	—
Угольная, K_1	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
» K_2	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
Фенол	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная, K_1	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
» K_2	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
» K_3	$4{,}8 \cdot 10^{-13}$
о-Фталевая, K_1	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
» K_2	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$
Фтористоводородная	$6{,}75 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая, K_1	$8{,}8 \cdot 10^{-2}$
» K_2	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$

[a] Не определяется, так как кислота полностью диссоциирована.

4.2.6. Элюенты

Элюенты, предназначенные для двухколоночной системы, должны отвечать двум основным требованиям. Во-первых, они должны вытеснять анионы из разделяющей колонки. Во-вторых, они должны вступать в реакции обмена в компенсационной колонке с образованием воды или других слабодиссоциирующих частиц, обладающих низкой проводимостью. Второе требование уже обсуждалось выше.

В идеале элюирующий анион Y должен иметь несколько большее сродство к разделяющей смоле, чем наиболее прочно удерживаемый анализируемый анион X. Тем не менее такой элюент может не обеспечить анализ сложной смеси слабоудерживаемых анионов, таких, как фторид, хлорид, нитрит и т. д.; они могут дать один пик. Напротив, этот же элюент может позволить разделить более прочно удерживаемые частицы, например SO_4^{2-}, SCN^- и $S_2O_3^{2-}$. Поэтому выбор элюента существенно зависит от числа и типа анализируемых частиц. С помощью элюента промежуточной силы часто добиваются хорошей селективности для ряда анионов с различным сродством. Способность такого элюента к вытеснению ионов можно оптимизировать, меняя его концентрацию. Список элюентов, пригодных для разделения анионов с широко меняющимся сродством, приведен в табл. 4.4.

Элюенты, содержащие тетраборат натрия, обладают очень низкой способностью к вытеснению и применяются редко. Однако они полезны в случае разделения быстро элюируемых частиц, таких, как фторид, формиат и аце-

Таблица 4.4. **Элюенты для анализа анионов**

Элюент	Элюирующий ион	Сила	Продукт компенсирующей реакции
$Na_2B_4O_7$	$B_4O_7^{2-}$	Очень слабый	H_3BO_3
NaOH	OH^-	Слабый	H_2O
$NaHCO_3$	HCO_3^-	»	H_2CO_3
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	Промежуточный	H_2CO_3

тат. Борат натрия в результате конверсии в компенсационной колонке дает слабодиссоциирующую борную кислоту.

Элюент, содержащий гидроксид натрия, с точки зрения компенсации фонового сигнала является идеальным, поскольку он конвертируется в воду. Недостатком же этого элюента является его низкое сродство к разделяющей смоле, что обеспечивает вытеснение только слабоудерживаемых анионов. Увеличение концентрации гидроксида натрия в растворе увеличивает его способность к вытеснению, но вызывает быструю отработку компен-

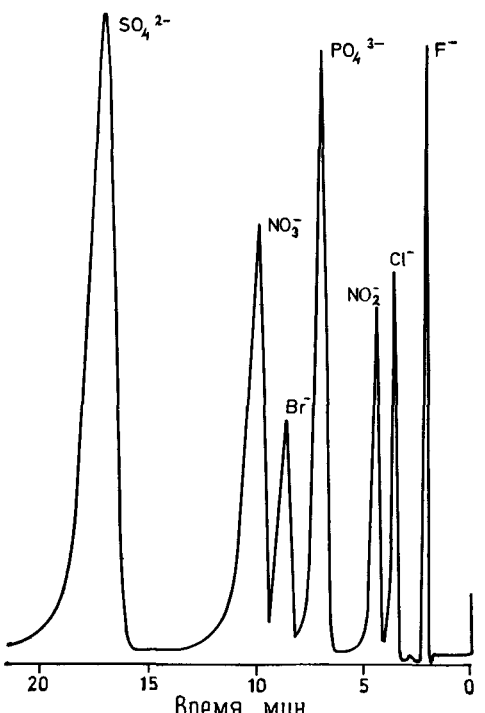


Рис. 4.8. Разделение фторида (3 млн$^{-1}$), хлорида (4 млн$^{-1}$), нитрита (10 млн$^{-1}$), фосфата (50 млн$^{-1}$), бромида (10 млн$^{-1}$), нитрата (50 млн$^{-1}$) и сульфата (50 млн$^{-1}$) в стандартных условиях (рисунок предоставлен лабораторией по исследованию алмазов де Бирса, ЮАР).

сационной колонки. Гидроксид натрия иногда добавляют к некоторым элюентам, таким, как растворы бикарбоната и карбоната натрия. В определенных ситуациях это может принести пользу, например при определении фосфата, который при низких значениях pH элюируется раньше сульфата, а при высоких значениях pH — позже. Трехвалентный фосфат-анион удерживается смолой сильнее, чем двухвалентный.

При разработке метода ионной хроматографии Смолл и сотр. [3] широко пользовались смесями гидроксида и феноксида натрия. Благодаря подходящему коэффициенту селективности феноксида достигается хорошее качество разделения анионов. Феноксид обладает также тем преимуществом, что его электропроводность эффективно снижается в компенсационной колонке после конверсии его в фенол. Однако феноксид отравляет разделяющую колонку, поскольку образуются продукты его окисления, быстро снижающие ее эффективность [17].

Благодаря своему заряду (2—) карбонат имеет очень хорошие элюирующие свойства, и его можно использовать в сравнительно низких концентрациях. Чаще всего применяют элюенты, которые представляют собой буферные растворы, приготовленные смешением карбоната и бикарбоната [3]. Селективность такого элюента можно легко изменить, меняя соотношение компонентов, т. е. меняя значение pH элюента. Кроме того, чтобы обеспе-

Таблица 4.5. **Стандартные условия для анализа анионов**

Элюент	0,003 М $NaHCO_3$/0,0024 М Na_2CO_3
Предколонка	50×3 мм с поверхностно-пористой анионообменной смолой
Разделяющая колонка	250×3 мм с поверхностно-пористой анионообменной смолой
Компенсационная колонка	100×9 мм с сильнокислой катионообменной смолой в H^+-форме
Вводимый объем	100 мкл
Скорость потока элюента	138 мл/ч
Чувствительность индикатора (мкОм$^{-1}$·см$^{-1}$)	Определяется условиями эксперимента

чить быстрое или медленное элюирование, не влияя на порядок выхода анализируемых ионов, можно просто изменить концентрацию элюента. На рис. 4.8 представлен пример разделения семи анионов в смешанном карбонатном элюенте, рекомендованном фирмой Dionex. Выбранные для разделения условия приняты в качестве стандартных. Эти условия перечислены в табл. 4.5.

4.3. Применение

Двухколоночная ионная хроматография получила быстрое признание в качестве эффективного аналитического метода. В этом убеждает рост числа публикаций статей после ее ввода в практику в 1975 г. Эти публикации подтверждают пригодность нового метода для быстрого и чувствительного определения анионов. Мюлик и Савицки [19] составили перечень анионов, которые можно определять с помощью ионной хроматографии (табл. 4.6), и привели примеры применения этого метода для решения более чем 80 различных аналитических задач. Очевидно, что одновременно невозможно разделить все указанные в табл. 4.6 анионы, но они не присутствуют все вместе в реальных образцах. Конечно, для определенных анионов и смесей сложного состава могут потребоваться специальные колонки, различные элюенты и даже комбинации разных методов, таких, как эксклюзионная и обычная распределительная ионная хроматография (гл. 9).

Хроматографические методики требуют, чтобы анализируемый образец находился в растворе (в случае ионной хроматографии — желательно в водном). Образец можно растворять и в спирте, но тогда, чтобы предотвратить нарушение плотности упаковки слоя в разделяющей колонке и разрушение смолы, необходимо сильное разбавление водой [5]. Следует избегать растворения образца в кислотах, если, конечно, невозможно последующее значительное разбавление водой. Это связано с тем, что добавляемый анион кислоты может вызвать перегрузку аналитической колонки. Определение анионов в присутствии больших количеств ионов металлов, способных выпадать в осадок в щелочной среде элюента, сопряжено с дополнительными трудностями. В этой главе будет пока-

Таблица 4.6. **Анионы, определяемые методом ионной хроматографии**

Анионы		Анионы	
Неорганические	Органические	Неорганические	Органические
Азид	Адипиат	Тиоцианат	Метилфосфонат
Арсенат	Акрилат	Фторид	Оксалат
Борат	Аскорбат	Хлорат	Оксибутират
Бромат	Ацетат	Хлорид	Оксицитрат
Бромид	Бензоат	Хромат	Пируват
Гипохлорит	Бромпропилсульфонат		Пропионат
Дитионат	Бутилфосфат		Сукцинат
Иодат	Бутилфосфонат		Тартрат
Иодид	Бутират		Тетраметиламмонийбромид
Карбонат	Гиппурат		Тетраэтиламмонийбромид
Монофторфосфат	Гликолят		Трифторметансульфонат
Нитрат	Глюконат		Трихлорацетат
Ортофосфат	Изопропилметилфосфонат		Формиат
Периодат	Итакоиат		Фталат
Перхлорат	Лактат		Фумарат
Ренат	Малеат		Хлорацетат
Селеиат	Малоиат		Цитрат
Сульфат	Метакрилат		Этилметилфосфонат
Сульфит	Метиламиноацетат		
Тетрафторборат			
Тиосульфат			

зано, как в процессе приготовления раствора образца, пригодного для анализа методом ионной хроматографии, изобретательным аналитикам удается свести к минимуму определенные затруднения с помощью специальных способов растворения и отделения. И неудивительно, что вначале ионную хроматографию использовали для анализа образцов, содержавших частицы, уже существовавшие в виде анионов или легко переводимые в анионную форму.

4.3.1. Загрязнения воздуха и воды

Первый симпозиум по анализу загрязнений окружающей среды с помощью ионной хроматографии состоялся в 1978 г., а следующий — в 1979 г. Опубликованы сборники статей, представленных на этих симпозиумах [20, 21].

Мюлик и сотр. [22] в 1976 г. сообщили об ионохроматографическом определении в аэрозолях атмосферы нитрата и сульфата. Их методика включает выщелачивание водой микрочастиц, собранных на фильтрах из стекловолокна, с последующим ионохроматографическим анализом водных экстрактов. Разделение фторида, нитрата и сульфата в водных растворах образцов, выщелачиваемых из фильтров-накопителей, описано Латузом и Кутаном [23]. Они также сравнили свои результаты с данными других методов: колориметрического титрования, бруцинового метода и титрования перхлоратом бария в присутствии тарина в качестве индикатора, примененных для определения соответственно фтор-иона, нитрата и сульфата. Отклонения, как правило, не превышали 10%, на основании чего авторы заключили, что использование ионной хроматографии для стандартных анализов, вообще говоря, более предпочтительно. Батлер и сотр. [24] также сообщили о результатах, полученных методом ионной хроматографии, и сравнили их с данными общепринятых методов анализа макрочастиц, содержащихся в воздухе, и осадков. Эти авторы применяли автоанализатор модели II фирмы Technicon.

Описываемый метод применили для определения анионов в содержащихся в воздухе макрочастицах, собранных в районе г. Лос-Анджелеса [25], и анионов, собранных с

помощью фильтров на больших высотах [26], с целью оценки степени загрязнения атмосферы выбросами авиационных двигателей. В последней работе рассмотрены факторы, мешающие определению фтор- и хлор-ионов и вызванные взаимодействием с дибутоксиэтилфталатом. Дальнейшие оценки метода ионной хроматографии касаются определения сульфата в образцах воздуха [27], а также сульфата и нитрата в образцах атмосферных макрочастиц, осажденных на фильтре, и сравнения результатов с данными автоматических химических методов анализа [28]. Во всех рассмотренных случаях ионная хроматография оказалась надежным и чувствительным методом определения анионов. С помощью ионной хроматографии с успехом определяли кислые газы в дыме, выделявшемся при сжигании полимеров [29]. Автоматический рутинный анализ выбросов градирен и автомобилей описали Теяда и сотр. [30]. Подключение к хроматографу фирмы Dionex автоматического пробоотборного устройства позволило осуществить автоматический анализ 400 образцов. Результаты определения с помощью ионной хроматографии анионов и катионов в выхлопе отработавших газов дизельного двигателя опубликовали Баркли и сотр. [31].

Методом ионной хроматографии можно достичь удовлетворительного разделения сульфита и сульфата (рис. 4.9). Метод использовали для определения этих же анионов после сероочистки газов дымовых труб Стейбер и Статник [32, 33]. Они же применили его для определения серной кислоты в газовых потоках. Ионохроматографическая методика анализа образцов после сероочистки в дальнейшем была распространена и на другие часто встречающиеся анионы кислот [33, 34].

Мюлик и сотр. [35] предложили ионохроматографическую методику определения диоксида серы в воздухе после накопления и перевода его в сульфат в водном растворе, содержащем пероксид водорода. Фразиер [36] и Смит и сотр. [37] провели ионохроматографическое определение содержащегося в воздухе диоксида серы, который предварительно сорбировали углем.

Маккаллог и Уорли [38] воспользовались ионной хроматографией для анализа малых количеств хлорацетилхлорида в воздухе (рис. 4.10). Хлорацетилхлорид

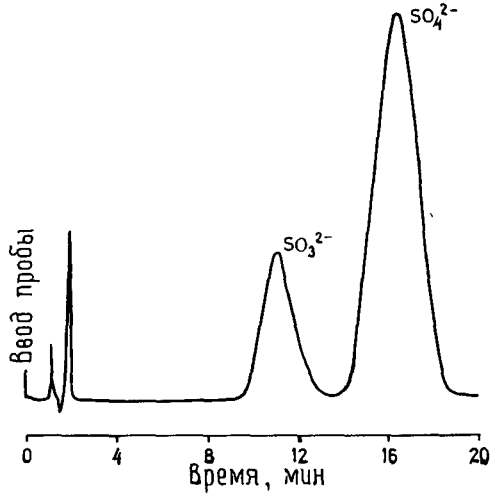


Рис. 4.9. Разделение сульфита и сульфата в стандартных условиях (хроматограмма предоставлена фирмой Dionex).

накапливали в трубках с силикагелем, а затем десорбировали его раствором бикарбоната натрия.

Методом ионной хроматографии были проанализированы фоновые количества загрязнений окружающей среды в масштабе планеты [39]. Ежемесячно отбираемые образцы (влажные, сухие и полностью осажденные) анализировали на содержание распространенных анионов на уровне субмикрограммовых количеств. Обнаружено хорошее совпадение полученных результатов с данными общепринятых методов. Другие примеры использования ионной хроматографии включают определение в воздухе сернокислотных аэрозолей [40], паров муравьиной кислоты [41] и азида [42].

Как отмечалось выше, ионная хроматография идеально подходит для анализа воды. Опубликованы примеры применения ее к определению больших и следовых количеств анионов в разнообразных водных растворах. Этим методом воспользовались для определения анионов в подземных водах и стоках предприятий, производящих бумагу [5]. Фишман и Пиен [43] подробно исследовали воспроизводимость, точность и чувствительность,

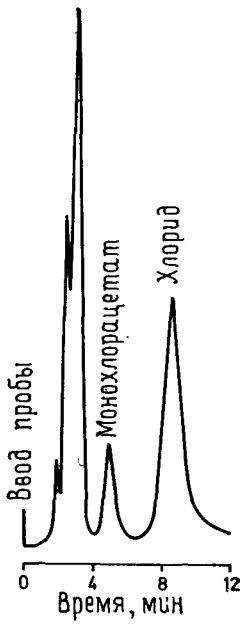


Рис. 4.10. Хроматограмма примесей, содержащихся в воздухе производственных помещений, в стандартных условиях, за исключением элюента (0,0015 М $NaHCO_3$) и более высокой скорости потока [38].

достигаемые в ионной хроматографии, по сравнению с другими методами. Они провели определение фторида, хлорида, нитрита, фосфата, бромида, нитрата и сульфата в образцах дождевой и почвенной воды. Минимально детектируемые количества меняются от 0,01 млн$^{-1}$ для фтор-иона до 0,20 млн$^{-1}$ для таких ионов, как хлорид и сульфат. За исключением нитрата, относительное стандартное отклонение не превышало 9%. Воспроизводимость метода устанавливали по известным количествам анализируемых анионов. Обнаруживаемые количества менялись в интервале 96—103%. Авторы заключили, что ионная хроматография является наилучшим методом определения анионов, поскольку она более чувствительна, надежна и точна, чем методы, применяемые в настоящее время. Однако они указали, что другие методы часто оказываются более быстрыми.

Еще один ряд примеров использования ионной хроматографии для анализа водных растворов включает определение органических производных фосфорной и тиофос-

форной кислот [44], анализ содержимого влажных скрубберов [45], определение тиосульфата в желатине, применяемой в фотографии [46], и определение анионов в морской воде [47].

4.3.2. Применение в промышленности

Использование ионной хроматографии в промышленности простирается от автоматической регистрации чистоты пара для контроля степени коррозии турбин [48] до определения дибутилфосфата в экстрагирующей смеси трибутилфосфата с керосином, применяемой для извлечения урана из продуктов регенерации ядерного топлива [49, 50]. Ионная хроматография оказалась очень гибким методом анализа анионов в растворах, содержащих радиоактивные отходы [51]. В результате модификации хроматографа модели 14 фирмы Dionex стало возможным безопасное обращение с такими растворами [52].

Ионохроматографический анализ токопроводящих и корродирующих загрязнений на печатных платах после выщелачивания водой описан Варгоцом [53], который продемонстрировал также избирательность, чувствительность и точность этого метода. С помощью ионной хроматографии определяли загрязнения анионами, накопив-

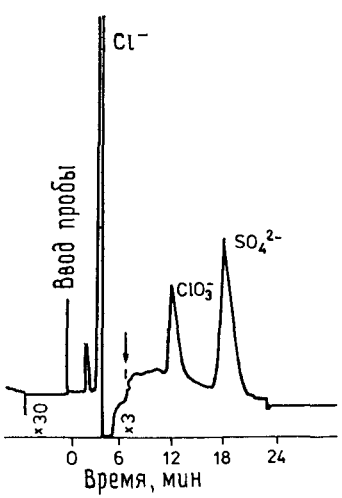


Рис. 4.11. Разделение хлорид-иона, хлората и сульфата (каждого по 2 млн$^{-1}$) в 50%-ном растворе гидроксида натрия в стандартных условиях (разбавление 1 : 100).

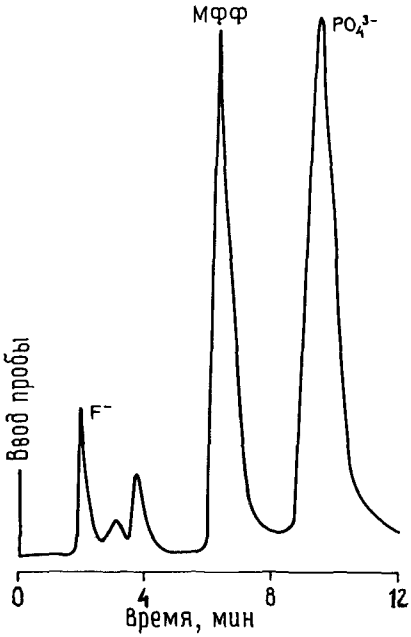


Рис. 4.12. Определение фтор-иона, монофторфосфата (МФФ) и фосфата в зубной пасте в стандартных условиях [60].

шимися на цинковых и алюминиевых поверхностях [54] и деталях электронных приборов [55].

Определение малых количеств анионов в образцах, содержащих высокие концентрации другого аниона (например, в рассолах и растворах каустической соды) и вызывающих затруднения при анализе общепринятыми методами, удобно проводить с помощью ионной хроматографии. Подготовка образцов включает лишь стадию разбавления. Ионную хроматографию с успехом применяют для определения частиц кислого характера в травильных растворах и добавляемых кислотах [56]. Интересный аспект такого рода исследований связан с влиянием железа на определение фтор-иона в травильной смеси $HF — HNO_3$. Количества фтор-иона, установленные методом ионной хроматографии, оказались выше, чем обнаруженные с помощью фотометрической методики в присутствии ацетилацетоната железа. Был сделан вывод, что это происходит в результате гидролиза в элюенте комп-

лекса металла со фторидом, увеличивающего суммарную концентрацию иона фтора в образце.

Для анализа образцов рассолов и растворов каустической соды часто пользуются ионной хроматографией. Например, осуществлен анализ буровых растворов на содержание таких частиц, как ацетат, нитрат, бромид, фосфат и сульфат [57, 58], и определены аномальные концентрации ионов в образцах при геохимических исследованиях [59]. С помощью ионной хроматографии можно определять иодид и тиоцианат, которые применяют для трассирования нефтяных месторождений. После разбавления образцов дистиллированной водой можно определять небольшие количества хлор-иона, сульфата и хлората в насыщенных растворах каустической соды (рис. 4.11).

Примерами применения ионной хроматографии для анализа специфических образцов могут служить методики определения монофторфосфата и фтор-иона в зубных пастах [60, 61] (рис. 4.12), а также хлор-иона и сульфата в пищевых красителях [61].

4.3.3. Применение в клинических исследованиях

Имеется лишь небольшое число сообщений о применении ионной хроматографии к проблемам, с которыми приходится сталкиваться при клинических исследованиях, но такое положение неизбежно будет меняться. Смит и Чанг [5] в своем обзоре сообщили об определении анионов в моче, в экстрактах из тканей, в спинномозговой жидкости и в сыворотке крови. Упоминается также об определении лактата и хлор-иона в растворах Рингера, сульфата в изотионовой кислоте, оксалата в моче, а также хлорида в метаболитах анестезирующих препаратов.

4.3.4. Анализ ультраследовых количеств анионов

Типичные пределы детектирования в стандартной ионной хроматографии при объеме вводимой пробы 100 мкл колеблются от 0,1 до 1 млн$^{-1}$ в зависимости от определяемого аниона. Если увеличить объем пробы, то можно осуществить определение следовых концентраций анионов (на уровне 0,01—0,1 млн$^{-1}$). Анализ сверхмалых количеств анионов (на уровне 1 млрд$^{-1}$) впервые описан

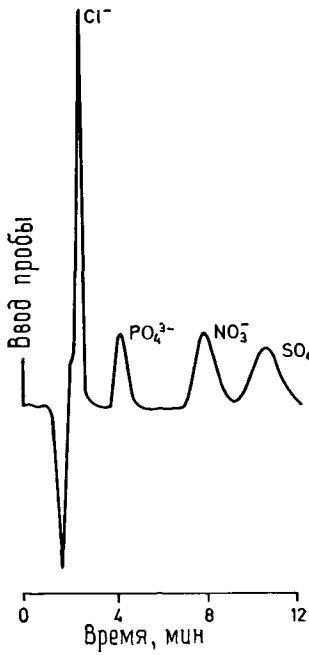


Рис. 4.13. Разделение хлорид-иона (5 млрд$^{-1}$), фосфата (20 млрд$^{-1}$), нитрата (20 млрд$^{-1}$) и сульфата (20 млрд$^{-1}$) в стандартных условиях, за исключением размеров компенсационной колонки (250×3 мм), применения концентрирующей колонки и объема пробы 10 мл [62].

Ветцелем и сотр. [62], использовавшими небольшую концентрирующую колонку (50×3 мм) для накопления анализируемых ионов из известного объема (10—20 мл) образца. Результат такого анализа представлен на рис. 4.13. Концентрирующая колонка заполняется такой же смолой, как и разделяющая колонка. Концентрирующую колонку ставят вместо пробоотборной петли. Образец, как правило, подается вспомогательным насосом и вводится, как обычно, посредством пробоотборного крана. В полевых условиях предварительное накопление проводится иначе. Колонку с образцом можно хранить не менее 7 сут без заметного изменения результатов. Заполненную концентрирующую колонку можно поместить в поток элюента непосредственно перед разделяющей колонкой. Такую систему использовали для контроля работы парогенератора и регистрации состава воды, выходящей из турбин на электростанциях, для определения анионов в дождевой воде и для анализа испарений из топливных баков.

4.3.5. Металланионные образцы

Методом ионной хроматографии часто удается анализировать металлы, которые либо присутствуют в образце в виде анионов, либо образуют анионы в щелочной среде. Фиклин [63] для получения измеримых количеств вольфрамата и молибдата, присутствующих в природных водах в концентрациях до 1 мкг/л, предварительно концентрировал их на хелатной смоле. Разделение этих металлов было осуществлено в стандартной анионной разделяющей колонке (в качестве элюента использовался 0,006 М раствор карбоната натрия).

Определение малых количеств бора в виде тетрафторборатного комплекса (рис. 4.14) провели Хилл и Лаш [64] после предварительного накопления на смоле, избирательной к бору.

Мышьяксодержащие образцы успешно определяли с помощью ионной хроматографии при использовании в

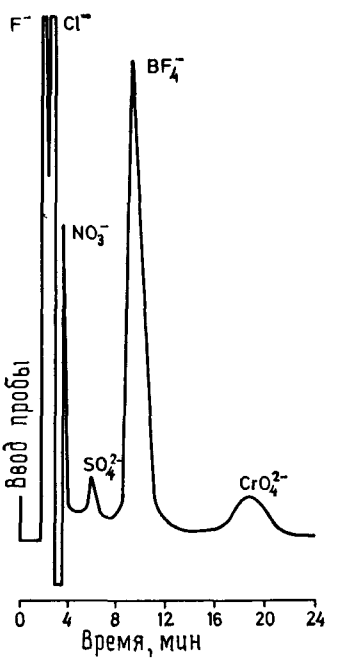


Рис. 4.14. Определение тетрафторбората в элюенте 0,003 М $NaHCO_3$/0,004 М Na_2CO_3 на разделяющей колонке типа L-20 размером 500×3 мм [64].

качестве элюента смеси карбоната и гидроксида натрия. Этот элюент эффективен для определения частиц AsO_4^{3-} и мышьяка (III) после его окисления в AsO_4^{3-}. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа [65]. Анализ мышьяксодержащих неорганических и органических соединений в образцах естественного происхождения провели также Шепард и сотр. [66]. Они подсоединили ионный хроматограф к атомно-абсорбционному спектрометру, специфичному к мышьяку и включавшему систему получения гидридов.

Методом ионной хроматографии в растворах для нанесения металлопокрытий можно определять хром. Можно ожидать, что в дальнейшем этот метод будет использоваться для анализа таких частиц, как селенат, ванадат, и частиц, включающих благородные металлы.

4.4. Растворение образцов и сопутствующие методы

В ионной хроматографии растворение твердых образцов, нерастворимых в воде, вызывает серьезные трудности. Для этой цели часто нельзя воспользоваться кислотами, основаниями и даже органическими растворителями, особенно если концентрация определяемого аниона слишком низка, чтобы затем образец значительно разбавить водой. Коларуотоло [67] описал специальный прием для растворения таких образцов. Образцы сжигают по методу Шёнигера, а образующиеся газы поглощают водным раствором, содержащим несколько капель пероксида водорода. Таким способом можно определять бромид, хлорид, фосфат и сульфат в органических материалах. Кох [68] применил аналогичный метод сжигания для определения хлорида и сульфата в липофилизированных тканях устриц. Этот же автор определял хлорид и бромид в отработавшем масле, модифицировав принятую Американским обществом испытания материалов (ASTM) методику растворения D 1317-1P118. Он не применял операцию подкисления азотной кислотой, приводящую к перегрузке ионохроматографической разделяющей колонки, а пропускал раствор образца через колонку с сильнокислым катионообменником, исключив таким образом мешающее влияние ионов гидроксила, бутирата и карбоната.

Эванс и Мур [69] для определения хлорида в силикатных горных породах сжигали образцы в индукционной печи фирмы Leco и собирали образующиеся газы раствором, который используется в качестве элюента при ионохроматографическом разделении. Авторы представили результаты анализа содержания хлорида для большого числа образцов распространенных пород. Способ сжигания в сочетании с ионной хроматографией применяли также для определения хлорида в метеоритах [70] и серы в сталях и метеоритах [71].

Сиемер [72] для предварительного накопления ионов хлора или брома с целью определения их содержания в растворах, применяемых для обработки радиоактивного ядерного топлива, воспользовался катионообменной смолой, содержащей серебро. Эта методика помогла устранить мешающее действие ряда металлов, а также существенно снизить концентрацию ионов фтора, нитрата и сульфата. Сорбированные ионы хлора, брома и серебра элюировали раствором гидроксида аммония. Элюированное серебро удаляли в колонке с амальгамированным цинком, а полученный раствор анализировали на содержание галогенидов. Преимущество такого способа подготовки образцов состоит в возможности удаления большей части радиоактивных компонентов образца, которые могли бы загрязнить ионохроматографическую систему.

После удаления большей части железа на катионообменнике и растворения образца в хлористоводородной кислоте можно определять сульфат-ион в железной руде [73]. В этом случае растворение в HCl возможно, поскольку содержание сульфата (около 5%) позволяет значительно разбавить раствор водой.

Об определении микроколичеств бора в виде его тетрафторборатного комплекса уже упоминалось [64]. Эта методика интересна тем, что определение малых количеств бора является трудной аналитической задачей. Описанная методика включает стадию предварительного концентрирования бора на сорбенте амберлит XE-243 из 10%-ного раствора фтористоводородной кислоты с последующими десорбцией тетрафторбората 1 М раствором гидроксида натрия и анализом с помощью ионной хроматографии. При таком подходе устраняется наложение пика фтор-иона.

4.5. Осложняющие факторы в ионной хроматографии

Примеры применения ионной хроматографии для определения анионов в разнообразных образцах показывают, что существует сравнительно небольшое число факторов, мешающих проведению анализа, при условии, что процесс приготовления рабочих растворов проведен с соответствующими предосторожностями.

Так, может произойти перегрузка разделяющей колонки избытком минеральной кислоты. Высокое содержание гидроксила приводит к появлению значительного отрицательного сигнала, который может налагаться на зоны ионов фтора и хлора. Отрицательные «провалы» или отклонения нулевой линии могут мешать количественному определению этих ионов. Очень небольшое, но резкое смещение непосредственно перед пиком фтор-иона вызывается водой. Обычно считают, что второе смещение, совпадающее с моментом элюирования хлор-иона, обусловлено карбонат-ионом. Эти смещения возникают в результате разбавления элюента и ионоэксклюзионных эффектов в компенсационной колонке [17]. Помехи от отрицательных смещений нулевой линии при анализе больших количеств ионов фтора и хлора незначительны. Однако, если определяются следовые количества (на уровне 1 млрд$^{-1}$), в измерения могут вноситься существенные погрешности. Мешающее влияние таких смещений можно свести к минимуму, если концентрацию ионов в пробе согласовывать с их содержанием в элюенте. Вместо этого можно воспользоваться специальной колонкой, полностью исключающей влияние смещений (рис. 4.15).

Следы неорганических и органических примесей, присутствующие в образце и элюенте, могут привести к постепенному ухудшению характеристик колонки. Для защиты дорогостоящей разделяющей колонки рекомендуется устанавливать небольшую предколонку, заполненную либо той же смолой, что и разделяющая колонка, либо материалом, избирательно сорбирующим имеющиеся примеси.

Высокое содержание ионов металлов в образце может оказывать мешающее влияние, и перед ионохромато-

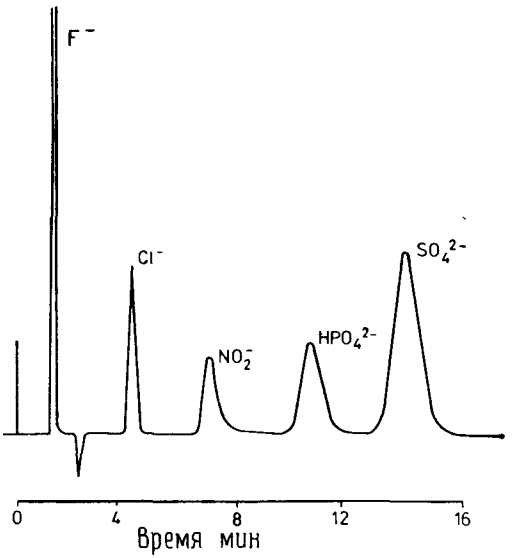


Рис. 4.15. Устранение мешающего влияния воды и карбонат-иона при разделении фтора, хлора и других анионов (рисунок предоставлен фирмой Dionex).

Элюент — раствор 0,003 М Na_2CO_3/0,002 М NaOH; предколонка 50×4 мм; разделяющая колонка 125×4 мм; компенсационная колонка 100×9 мм; объем пробы 50 мкл.

графическим определением анионов их следует удалять. Мешающие металлы можно разбить на две группы. В первую группу входят металлы, которые находятся в виде анионов (например, вольфрамат) и большие количества которых приводят к перегрузке разделяющей колонки. Ко второй группе относятся металлы, склонные к образованию осадков в виде гидроксидов в среде щелочных элюентов. Это вызывает увеличение давления в системе и ухудшение свойств как разделяющей, так и компенсационной колонки.

Серьезные затруднения возникали при определении сульфита и нитрита из-за их способности окисляться или взаимодействовать со смолой в компенсационной колонке. Для подавления процесса окисления сульфита было предложено добавлять в растворы формальдегид [74]. Кох [75] заметил, что в стандартных условиях нитрит

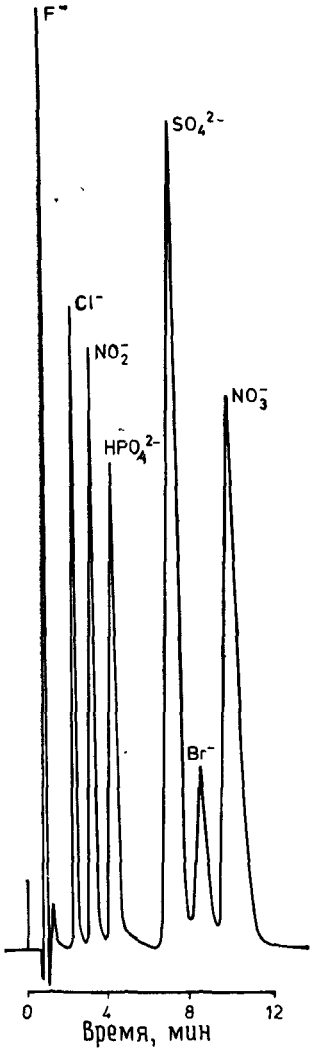


Рис. 4.16. Разделение анионов на «нитратной» колонке в среде 0,0045 М Na_2CO_3/0,002 М NaOH, 0,00075 М 4-цианфенола и 5% (по объему) ацетонитрила с предколонкой S2 (50×4 мм), разделяющей колонкой S2 (150×4 мм) и компенсационной колонкой (60×6 мм) (рисунок предоставлен фирмой Dionex).

иногда дает два пика. В зависимости от степени отработки компенсационной колонки высоты обоих пиков меняются. Очевидно, что такое поведение может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, азотистая кислота проникает в смолу вследствие недостаточного влияния

доннановского распределения. Это приводит к более позднему элюированию ионов и, как следствие, к смещению времени удерживания в зависимости от степени отработки компенсационной колонки. Во-вторых, в кислой среде компенсационной колонки нитрит может частично окисляться в нитрат. Вклад этой реакции также зависит от степени отработки компенсационной колонки.

4.6. Новые разработки для ионообменной хроматографии

Уже существуют колонки (обозначаемые символом S2) с высоким сродством к нитрату. Латекс, используемый для приготовления разделяющей смолы, идентичен по размеру частиц и степени сшивания применяемому для изготовления стандартных разделяющих смол. Однако функциональная группа, также являющаяся четвертичной аммониевой, отличается по структуре и запатентована. Замена функциональной группы сказалась на селективности и соответственно на порядке элюирования анионов. Так, бромид и нитрат элюируются после сульфата. Как видно из рис. 4.16, семь стандартных анионов разделяются за 12 мин. Такие колонки применяют для определения бромида и нитрата в рассолах и для анализа различных анионов в азотных удобрениях.

Литература

1. *Boltz D. F.* Colorimetric Determination of Nonmetals, Interscience, New York, 1958.
2. *Williams W. T.* Handbook of Anion Determination, Butterworths, London, 1979.
3. *Small H., Stevens T. S., Bauman W. C.* Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.
4. *Small H., Bauman W. C.* Пат. США 3920397, 1975.
5. *Smith F. C., Chang R. C.* CRC Critical Reviews, Anal. Chem., 1980, **9**, 197.
6. *Bogoczek R., Miemus G.* Przem. Chem., 1980, **59**, 471.
7. *Oikawa K.* Bunseki Kagaku, 1980, **8**, 531.
8. *Rich W. E., Wetzel R. A.* Actual. Chim., 1980, **6**, 51.
9 *Stauber B., Wiesmann H.* Chem., Rundschau, 1980, **33**, 3, 7.
10. *Horvath C., Preiss B., Lipsky S. R.* Anal. Chem., 1967, **39**, 1422.
11. *Horvath C.* Pellicular Ion Exchange Resins in Chromatography,

in: Ion Exchange and Solvent Extraction, J. A. Malinsky, Y. Marcus (eds.), Marcel Dekker, New York, 1973, Vol. 5, Chapter 3.
12. *Inszedy J.* Analytical Applications of Ion Exchangers, Pergamon Press, Oxford, 1966.
13. *Harlow G. A., Morman D. H.* Anal. Chem., 1964, **36**, 2438.
14. *Turkelson V. T., Richards M.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1420.
15. *Koch W.* F. Anal. Chem., 1979, **51**, 1571.
16. *Tanaka K., Ishizuka T., Sunahara H. J.* Chromatogr., 1979, **174**, 153.
17. *Pohl C. A., Johnson E. L.* J. Chromatogr., Sci., 1980, **18**, 442.
18. *Stevens T. S., Davis J. C., Small H.* Anal. Chem., 1981, **53**, 1488.
19. *Milik J. D., Sawicki E.* Environ. Sci. Tech., 1979, **13**, 804.
20. Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, E. Sawicki, J. D. Mulik, E. Wittgenstein (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978, Vol. 1.
21. Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, J. D. Mulik, and E. Sawicki (eds), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1979, Vol. 2.
22. *Mulik J. D., Puckett R., Williams D., Sawicki E.* Anal. Lett., 1976, **9**, 653.
23. *Lathouse J., Coutant R. W.* Practical Experience on the Use of Ion Chromatography for Determination of Anions in Filter Catch Samples, paper in Ref. [20], Chapter 5.
24. *Butler F. E., Jungers R. H., Porter L. F., Riley A. E., Toth R. J.* Analysis of Air Particulates by Ion Chromatography: Comparison with Accepted Methods, paper in Ref. [20], Chapter 6.
25. *Mueller P. K., Mendoza B. V., Collins J. C., Wilgus E. S.* Application of Ion Chromatography to the Analysis of Anions Extracted from Airborne Particulate Matter, paper in Ref. [20], Chapter 7.
26. *Otterson D. A.* Ion Chromatographic Determination of Anions Collected on Filters at Altitudes between 9, 6 and 13, 7 Kilometers, paper in Ref. [20], Chapter 8.
27. *Appel B. R., Wehrmeister W. J.* An Evaluation of Sulfate Analyses of Atmospheric Samples by Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 20.
28. *Fung K. K., Heisler S. L., Price A., Nuesca B. V., Mueller P. K.* Comparison of Ion Chromatography and Automated Wet Chemical Methods for Analysis of Sulfate and Nitrate in Ambient Particulate Filter Samples, paper in Ref. [21], Chapter 18.
29. *Holm R. D., Barksdal S. A.* Analysis of Combustion Products, paper in Ref. [20], Chapter 9.
30. *Tejada S. B., Zweidinger R. B., Sigsby J. E., Bradow R. L.* Modification of an Ion Chromatograph for Automated Routine Analysis: Application to Mobile Source Emissions, paper in Ref. [20], Chapter 10.
31. *Barkley N. P., Contner G. L., Malanchuk M.,* Simultaneous Analysis of Anions and Cations in Diesel Exhaust Using Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 11.
32. *Steiber R., Slatnick R. M.* Application of Ion Chromatography to Stationary Source and Control Device Evaluation Studies, paper in Ref. [20], Chapter 12.
33. *Steiber R., Merrill R.* Application of Ion Chromatography to the

Analysis oi Source Assessment Samples, paper in Ref. [21], Chapter 10.
34. *Dempsey J. H., Cruse P., Yates K.* The Analysis of Anions in Flue Gas Desulfurization Systems by Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 9.
35. *Milik J. D., Todd G., Estes E., Puckett R., Sawicki E.* Ion Chromatographic Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide, paper in Ref. [21], Chapter 3.
36. *Frazier C. D.* Evaluation of Ion Chromatography as an Equivalent Method for Ambient Sulfur Dioxide Analysis, paper in Ref. [21], Chapter 19.
37. *Smith P. L., Kim W. S., Kupel R. E.* Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, **41**, 485.
38. *McCullough P. R., Worley J. W.* Anal. Chem., 1979, **51**, 1120.
39. *Nagourney S. J., Bogen D. C.* Can. J. of Spectroscopy, 1978, **23**, 101.
40. *Mason D. W., Miller H. C.* Measurement of Ambient Sulfuric Acid Aerosol with Analysis by Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 17.
41. *Haynes D L.* Collection of Formic Acid Vapor and Analysis by Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 14.
42. *Westwood L. C., Stokes E. L.* Determination of Azide in Environmental Samples by Ion Chromatography, paper in Ref. [21], Chapter 13.
43. *Fishman M. J., Pyen G.* Determination of Selected Anions in Water by Ion Chromatography, U. S. Geological Survey, Lakewood Co., 1979.
44 *Bouyoucos S. A., Armentrout D. N.* J. Chromatogr., 1980, **189**, 61.
45. *Acciani T. R., Maddalone R. F.* Def. Space Syst. Group, TRW, Redondo Beach, available as report EPA/600/7-79/151; Order No. Pb80-124332 NTIS. 1979.
46. *Ohno T., Kamoi M., Karasawa F., Mizusawa S.* Nippon Shashin Gakkaishi, 1980, **43**, 48.
47. *Itoh H., Shinbori Y.* Bunseki Kagaku, 1980, **29**, 239.
48. *Peterson S. R., Bellow J. C., Pensenstadler D. F., Hickam W. M.* Int. Water Conf., Eng. Soc. West Pa., 1979, **40**, 201.
49. *Lash R. P., Hill C. J.* J. Liquid Chromatogr., 1979, **2**, 417.
50. *Keller J. M.,* Application of Ion Chromatography to Nuclear Technology Development, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
51. *Johnson S. J.* Sample Preparation, Handling and Ion Chromatographic Techniques Used in the Analysis of Various Nuclear Wastes, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980
52. *Sironen R. J.* Modification of a Dionex Model 14 Chromatograph to Permit Analyzing Radioactively Contaminated Samples, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
53. *Wargotz W. B.* Surface Contamination: Genesis Detection and Control, 1978, **2**, 877, Plenum Press, New York.
54. *Sinclair J. D.* Ion Chromatographic Analysis of Contaminants on Zink and Aluminum Surfaces Exposed to a Range of Urban

Environments, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
55. *Psota L. A.* Ion Chromatography as a Problem Solving Tool for Electronic Components and Equipment, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
56. *Dulsky T. R.* Anal. Chem., 1979, **51**, 405.
57. *Lash R. P., Hill C.* J. Anal. Chim. Acta, 1979, **108**, 405.
58. *Merril R. M., Kottenstette R. J.* Ion Chromatographic Determination of Bromide and Sulfate in Geological Brines, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
59. *Murray A. D., Vairo C. J., Lett R. E.* Application of Ion Chromatography to Geochemical Ehploration, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
60. *Babulak S. W.* The Determination of Sodium Monofluorophosphate and Sodium Fluoride in Dental Cream Using Ion Chromatography, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
61. *Fratz D.* Quantitative Determination of Inorganic Salts in Certified Food Additives, paper in Ref. [20], Chapter 14.
62. *Wetzel R. A., Anderson C. L., Schleicher H., Crook G. D.* Anal. Chem., 1979, **51**, 1532.
63. *Ficklin W. H.* Separation and Analysis of Tungsten and. Molybdenum in Natural Waters by Ion Chromatography, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
64. *Hill C. J., Lash R. P.* Can. Res., 1980, **13**, 53.
65. *Hansen L. D., Richter B. E., Collins D. K., Lamb J. D., Eatough D. J.* Anal. Chem., 1979, **51**, 633.
66. *Shepard L. S., Ricci G. R., Hester N. H., Colovos G.* Analysis of Inorganic and Organic Arsenic Using Ion Chromatography Coupled with Atomic Absorption, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
67. *Colaruotolo J. F.* Organic Elemental Microanalysis by Ion Chromatography, paper in Ref. [20], Chapter 13.
68. *Koch W. F.* J. Res. Nat. Bur. Stand., 1979, **84**, 241.
69. *Evans K. L., Moore C. B.* Anal. Chem., 1980, **52**, 1908.
70. *Evans K. L., Moore C. B.* A Rapid Method for the Ion Chromatographic Analysis of Chlorine in Meteorites and Silicate Rocks, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
71. *Tarter J. G., Evans K. L., Moore C. B.* A Method for the Ion Chromatographic Determination of Sulfur in Industrial Steels and Iron Meteorites, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
72. *Siemer D. D.* Anal. Chem., 1980, **52**, 1874.
73. *Pohlandt C.* Report No. 2132, National Institute for Metallurgy, Randburg, South Africa, 1981.
74. *Terry J. C., Ellsworth E. E.* IC Analysis of Formaldehyde Stabilized Sulfite Solutions, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
75. *Koch W. F.* Anal. Chem., 1979, **51**, 1571.

Глава 5

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ АНИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: II. ОДНОКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ

Анионы можно разделить на хроматографической колонке и регистрировать детектором электропроводности, если воспользоваться анионообменной смолой с малой емкостью и эффективным элюентом с низкой электропроводностью. Вторую колонку для «компенсации» фоновой проводимости элюента применять не нужно. Для большого числа анионов одноколоночный метод обладает высокой чувствительностью и хорошей разделительной способностью.

Краткое содержание

Рассматривается одноколоночная хроматографическая система, в которой анионы разделяются на анионообменной колонке, а затем измеряются детектором электропроводности, присоединенным непосредственно к разделяющей колонке. Используются анионообменная смола с очень малой емкостью и элюент, обладающий низкой проводимостью. Элюент [например, бензоат или фталат натрия (или калия)] эффективно элюирует разделяемые анионы из колонки со смолой достаточной емкости, если его концентрация изменяется в интервале $5 \cdot 10^{-5}$—$4 \cdot 10^{-3}$ М. Эквивалентная электропроводность хлорида, нитрата, сульфата и других распространенных ионов заметно выше, чем элюирующего аниона. Поэтому при переходе анализируемого аниона в раствор (в результате обмена с анионом элюента) электропроводность раствора увеличивается и на хроматограмме (в координатах проводимость — время элюирования) регистрируется пик, соответствующий данному аниону.

График в координатах логарифм исправленного времени удерживания аниона — логарифм концентрации элюента представляет собой прямую линию. Эта простая зависимость нужна для установления концентрации элюента, обеспечивающей требуемое время удерживания. Такие графики полезны также и для оптимизации условий разделения, особенно в тех случаях, когда разделяются анионы с разными зарядами.

Чувствительность, достигаемая при одноколоночном хроматографировании в сочетании с кондуктометрическим детектированием, для разных анионов различна, но, как правило, колеблется на уровне 1 млн$^{-1}$ (100 нг в пробе 100 мкл). Основываясь на изменении эквивалентной электропроводности элюируемого аниона по отношению к фоновой проводимости элюента, теоретически можно вычислить относительную чувствительность в различных элюентах и условиях хроматографирования. Применение короткой предколонки для концентрирования анализируемых анионов улучшает чувствительность, причем некоторые анионы можно определять на уровне 2 млрд$^{-1}$.

5.1. Введение

5.1.1. Основы теории метода

Хроматографический метод анализа анионов, описанный в предыдущей главе, заполнил огромный пробел в анализе неорганических веществ. Однако необходимость во второй (компенсационной) колонке усложняет оборудование и до некоторой степени ограничивает выбор элюента и разделительную способность метода. Несомненным достоинством системы было бы непосредственное подключение детектора электропроводности к анионообменной разделяющей колонке. Это возможно лишь в том случае, если концентрация солей в элюенте очень низка, а потому очень низка и фоновая проводимость. Однако обычные ионообменные смолы содержат много обменивaемых групп (в полистирольных смолах примерно одну на каждое бензольное кольцо), и для хроматографического разделения анализируемых ионов требуется применять элюент с высокой концентрацией солей.

Обменную емкость смолы можно изменить, если реакцию присоединения функциональной группы проводить в очень мягких условиях и сократить время взаимодействия. Для катионообменных смол показано, что коэффициент распределения катионов металлов заметно уменьшается при снижении обменной емкости смолы [1]. Смолл и сотр. [2], применив смолы с малой емкостью, смогли использовать более разбавленные элюенты, чем это удавалось раньше. Гьерде и Фритц [3] приготовили несколько анионообменных смол с различной низкой емкостью. Они обнаружили, что для каждого из трех исследованных сочетаний анионов коэффициент селективности оставался неизменным, хотя емкость смолы менялась. Это вполне согласуется с предполагаемым характером обмена и имеет важные следствия для анионообменной хроматографии.

Рассмотрим равновесие при обмене ионов A^- и B^- на анионообменной смоле

$$\text{Смола} - A^- + B^- \rightleftarrows \text{Смола} - B^- + A^- \qquad (5\text{-}1)$$

Коэффициент селективности K_A^B определяется выражением

$$K_A^B = [\text{Смола} - B^-]\,[A^-]/([B^-]\,[\text{Смола} - A^-]) \qquad (5\text{-}2)$$

где в квадратных скобках указана концентрация иона либо в растворе, либо в твердой фазе (смоле). При такой постановке эксперимента (как и в ионообменной хроматографии), когда количество ионов B^- по сравнению с анионами A^- мало, уравнение (5-2) можно записать в виде

$$K_A^B = D_B \cdot [A^-]/(\text{Емк}) \qquad (5\text{-}3)$$

где D_B — коэффициент распределения для иона B^- (между смолой и раствором), а Емк — обменная емкость смолы (равная [Смола — A^-]). Согласно упрощенной теории хроматографии, величина D_B пропорциональна исправленному времени удерживания определяемого аниона B^- на колонке с анионообменной смолой, первоначально находящейся в A^--форме. Концентрация A^- в растворе в колоночной хроматографии должна быть приблизительно такой же, как и в элюенте (содержащем

соль K^+A^-). Поскольку величина K_A^B не меняется при изменении емкости смолы, а исправленное время удерживания t'_B пропорционально D_B, уравнение (5-3) можно записать как

$$\text{Константа} = t'_B\ [\text{Элюент}]/(\text{Емк}) \qquad (5\text{-}4)$$

$$t'_B = (\text{Константа}) \cdot (\text{Емк})/[\text{Элюент}] \qquad (5\text{-}5)$$

Из уравнения (5-5) следует, что существенное снижение емкости смолы позволит значительно снизить концентрацию элюента, сохранив исправленное время удерживания неизменным.

5.1.2. Процесс хроматографического разделения

В конце 1978 г. в Университете шт. Айова (США) была разработана простая хроматографическая методика разделения ряда распространенных ионов, которая описана в статьях [4, 5]. В этой новой системе для анионной хроматографии имеется анионообменная разделяющая колонка, присоединенная непосредственно к детектору электропроводности, а компенсационная колонка не требуется. В системе применены два принципиальных новшества: 1) специальная анионообменная смола с очень малой емкостью (0,007—0,040 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$); 2) элюент, обладающий очень низкой электропроводностью. Элюенты представляют собой водные растворы натриевых, калиевых или аммониевых солей бензойной, фталевой и *о*-сульфобензойной кислот с концентрацией $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ М. Все это позволило добиться очень быстрого разделения анионов, и ни в одном случае отсутствие компенсационной колонки не помешало анализу.

Успеху нового метода способствовал и подбор такого элюента, анион которого сильно удерживается смолой и потому дает малый коэффициент селективности [уравнение (5-3)] и малую константу в уравнении (5-5). Обоснованность уравнения (5-5) подтверждается по крайней мере качественно. Для анализируемых анионов сохраняются небольшие значения исправленных времен удерживания (обычно менее 15 мин) даже при низких концентрациях элюирующего аниона, поскольку он обеспе-

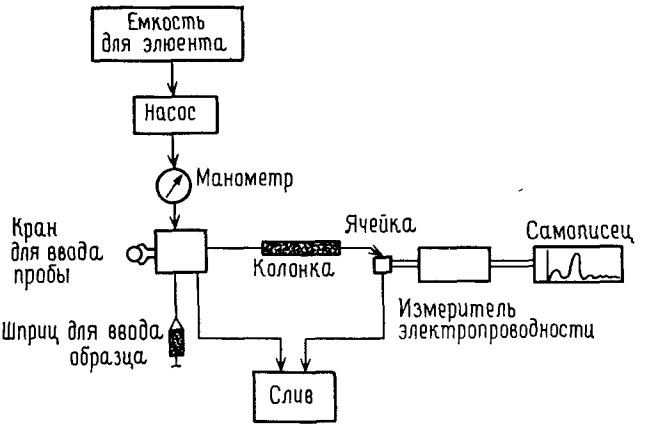


Рис. 5.1. Блок-схема одноколоночного ионного хроматографа [4].

чивает низкое значение константы в уравнении (5-5), а емкость смолы достаточно мала.

В тех случаях, когда новую систему нужно будет отличать от ионохроматографической системы фирмы Dionex, в которой последовательно устанавливаются две колонки, будем называть ее «одноколоночной» ионной (или анионной) хроматографической системой. На рис. 5.1 представлена блок-схема одноколоночного ионного хроматографа. Он включает следующие компоненты:

1) насос для подачи элюента через пробоотборную петлю, колонку и кондуктометрическую ячейку со скоростью 0,8—2,0 мл/мин;

2) кран для ввода пробы и пробоотборную петлю, позволяющую вводить пробу объемом 100 мкл;

3) разделяющую колонку с внутренним диаметром 2,0—3,0 мм и длиной 500 мм, заполняемую однородными мелкими частицами анионообменной смолы [смола приготовляется на основе сорбента XAD-1 фирмы Rohm and Haas (см. ниже); она обладает емкостью 0,007—0,040 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$];

4) проточную кондуктометрическую ячейку, являющуюся частью детектора электропроводности, для непрерывной регистрации проводимости элюата;

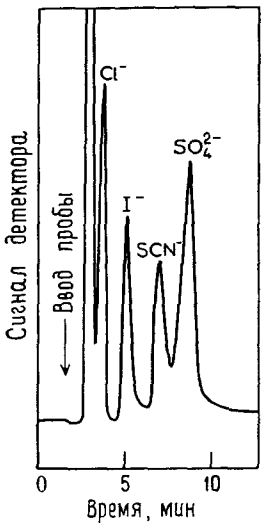


Рис. 5.2. Разделение ионов хлора (7,7 млн$^{-1}$), иода (29,5 млн$^{-1}$), тиоцианата (28,6 млн$^{-1}$) и сульфата (16,5 млн$^{-1}$) [4].
Смола XAD-1 (0,007 мэкв.·г$^{-1}$, 44—57 мкм); элюент — $1{,}0\cdot10^{-4}$ М фталат калия, pH 7,1.

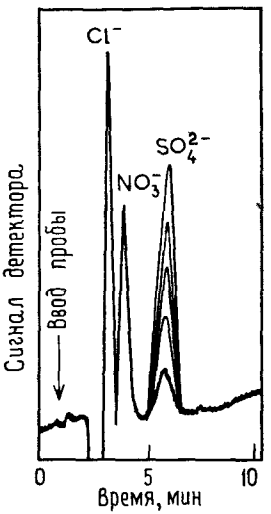


Рис. 5.3. Анализ стандартных растворов сульфата (2,75—13,75 млн$^{-1}$) в присутствии хлорнда и нитрата [4].
Смола XAD-1 (0,04 мэкв.·г$^{-1}$, 44—57 мкм); элюент — $5{,}0\cdot10^{-4}$ М фталат калия, pH 6,2.

5) самописец для регистрации выходного сигнала детектора электропроводности.

Одноколоночный метод позволяет осуществить быстрое разделение анионов, причем отсутствие компенсационной колонки никогда не затрудняет анализа. На рис. 5.2 приведен пример хроматографического разделения четырех анионов на колонке с анионообменной смолой емкостью 0,007 мэкв·г$^{-1}$. Смесь элюировали $1{,}0\cdot10^{-4}$ М фталатом калия при pH 7,1. Хлорид, нитрат, тиоцианат и иодид появляются после «ложного» пика (происхождение которого обсуждается ниже). На рис. 5.3 приведен пример быстрого разделения хлорида, нитрата и сульфата. Емкость смолы составляет 0,04 мэкв·г$^{-1}$, а в качестве элюента пользовались $5{,}0\cdot10^{-4}$ М фталата калия при pH 6,2. Если провести анализ пяти образцов, содержащих постоянное количество ионов хлора и нитрата,

но разное количество сульфата (2,75—13,75 млн$^{-1}$), то получим несколько хроматограмм. График зависимости высоты пика сульфата от его концентрации дает прямую линию.

5.1.3. Объяснение хроматографических пиков

Перед проведением серии анализов выбранный элюент пропускают через анионообменную колонку, пока в ней не установится равновесие, при котором центры обмена смолы преимущественно будут содержать анион элюента E^-. При введении образца, в состав которого входят различные анионы (A^-, B^-, C^- и т. д.), анализируемые анионы будут удерживаться смолой и обмениваться на эквивалентное количество аниона элюента E^-. Объем пробы обычно невелик (100 мкл). В отсутствие перемешивания зона, соответствующая введенному объему образца, движется вдоль разделяющей колонки со скоростью, равной скорости потока элюента. В этой зоне движутся катионы исходного образца и анионы элюента в концентрации, эквивалентной концентрации анионов в образце. Если электропроводность катионов и анионов в этой зоне больше, чем электропроводность элюента, то при прохождении через детектор электропроводности будет наблюдаться положительный ложный пик. Однако если электропроводность ионов в зоне ниже проводимости элюента, то появится отрицательный ложный пик. (На рис. 5.2 ложный пик положителен, а на рис. 5.3 отрицателен). Этот ложный пик не мешает анализу, если элюирование анализируемых анионов происходит после прохождения этого пика.

После того как зона, соответствующая объему пробы, проходит детектор, нулевая линия быстро восстанавливается до уровня, соответствующего чистому элюенту. Однако растворенные анионы, движимые силами действующих масс элюирующих анионов, смещающих ионообменное равновесие, постепенно перемещаются по колонке. Общая концентрация катионов в растворе определяется концентрацией анионов элюента, поскольку анализируемый анион может перейти в жидкую фазу лишь в результате обмена на эквивалентное количество анионов элюента. Изменение электропроводности при прохождении полосы ионов образца через детектор свя-

зано с замещением некоторого количества элюирующих анионов анализируемыми анионами, в то время как суммарная концентрация анионов не меняется. Это изменение прямо пропорционально концентрации анионов данного типа в образце и разнице в эквивалентной электропроводности элюируемого и элюирующего аниона. Особенности реакции детектора электропроводности более подробно обсуждаются в разд. 5.5.

5.2. Элюенты

5.2.1. Общие соображения

Если детектор электропроводности присоединяется непосредственно к анионообменной разделяющей колонке, то необходимо очень тщательно подбирать элюент. Хороший элюент должен содержать ароматический органический анион, имеющий высокий коэффициент селективности на анионообменной смоле. Катионом в таком элюенте может быть натрий, калий, аммоний или водород. Обычно pH элюента выбирают таким, чтобы соль была полностью диссоциирована и вместо протонированного аниона HA^- образовывался нормальный анион A^{2-}. Однако эффективным элюентом может оказаться и частично диссоциированная кислота, например бензойная.

По мере увеличения сродства анионообменника к аниону элюента концентрацию последнего, необходимую для перемещения анализируемых анионов вдоль ионообменной колонки, следует постепенно понижать. При понижении концентрации элюента снижается и фоновая проводимость. Существует предел, до которого можно увеличивать сродство ионообменной смолы к аниону элюента: если сродство станет слишком большим, то преимущественно будет происходить сорбция этого аниона (вместо ионного обмена).

Лучшими элюирующими анионами считаются бензоат, фталат и сульфобензоат. Эти крупные органические анионы отличаются меньшей подвижностью, чем большинство неорганических анионов, и поэтому обладают меньшей эквивалентной электропроводностью. Эквивалентная электропроводность бензоат-иона составляет 32 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв.^{-1}$, в то время как для хлорида, сульфата и дру-

гих чаще всего анализируемых анионов она выше (около 70 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв.^{-1}$) (табл. 3.1). Как следует из уравнения (5-10), такая разница в проводимости необходима для успешного применения анионной хроматографии с детектором электропроводности. Если эквивалентная электропроводность анализируемого аниона значительно выше, чем аниона элюента, то пик образца будет появляться на фоне более низкой проводимости элюента.

Времена удерживания ряда неорганических анионов, разделяемых на колонке с анионообменной смолой XAD-1 в среде некоторых элюентов, приведены в табл. 5.1. Типичные хроматограммы разделения смесей анионов представлены на рис. 5.2 и 5.3.

Таблица 5.1. **Исправленные времена удерживания (мин) анионов на смоле XAD-1 (0,04 мэкв. $\cdot г^{-1}$) в различных элюентах (t_0 = 1,8 мин) [4]**

Анион \ Элюент[а]	Бензоат (6,0)	Фталат (4,4)	Фталат (6,1)	Сульфобензоат (5,8)	Перхлорат (7,0)	Малонат (6,1)
F^-	2,8	0,8	0,0	0,0	—[б]	—[б]
Cl^-	3,9	1,3	0,7	0,7	5,8	4,2
NO_2^-	4,8	1,4	0,8	1,3	—[б]	3,8
Br^-	6,3	2,1	1,3	1,1	8,6	4,6
NO_3^-	7,2	2,2	1,4	1,3	9,4	6,7
SO_4^{2-}	—[в]	16,4	4,4	3,3	—[в]	—[в]
I^-	—[в]	6,3	5,4	—[в]		
SCN^-	—[в]	14,7	15,0	—[в]		
$C_2O_4^{2-}$			5,0	3,5		
CrO_4^{2-}			0,8	0,5		
$S_2O_3^{2-}$			7,5	5,1		

[а] Все элюенты взяты в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М, за исключением малоната ($6,5 \times 10^{-4}$ М). В скобках после названий элюентов указаны значения pH.

[б] Отрицательный либо множественный пик.

[в] Очень большие времена удерживания.

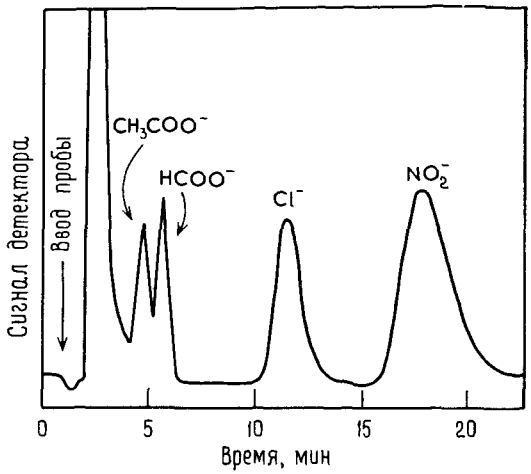


Рис. 5.4. Разделение ацетата (27,1 млн$^{-1}$), формиата (6,8 млн$^{-1}$), хлорида (5,1 млн$^{-1}$) и нитрита (15,8 млн$^{-1}$) с использованием $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ М бензоата калия при pH 6,25 на анионообменной смоле Vydac SC [7].

5.2.2. Соли бензойной кислоты

Бензоат натрия или калия является одним из двух наиболее эффективных элюентов для одноколоночной анионной хроматографии. (Другим является фталат натрия или калия.) Соли бензойной кислоты применяются при разделении ацетата, бикарбоната, фторида, хлорида, нитрата, нитрита и других быстро элюируемых анионов. Двухзарядные и другие анионы, характеризующиеся большими временами удерживания (например, тиоцианат и перхлорат), плохо элюируются бензоатом. Концентрация бензоата в элюенте зависит от типа и емкости выбранной анионообменной смолы, но обычно составляет $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ М. Разделение ацетата, формиата, хлорида и нитрита в среде бензоата показано на рис. 5.4. Времена удерживания анионов обсуждаются в разд. 5.4.

5.2.3. Соли фталевой кислоты

Элюенты на основе фталата калия можно легко приготовить, растворяя его в дистиллированной воде и доводя pH до 6,1—7,0. В этом интервале значений pH частицы в растворе существуют преимущественно в виде двухвалентного фталат-иона. Фталат является более сильным элюентом, чем бензоат, и применяется для разделения двухзарядных анионов и других анионов с большими временами удерживания, таких, как иодид, тиоцианат и перхлорат. Легко элюируемые анионы, например бикарбонат, ацетат и фторид, во фталатном элюенте обычно не отделяются от ложного пика. Элюирующая способность бензоата и фталата перекрывается, и, как правило, применив один или оба элюента, удается разделить сложные смеси анионов. Времена удерживания различных анионов, элюируемых фталатом, обсуждаются в разд. 5.4.

5.2.4. Соли лимонной кислоты

Поскольку цитрат-ион трехзарядный, считалось, что он должен обладать высоким сродством к анионообменной смоле и быть эффективным элюирующим агентом. Растворы цитрата калия с успехом использовали при разделении анионов на смоле XAD-1 с функциональными вторичными аминогруппами и обменной емкостью 0,009 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$[6]. Порядок элюирования анионов такой же, как и при работе с фталатным элюентом. Сравнение исправленных времен удерживания ряда анионов при использовании в качестве элюентов растворов цитрата и фталата показывает (табл. 5.2), что оба элюента, приготовленные из калиевых солей (с pH 7,0 и 4,5 соответственно), очень сходны по способности к вытеснению. Доведение pH раствора фталата до 6,5 гидроксидом калия приводит к заметному снижению времен удерживания всех изучавшихся анионов, и разделение однозарядных анионов становится невозможным

Предварительные исследования с использованием смолы XAD-1 с четвертичными аммониевыми функциональными группами и емкостью 0,018 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$ показали, что раствор $2{,}0\cdot10^{-4}$ М цитрата калия при pH 6,2 дает

Таблица 5.2. **Исправленные времена удерживания (мин) анионов на смоле XAD-1 с привитыми вторичными аминогруппами (емкость 0,009 мэкв. $\cdot$ г$^{-1}$) [7]**

Анион	Элюирующий ион[a]		
	Цитрат (7,0)	Фталат (4,5)	Фталат (6,5)
Хлорид	1,75	1,40	0,0
Бромид	2,75	2,30	0,0
Нитрат	3,25	3,00	0,5
Фосфат	5,00	—	—
Сульфат	12,25	12,00	5,0

[a] Концентрация элюирующих ионов равна $5 \cdot 10^{-5}$ М. В скобках после названий ионов указаны значения pH.

меньшее время удерживания сульфата, чем раствор фталата калия при тех же значениях концентрации и pH. Для более полной сравнительной оценки цитратного и фталатного элюентов при разделении на смолах с четвертичными аммониевыми группами требуются дополнительные данные.

Порядок элюирования ионов цитратом и фталатом один и тот же. Чувствительность детектирования анионов, как будет показано в разд. 5.5, ниже для цитратного элюента, чем для фталатного и бензоатного. Однако если после разделяющей колонки поместить короткую катионообменную колонку (со смолой в H^+-форме), то с цитратным элюентом можно добиться превосходной чувствительности.

5.2.5. Бензойная кислота

Применение катионообменника в H^+-форме увеличивает чувствительность анализа при использовании элюентов на основе цитрата или бензоата калия. Это привело к предположению, что в качестве элюента можно применять раствор самой бензойной кислоты. Такое предположение оказалось верным, о чем свидетельствует рис. 5.5, на котором показано разделение нескольких

анионов с использованием в качестве элюента $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М раствора бензойной кислоты [7]. Бензойная кислота как элюент обеспечивает хорошее разделение быстро элюируемых анионов, а чувствительность детектирования в несколько раз выше той, какую можно достичь, применяя бензоат натрия или калия (разд. 5.5). Единственный недостаток состоит в том, что анионы основного характера (например, бикарбонат) в кислом элюенте не детектируются.

Исходя из константы диссоциации бензойной кислоты ($K_a = 6{,}25 \cdot 10^{-5}$), можно вычислить, что в $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М

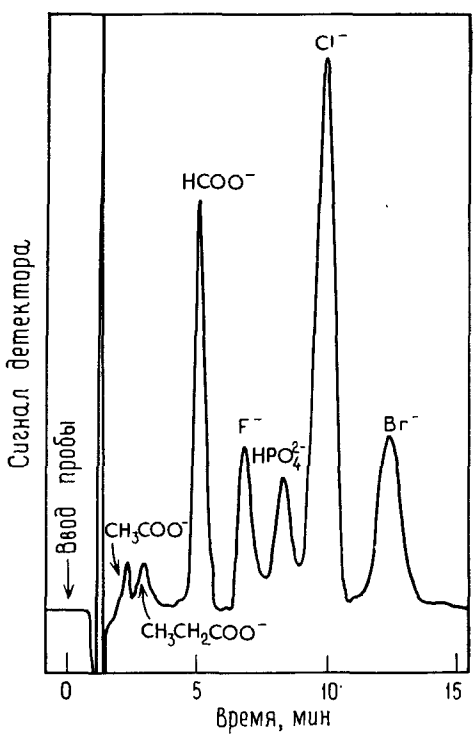


Рис. 5.5. Разделение ацетата (9,2 млн$^{-1}$), пропионата (30 млн$^{-1}$), формиата (9,4 млн$^{-1}$), фторида (7,2 млн$^{-1}$), фосфата (12,2 млн$^{-1}$), хлорида (8,4 млн$^{-1}$) и бромида (9,8 млн$^{-1}$) [5].

Смола XAD-1 (0,023 мэкв.·г$^{-1}$, 20—25 мкм); элюент — $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М бензойная кислота.

растворе она диссоциирована на 20%. Таким образом, в этом элюенте концентрация как иона водорода, так и иона бензоата составляет $2{,}50 \cdot 10^{-4}$ М. Сравнение такого элюента с элюентом, содержащим $2{,}50 \cdot 10^{-4}$ М бензоата калия, показывает, что оба элюента дают очень близкие значения времен удерживания неорганических анионов (табл. 5.3).

Таблица 5.3. **Исправленные времена удерживания (мин) анионов в элюентах с бензойной кислотой и бензоатом калия, имеющих одинаковую концентрацию бензоат-иона** [8]

Анион	Бензойная кислота[а]	Бензоат калия[б]
Ацетат	1,16	4,36
Пропионат	1,98	6,76
Формиат	2,56	—[в]
Фторид	3,62	4,26
Фосфат	4,50	—[в]
Хлорид	5,36	5,44
Нитрит	7,28	6,36
Бромид	8,66	8,16
Нитрат	9,06	8,94

[а] $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М, pH 3,65.
[б] $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ М, pH 6,10.
[в] Пик не наблюдается.

Элюирование анализируемого аниона A^- из колонки со смолой состоит в обмене с бензоат-ионом Bz^-:

$$\text{Смола} - A^- + \overset{\overset{\text{HBz}}{\downarrow\uparrow}}{H^+Bz^-} \rightleftarrows \text{Смола} - Bz^- + H^+A^-$$

Таким образом, увеличение концентрации аниона A^- в элюенте равно уменьшению концентрации бензоат-иона. Однако равновесие в элюенте является динамическим, и степень диссоциации элюента всегда равна 20%. Это означает, что 80% ионов водорода и бензоата в реакцию обмена вступают из молекулярной формы и

переходят в высокоионизированную форму H^+A^-. Это явление значительно увеличивает чувствительность детектирования, поскольку H^+ (противоион A^-) обладает очень высокой эквивалентной электропроводностью (табл. 3.1). Оно обсуждается в разд. 5.5.

При применении бензойной кислоты в качестве элюента для разделения анионов всегда имеется продолжительное, а иногда мгновенное смещение нулевой линии. Если перед вводом пробы величину pH образца довести до значения, соответствующего pH элюента, то такие смещения исключаются либо заметно снижаются. Это легко осуществить, добавляя элюент к образцу для создания в нем одинаковой фоновой концентрации. Смещение нулевой линии может быть вызвано тем, что вначале молекулы бензойной кислоты адсорбируются смолой. При вводе разбавленного основного образца адсорбционное равновесие может нарушаться. Следует подчеркнуть, что, вероятно, из-за адсорбции бензойной кислоты ионообменной смолой кондиционирование колонки этим элюентом перед применением происходит значительно медленнее, чем другими элюентами.

Элюент на основе бензойной кислоты, насыщенный бензиловым спиртом, создает благоприятные условия для устранения некоторых из отмеченных проблем. Такой элюент существенно сокращает период, необходимый для кондиционирования колонки, а также уменьшает смещение нулевой линии. Возможная причина таких улучшений заключается в том, что та часть спирта, которая не диссоциирует и практически не обладает проводимостью, преимущественно адсорбируется смолой, а адсорбция бензойной кислоты понижается или исключается.

5.2.6. Основные элюенты

Описанные выше элюенты эффективны при хроматографическом разделении многих неорганических и некоторых органических анионов. Однако они не годятся для разделения и определения анионов очень слабых кислот, таких, как цианид, борат, арсенит и силикат, которые существуют только в основной среде. Для них логично в качестве элюента применять раствор какого-

либо основания. Попытки использовать основные растворы бензоата или фталата приводят к появлению дополнительных положительных или отрицательных пиков, потому что в действительности такие элюенты представляют собой смеси анионов (гидроксила и бензоата либо гидроксила и фталата). В системе фирмы Dionex применяют такие основные элюенты, как гидроксид натрия или карбонат-бикарбонат натрия, однако компенсационная колонка переводит разделенные анионы в молекулы кислот, которые невозможно детектировать, если кислоты являются очень слабыми.

При наличии подходящей анионообменной смолы с низкой емкостью анионы можно разделять в среде основного элюента и регистрировать детектором электропроводности, расположенным сразу же после разделяющей колонки [8]. Для этой цели с успехом применяли гидроксид и фенолят натрия, хотя подходящими могут оказаться и другие основные элюенты. Поскольку гидроксил более подвижен, чем другие анионы, анализируемые анионы записываются в виде отрицательных пиков (снижение электропроводности). Тем не менее высота (или площадь) пиков остается функцией количества определяемого аниона, а чувствительность даже выше, чем при использовании большинства кислых элюентов, когда фиксируются положительные пики.

Возникновение отрицательных пиков легко объяснить. Предположим, что для элюирования выбран $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М раствор гидроксида натрия. Довольно высокая фоновая проводимость есть сумма проводимостей натрия и гидроксила. После ввода пробы начнется сорбция анализируемых анионов на смоле и переход со смолы в раствор эквивалентного количества гидроксила. При прохождении зоны, соответствующей введенной пробе, через детектор электропроводности возникает «ложный» пик, поскольку электропроводность этой зоны будет либо выше, либо ниже фоновой проводимости элюента. После прохождения ложного пика концентрация анионов в элюенте достигнет *постоянной* величины, определяемой концентрацией элюента (в нашем случае $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М). При элюировании определяемого аниона A^- из колонки и при прохождении его через детектор содержание гидроксила в элюенте снизится, поскольку долж-

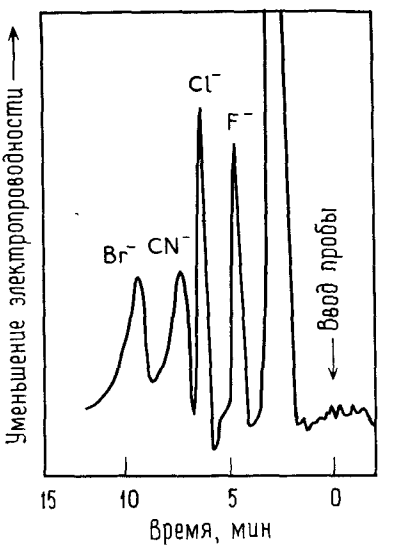


Рис. 5 6. Разделение фторида (1,8 млн$^{-1}$), хлорида (2,8 млн$^{-1}$), цианида (10 млн$^{-1}$) и бромида (5,9 млн$^{-1}$).

Смола XAD-1 (0,023 мэкв.·г$^{-1}$, 20—25 мкм); элюент — 1,0·10^{-3} М гидроксид натрия.

но сохраняться постоянство концентрации анионов (т. е. $A^- + OH^- = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М). Эквивалентная электропроводность большинства анионов находится в интервале 30—80 Ом$^{-1}$·см^2·экв.$^{-1}$, в то время как гидроксил имеет эквивалентную электропроводность 199 Ом$^{-1}$·см^2·экв.$^{-1}$. Поэтому при элюировании анализируемого аниона проводимость будет снижаться, а высота (или площадь) отрицательного пика останется пропорциональной концентрации аниона.

На рис. 5.6 приведен пример разделения четырех анионов в элюенте, приготовленном из гидроксида натрия. Отметим, что чувствительность при таком способе анализа вполне удовлетворительная. Это первый пример разделения анионов слабых кислот, таких, как цианид и арсенит, с помощью ионообменной хроматографии и прямого детектирования их детектором электропроводности. Гидроксид натрия является эффективным элюентом для анализа цианида, ацетата, арсенита, фторида, хлорида, нитрата и других слабоудерживаемых анионов, однако многозарядные анионы, например карбонат и сульфат, элюируются очень медленно. Времена удерживания некоторых анионов в основных элюентах приведены в разд. 5.4.

5.3. Ионообменные смолы

5.3.1. Силикагели с химически связанными функциональными группами

В настоящее время уже имеются ионообменники, представляющие собой органические вещества с четвертичными аммониевыми функциональными группами, химически связанные с поверхностью пористого силикагеля. Это дает возможность получить тонкую оболочку ионообменного материала, окружающую частицы силикагеля. В качестве наполнителя колонок для разделения анионов успешно применяется анионообменник с фирменным наименованием Vydac SC [9]. Сферические частицы этого наполнителя имеют диаметр от 30 до 44 мкм, а обменная емкость материала составляет примерно 0,1 мэкв.·г$^{-1}$. Порядок элюирования анионов несколько другой, чем в случае органических анионообменников. Так, на анионообменнике Vydac SC нитрат элюируется позже сульфата и бромида. Ион фтора не дает сигнала, вероятно, из-за адсорбции на матрице силикагеля.

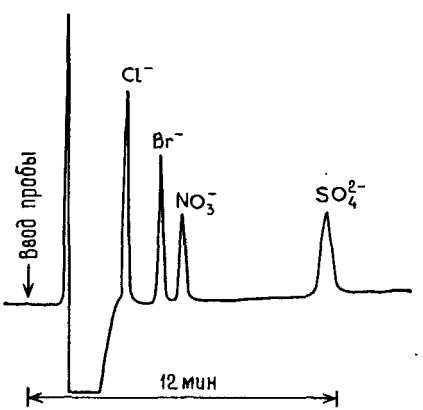


Рис. 5.7. Разделение хлорида (3 млн$^{-1}$), бромида (2 млн$^{-1}$), нитрата (3 млн$^{-1}$) и сульфата (3,5 млн$^{-1}$) на ионообменнике Vydac 302 IC в 0,004 М растворе фталевой кислоты (объем пробы 100 мкл; детектор модели 213А фирмы Wescan) [10].

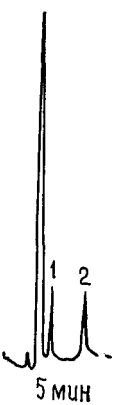


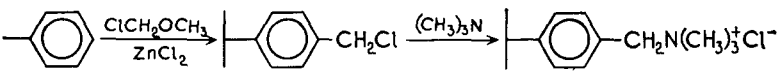
Рис. 5.8. Разделение ацетата (*1*) и формиата (*2*) на ионообменнике Vydac 302 IC в 0,001 М растворе фталевой кислоты при pH 4,6 (детектор модели 213 фирмы Wescan) [10].

Недавно был получен более эффективный ионообменник Vydac 302 IC [9, 10]. Он представляет собой наполнитель на основе силикагеля, обладающего высокой механической прочностью, с диаметром частиц около 15 мкм. Его удельная поверхность составляет 86 $м^2 \cdot г^{-1}$, а средний диаметр пор равен 330 Å. На рис. 5.7 и 5.8 представлены хроматограммы, полученные с применением этого ионообменника.

5.3.2. Анионообменники

Смолы XAD-1, XAD-2 и XAD-4 фирмы Rohm and Haas являются поперечно сшитыми сополимерами стирола и дивинилбензола с высокой плотностью поперечных связей и обладают необычными физическими свойствами. Они имеют макросетчатую структуру и сохраняют ее даже после дегидратации. Каждая частица смолы представляет собой конгломерат сплошных микросфер, между которыми расположены поры и каналы. Эти смолы служат исходным материалом для приготовления анионообменников с малой емкостью обмена, пригодных для анионной хроматографии. Наиболее эффективные смолы для ионной хроматографии получены на основе смолы XAD-1 с наименьшей удельной поверхностью (100 $м^2 \cdot г^{-1}$) и наибольшим средним диаметром пор (250 Å) из смол серии XAD.

Смолу XAD-1 очень легко превратить в анионообменник путем хлорметилирования и последующего аминирования третичным амином:



В мягких условиях при небольшой продолжительности хлорметилирования получаются анионообменные смолы с разной, но всегда малой емкостью обмена. Условия аминирования выбирают такими, чтобы обеспечить перевод как можно большего числа хлорметильных групп в четвертичный аммонийхлорид, хотя опыт показывает, что некоторое количество хлорметильных групп в реакцию не вступает. Методики перевода смолы XAD-1 в анионообменник с малой емкостью описаны в работах

[3, 4], но хлорметилметиловый эфир, применяемый на первой стадии процесса, считается канцерогенным веществом, и его становится все труднее приобрести. Хорошие результаты дает описанная ниже методика [11], в которой хлорметилметиловый эфир не используется. Процесс следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, поскольку в ходе реакции образуется хлорметилметиловый эфир.

Методика. Частицы смолы. XAD-1 фирмы Rohm and Haas размалывают и просеивают, пыль удаляют, а фракцию 250—325 меш сушат при 60°С в течение ночи. Для синтеза используются органические растворители, высушенные молекулярными ситами.

В закрывающийся сосуд помещают 2,1 г безводного хлорида цинка, 12 мл метиленхлорида, 9,6 мл хлорангидрида уксусной кислоты и 6,0 мл метилаля и встряхивают сосуд до полного растворения хлорида цинка. Для проведения реакции хлорметилирования 1,5 мл этого раствора шприцем переносят в колбу, в которую помещены также 5 г смолы XAD-1 и 60 мл метиленхлорида. Содержимое колбы выдерживают при комнатной температуре в атмосфере азота в течение 15—120 мин (степень хлорметилирования будет меняться со временем). Останавливают реакцию добавлением в смесь воды. Затем частицы отфильтровывают, промывают водой и метанолом и сушат на воздухе.

Для проведения аминирования к хлорметилированным частицам добавляют большой избыток 25%-ного раствора триметиламина в метаноле или воде и смесь оставляют на ночь. Полученный материал промывают 1 М хлористоводородной кислотой, пропанолом-2 и водой, затем сушат в течение ночи при 60°С. Емкость анионообменной смолы определяют, переводя известное количество нитратной формы смолы в сульфатную и спектрофотометрически определяя количество замещенного нитрата.

Установлено, что при проведении реакции хлорметилирования в течение 15, 30, 60 и 120 мин получаются материалы с емкостью соответственно 0,009, 0,012, 0,017 и 0,021 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$.

В методике, предложенной Барроном и Фритцем [12], для хлорметилирования полимера используются кон-

центрированная HCl и параформальдегид и не применяется кислота Льюиса в качестве катализатора. Реакция протекает очень быстро, и поэтому контроль возможен лишь по окончательной емкости ионного обмена. Кроме того, в ходе реакции не образуется хлорметилметиловый эфир (за исключением, может быть, следовых количеств), и поэтому эта методика более безопасна, чем методики с применением хлорметилметилового эфира. Стадию аминирования хлорметилированного полимера проводят в соответствии с методикой, описанной выше.

В зависимости от выбранных условий при использовании в качестве субстрата XAD-1 можно получать материалы с емкостью ионного обмена в интервале 0,001—0,090 мэкв.·г$^{-1}$. Этот интервал включает все емкости, требующиеся в анионной хроматографии.

5.3.3. Влияние размера частиц смолы на эффективность разделения

В высокоэффективной жидкостной хроматографии для достижения небольших значений высоты, эквивалентной теоретической тарелке, необходим наполнитель с малым размером частиц и узким распределением их по диаметрам. Нижним практическим пределом считается средний диаметр частиц около 5 мкм. Для эффективного разделения методом ионообменной хроматографии также нужны мелкие однородные частицы.

Промышленные ионообменные материалы обладают хорошими гранулометрическими характеристиками, однако емкость органических смол для кондуктометрической анионной хроматографии слишком велика. Наполнители для колонок, состоящие из мелких частиц на основе силикагеля с химически привитой внешней оболочкой ионообменного материала, позволяют получать неплохие результаты, однако некоторые из них не дают воспроизводимости и стабильности.

Идеальной основой для прививки функциональных групп могли бы быть мелкие сферические частицы стирол-дивинилбензольного сополимера, но ни один из такого рода материалов, испытанных до сих пор, не является анионообменником удовлетворительного качества. Наилучшим субстратом пока остается смола XAD-1

фирмы Rohm and Haas с размером частиц 20—50 меш. Для получения материала, пригодного для хроматографии, эти частицы необходимо дробить и просеивать.

Существуют мельницы двух типов: одни раздавливают частицы, а другие разрубают их. Первый тип мельниц дает частицы разного размера, в то время как второй дает более однородные частицы, которые на практике оказываются более подходящими для хроматографии. Измельченный материал просеивают обычным сухим способом через сита 400 меш (около 37 мкм); для более мелких частиц нужны другие способы просеивания. Сита с принудительным просасыванием воздуха не нашли практического применения из-за низкой плотности смол. Просеивание влажным способом успешно применяют для получения фракции 500—625 меш (20—25 мкм), которая после присоединения функциональных групп дает превосходные хроматограммы. Однако получение более мелкого материала с помощью просеивания затруднительно.

Для этой цели можно воспользоваться другим способом, называемым декантацией. Он заключается в осаждении частиц смолы в высокой трубке, суживающейся книзу и заполненной водой. Восходящий с постоянной скоростью поток жидкости не мешает оседать крупным частицам, а более мелкие перемещает в верхнюю часть трубки. При тщательном подборе скорости потока можно достичь хорошего разделения частиц по размерам, особенно если сортируемые частицы имеют сферическую либо по крайней мере одинаковую форму. Однако удается удовлетворительно разделить и частицы, неодинаковые по форме.

Скотт [13] воспользовался этим способом для сортировки ионообменников с высокой емкостью в потоке воды, поскольку частицы смолы хорошо смачиваются водой. Позже Кантвелл и сотр. [14] применили аналогичное приспособление и метанол в качестве сортирующей жидкости для отбора мелких частиц смолы XAD-2 фирмы Rohm and Haas для высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенной фазой. Они изготовили колонки с частицами смолы XAD-2 разной формы, которые в режиме обращения фаз обеспечивали эффективность, превышающую 20 000 теоретических тарелок на 1 м.

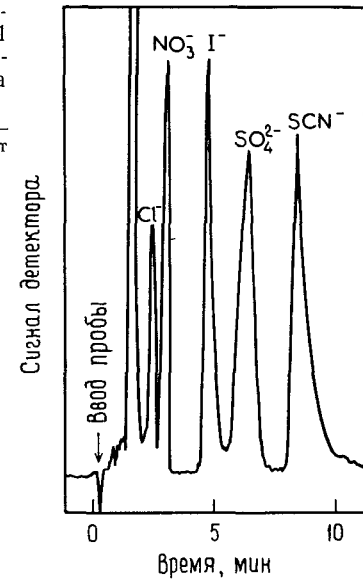


Рис. 5.9. Разделенне ионов хлорида (3,8 млн$^{-1}$), нитрата (6,1 млн$^{-1}$), иодида (29,6 млн$^{-1}$), сульфата (14,5 млн$^{-1}$) и тиоцианата (36,3 млн$^{-1}$).

Смола XAD-1 (0,023 мэкв.·г$^{-1}$, 20—25 мкм); элюент — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ М фталат калия (pH 5,9).

На рис. 5.9 представлен пример разделения пяти анионов в течение всего лишь 10 мин на колонке, заполненной частицами анионообменной смолы XAD-1 размером 20—25 мкм, которые были отсеяны влажным способом. Эта колонка обеспечила примерно вдвое большее число теоретических тарелок, чем прежние колонки с более крупными частицами смолы.

5.4. Времена удерживания анионов

5.4.1. Времена удерживания в бензоатном и фталатном элюентах

В табл. 5.4 приведены исправленные времена удерживания 16 анионов, полученные на колонке длиной 500 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненной частицами смолы XAD-1 с емкостью обмена 0,007 мэкв.·г$^{-1}$ и размером зерен 250—325 меш (44—63 мкм). Эти результаты свидетельствуют, что фталат является более сильным элюентом, чем бензоат, поскольку нормальность элюентов одинакова, а времена удерживания в

среде бензоата выше. В табл. 5.5 указаны исправленные времена удерживания некоторых анионов на колонке тех же размеров, но заполненной анионообменной смолой Vydac SC с диаметром частиц 30—44 мкм и емкостью 0,1 мэкв.·$г^{-1}$.

Исправленные времена удерживания (например, приведенные в табл. 5.4 и 5.5) отражают порядок элюирования различных анионов и показывают, какие анионы разделяются на колонке. Полезно также знать, как влияет на времена удерживания изменение концентрации элюента. Поскольку не всегда удается достичь оди-

Таблица 5.4. **Исправленные времена удерживания аннонов в среде одно- и двухзарядных элюирующих анионов (pH 6,25) на смоле XAD-1 [4]**

Анион	Исправленное время удерживания, мин		Отношение исправленных времен удерживания (бензоат/фталат)
	Бензоат ($2{,}0 \cdot 10^{-4}$ М)	Фталат ($1{,}0\ 10^{-4}$ М)	
F^-	2,28	1,40	1,63
CH_3COO^-	2,40	1,40 (отриц.)	1,71
$HCOO^-$	2,34	1,50 (отриц.)	1,56
$H_2PO_4^-$	2,20	1,74 (отриц.)	1,26
HCO_3^-	2,22	1,80 (отриц.)	1,23
Cl^-	2,30	1,46	1,58
NO_2^-	2,90	1,60	1,81
Br^-	4,16	1,88	2,21
NO_3^-	3,74	1,90	1,97
I^-	8,14	2,92	2,79
SCN^-	12,8	5,54	2,31
ClO_4^-	22,8	6,96	3,26
SO_4^{2-}	—[a]	7,64	
$C_2O_4^{2-}$	—[a]	8,10	
CrO_4^{2-}	—[a]	5,20	
$S_2O_3^{2-}$	—[a]	12,90	

[a] Очень большие времена удерживания.

Таблица 5.5. **Исправленные времена удерживания анионов в среде одно- и двухзарядных элюирующих анионов (pH 6,25) на смоле Vydac SC [4]**

Анион	Исправленное время удерживания, мин		Отношение исправленных времен удерживания (бензоат/фталат)
	Бензоат ($1{,}0\ 10^{-3}$ М)	Фталат ($5{,}0\ 10^{-4}$ М)	
F^-	—[а]	—[а]	
CH_3COO^-	1,25	0	
$HCOO^-$	1,90	0	
Cl^-	4,72	1,00	4,72
NO_2^-	8,00	1,96	4,08
Br^-	20,60	4,82	4,27
NO_3^-	28,5	7,34	3,88
SO_4^{2-}	21,6	4,58	4,71
Прочие одновалентные	—[б]	—[б]	
Прочие двухвалентные	—[б]	—[б]	

[а] Поведение неопределенно

[б] Очень большие времена удерживания.

наковой емкости смолы в разных партиях, полезно знать также, как изменение емкости сказывается на временах удерживания. Наконец, еще одним фактором, который влияет на элюирование анализируемых анионов, является величина pH элюента.

5.4.2. Влияние концентрации элюента

Выше было выведено уравнение (5-5), которое отражает связь между исправленным временем удерживания, концентрацией элюента и емкостью смолы в случае, когда анионы образца и элюента имеют одинаковый заряд. Запишем реакцию обмена, учитывая различие в зарядах элюируемого и элюирующего анионов:

$$y \cdot (\text{Смола}) - A^{-x} + xB^{-y} \rightleftarrows (\text{Смола})_y - B^{-y} + yA^{-x} \qquad (5\text{-}6)$$

где x и y — заряды анионов A и B соответственно. Преобразования, аналогичные проведенным в разд. 5.1, приводят к уравнению, идентичному по виду уравнению (5-5):

$$(t')^x = (\text{Константа}) \cdot (\text{Емк})^y/[\text{Элюент}]^y \qquad (5\text{-}7)$$

Логарифмируя обе части уравнения (5-7), получим

$$\lg t' = (-y/x) \lg [\text{Элюент}] + (y/x) \lg (\text{Емк}) - (\text{Константа}) \qquad (5\text{-}8)$$

Из уравнения (5-8) следует, что если в хроматографической колонке содержится смола с данной емкостью, а концентрация элюента меняется, то график зависимости логарифма исправленного времени удерживания аниона от логарифма концентрации элюента будет представлять собой прямую линию с наклоном $-y/x$. На рис. 5.10 представлены такие графики для смолы

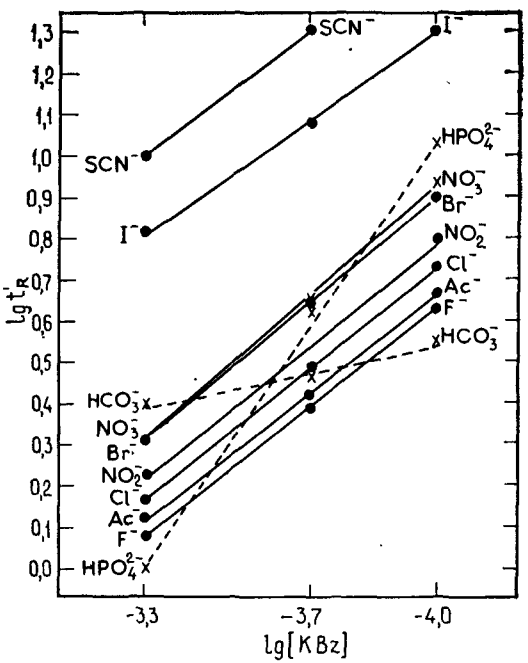


Рис. 5.10. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания анионов от логарифма концентрации бензоата калия для смолы XAD-1 (0,007 мэкв.·г$^{-1}$) [5].

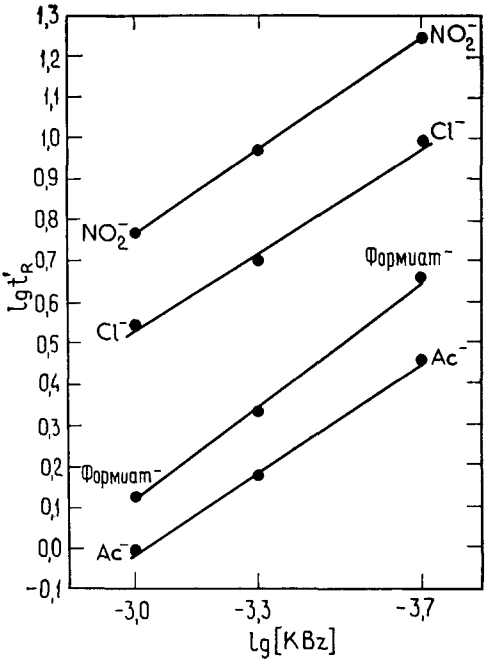


Рис. 5.11. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания анионов от логарифма концентрации бензоата калия на анионообменнике Vydac SC [5].

XAD-1 (0,007 мэкв.·г$^{-1}$) при использовании в качестве элюента бензоата калия. Наклоны прямых для всех одновалентных анионов меньше теоретического значения, равного —1. Фосфат характеризуется наклоном около —2,1, т. е. он удерживается как двухзарядный анион. Наклон для бикарбоната очень мал. Бикарбонат, несомненно, находится в равновесии с молекулярной угольной кислотой, которая также может удерживаться смолой. Очень малая величина наклона указывает на возможность подобрать такие условия, когда бикарбонат будет элюироваться раньше других анионов.

На рис. 5.11 представлено поведение ряда анионов на смоле Vydac SC в зависимости от концентрации бензоата. Наклоны прямых оказались даже меньше, чем

на рис. 5.10 для смолы XAD-1. Наблюдается четкое различие между исправленными временами удерживания для формиата и ацетата, а также для этих анионов и для хлоридов.

На рис. 5.12 приведены зависимости логарифма исправленного времени удерживания от логарифма концентрации фталата калия для смолы XAD-1. Если считать, что элюирующий анион находится исключительно в форме двухзарядного фталата, то теоретический наклон равен —1 для любого двухзарядного аниона и —0,5 для любого однозарядного аниона. Наклон для сульфита, сульфата и оксалата очень близок к теоретическому, а для большинства однозарядных анионов выше предсказанного. Большая величина наклона для двухзарядных анионов, чем для однозарядных, очень удобна: меняя концентрацию элюента, можно либо за-

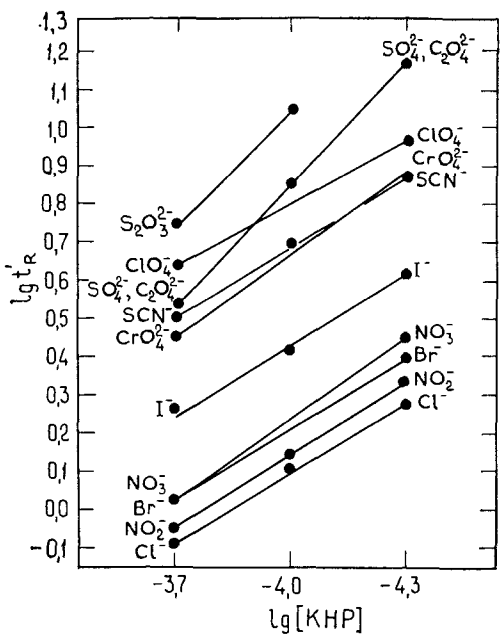


Рис. 5.12. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания анионов от логарифма концентрации фталата калия для смолы XAD-1 (0,007 мэкв.·г$^{-1}$) [5].

медлить элюирование сульфата, сульфита или оксалата для улучшения отделения их от одновалентных анионов, либо увеличить скорость элюирования любого из названных двухзарядных анионов с целью более быстрого его определения.

Следует отметить, что концентрация элюента влияет и на линейность калибровочных графиков. При некоторых низких значениях концентрации элюента размывание фронта пика анализируемого иона с ростом концентрации последнего увеличивается. Когда фронт пика начинает размываться, график зависимости его высоты от концентрации иона искривляется. Это явление становится менее заметным по мере увеличения концентрации элюента. В этом отношении предпочтительны более концентрированные элюенты, но тогда следует учитывать фоновую электропроводность и время удерживания определяемых анионов. На зависимость площади пика от концентрации иона в образце не влияет концентрация элюента.

5.4.3. Влияние емкости смолы

На основе полимера XAD-1 были синтезированы восемь образцов анионообменников емкостью от 0,0016 до 0,024 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$ [15]. Каждый образец помещали в колонку и определяли исправленные времена удерживания ряда анионов.

Для серии экспериментов, в которых концентрация элюента была постоянной, а емкость смолы менялась, уравнение (5-7) можно переписать в следующей форме:

$$(t')^x = (\text{Емк})^y \cdot (\text{Константа}) \qquad (5\text{-}9)$$

Если элюирующий и элюируемый анионы обладают одинаковым зарядом ($x=y$), то зависимость t' — (Емк) должна быть линейной; при $x \neq y$ зависимость будет экспоненциальной. Наклон линейных зависимостей для разных анионов должен меняться в соответствии с коэффициентами селективности.

На рис. 5.13 и 5.14 приведены графики зависимости t' — (Емк) для фталатного и бензоатного элюентов соответственно. Из этих графиков видно согласованное изменение исправленных времен удерживания с измене-

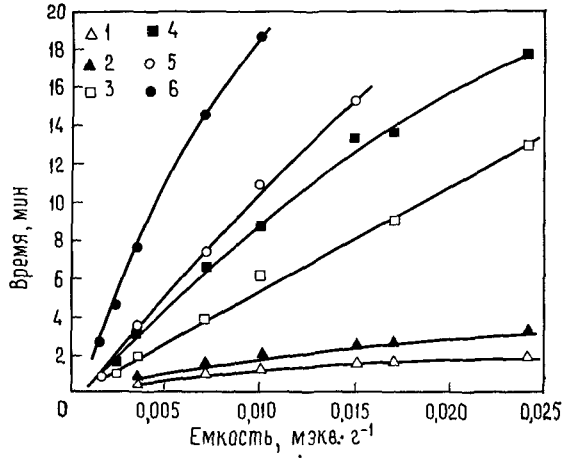


Рис. 5.13. Исправленные времена удерживания типичных анионов на смолах с различной емкостью.

Элюент — $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М фталат калия, pH 6,75. *1* — хлорид; *2* — нитрат; *3* — иодид; *4* — сульфат; *5* — тиоцианат; *6* — тиосульфат.

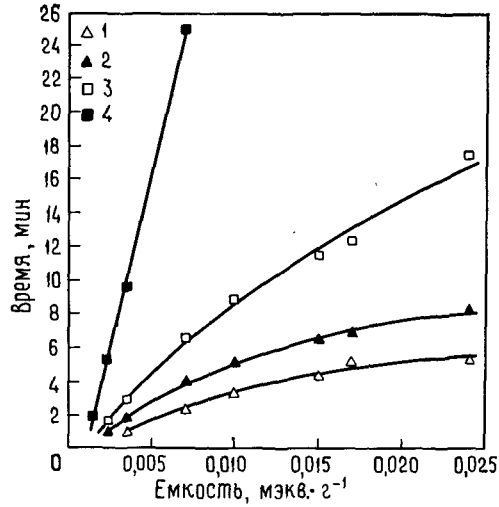


Рис. 5.14. Исправленные времена удерживания типичных анионов на смолах с различной емкостью.

Элюент — $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М бензоат калия, pH 6,75. *1* — фторид; *2* — хлорид; *3* — нитрат; *4* — иодид.

нием емкости смолы. Графики пригодны для предсказания времен удерживания анионов на смоле из любой новой партии с емкостью, несколько отличающейся от предыдущей. Можно видеть также, что экстраполяция графиков к нулевому значению исправленного времени удерживания соответствует низкой, но конечной емкости смолы. Отсюда следует, что для эффективной работы смола должна иметь определенную минимальную емкость обмена.

Из этих экспериментов определили степень влияния емкости смолы на коэффициенты селективности конкурирующих анионов для каждого анионообменника. Согласно данным, приведенным в табл. 5.6 и 5.7, для большинства анионов коэффициенты селективности не меняются.

Таблица 5.6. **Коэффициенты селективности K_B^A для анионообменников XAD-1 с низкой емкостью (A — анализируемый анион; B — элюирующий анион, фталат) [16]**

Анион	Емкость смолы XAD-1, мэкв.·г$^{-1}$							
	0,0016	0,0024	0,0035	0,0071	0,010	0,015	0,017	0,024
Cl^-	—[а]	—[а]	0,038	0,081	0,084	0,077	0,072	0,076
NO_2^-	—[а]	—[а]	0,038	0,084	0,098	0,11	0,096	0,090
Br^-	—[а]	—[а]	0,074	0,15	0,15	0,18	0,16	0,17
NO_3^-	—[а]	—[а]	0,087	0,18	0,21	0,21	0,21	0,22
I^-	—[а]	0,21	0,53	1,1	2,0	—	2,6	3,7
SCN^-	0,28	0,67	1,8	4,0	6,2	8,3	—[б]	—[б]
ClO_4^-	1,1	1,8	3,6	7,2	—[б]	—[б]	—[б]	—[б]
CrO_4^{2-}	0,16	0,22	0,24	0,23	0,23	—[б]	—[б]	—[б]
SO_4^{2-}	—[а]	0,16	0,21	0,21	0,20	0,20	0,18	0,17
$S_2O_3^{2-}$	0,38	0,44	0,50	0,47	0,43	—[б]	—[б]	—[б]

[а] Измерить трудно, пики элюируются слишком быстро.
[б] Измерить трудно, пики элюируются слишком медленно.

Таблица 5.7. **Коэффициенты селективности K_B^A для анионообменников XAD-1 с низкой емкостью (А-анализируемый анион; В-элюирующий анион, бензоат) [16]**

Анион	Емкость смолы XAD-1, мэкв.·г$^{-1}$							
	0,0016	0,0024	0,0035	0,0071	0,010	0,015	0,017	0,024
IO_3^-	—[а]	—[а]	0,076	0,086	0,080	0,072	0,074	0,062
F^-	—[а]	—[а]	0,070	0,076	0,075	0,067	0,067	0,050
$HCOO^-$	—[а]	—[а]	0,070	0,080	0,073	0,069	0,071	0,064
CH_3COO^-	—[а]	—[а]	0,080	0,089	0,086	0,076	0,078	0,067
Cl^-	—[а]	0,10	0,12	0,13	0,12	0,098	0,092	0,078
NO_2^-	—[а]	0,11	0,12	0,14	0,13	0,11	0,11	0,091
Br^-	—[а]	0,16	0,17	0,20	0,19	0,16	0,16	0,14
NO_3^-	—[а]	0,15	0,18	0,21	0,20	0,18	0,17	0,17
I^-	0,27	0,50	0,63	0,80	—[б]	—[б]	—[б]	—[б]

[а] Измерить трудно, пики элюируются слишком быстро.
[б] Измерить трудно, пики элюируются слишком медленно.

Некоторые коэффициенты селективности на смоле с наименьшей емкостью оказались слишком низкими. Однако следует помнить, что при измерении небольших объемов удерживания относительные погрешности возрастают, а потому невозможно установить, действительно ли происходит уменьшение коэффициентов селективности или нет. Коэффициенты селективности не постоянны для трех анионов: иодида, тиоцианата и перхлората. Не ясно, почему эти анионы ведут себя не так, как остальные. Они характеризуются большими размерами, однозарядностью и большими временами удерживания, но различаются химическими свойствами.

5.4.4. Влияние pH элюента

Чаще всего применяемые элюенты содержат соль либо бензоата, либо фталата. Обычно величину pH элюента устанавливают в интервале 5,8—6,8, что близко к

естественному значению pH раствора соли бензойной или фталевой кислоты. Если pH элюента значительно увеличить, то в нем появится еще один анион — гидроксил. Такой элюент затрудняет анализ, поскольку при работе с ним появляются дополнительные положительные либо отрицательные пики до пиков определяемых анионов или после них. Если элюент сделать более кислым (pH ниже 5,8—6,8), то элюирующая сила снизится, так как часть элюирующих анионов перейдет либо в молекулярное состояние (например, бензоат в бензойную кислоту), либо в анион с меньшим зарядом [например, фталат(2—) в кислый фталат(1—)]. В разд. 5.2 было показано, что бензойная кислота сама является хорошим элюентом, но при разбавлении она лишь частично диссоциирует, и поэтому ее эффективная элюирующая сила ниже, чем для ее соли при той же самой концентрации.

Несмотря на то что pH образца может отличаться от pH выбранного элюента, объем пробы настолько мал (обычно 100 мкл), что образец быстро достигает величины pH элюента. В зависимости от pH среды некоторые анионы будут существовать в разных протонированных формах. Так, фосфат при разных значениях pH может присутствовать в виде $H_2PO_4^-$ или HPO_4^{2-}. Карбонат можно перевести в бикарбонат или угольную кислоту. Цианид может существовать в виде аниона только в щелочной среде, и поэтому для его отделения и детектирования необходим основной элюент. (При «обычных» значениях pH в интервале 5,8—6,8 цианид существует в виде HCN, которая диссоциирует настолько слабо, что ее невозможно детектировать.)

Для изменения времени удерживания определенных анионов относительно других может оказаться полезным регулирование pH элюента. Например, на рис. 5.10 показано, что время удерживания бикарбоната с изменением концентрации бензоата при pH 6,25 меняется очень мало и что бикарбонат со смолы емкостью 0,007 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$ в потоке элюента $1{,}0\cdot10^{-4}$ М бензоата калия элюируется раньше всех остальных испытанных анионов. Этой особенностью можно воспользоваться на практике при определении бикарбоната в водопроводной воде (рис. 5.15). Небольшой пик, элюирующийся при-

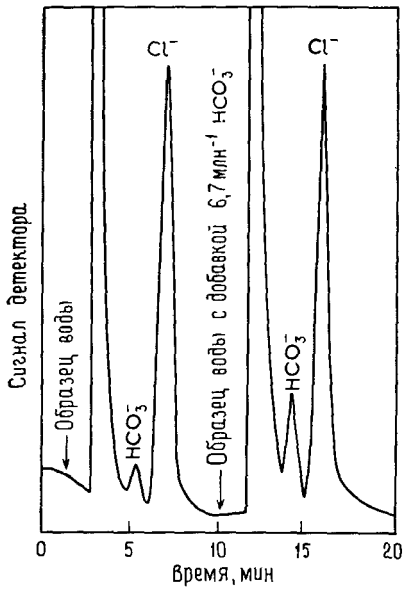


Рис. 5.15. Суммарное отделение карбонат-иона от остальных анионов в водопроводной воде, питающей Университет шт. Айова [5].

Смола XAD-1 (0,007 мэкв.·г$^{-1}$, 44—57 мкм); элюент — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ М бензоат калия, pH 6,25.

мерно через 5 мин, относится к бикарбонат-иону в разбавленном образце водопроводной воды и соответствует 52 млн$^{-1}$ HCO_3^- в исходном образце. Больший пик (около 7 мин) относится к хлор-иону; сульфат, очевидно, выходит настолько поздно, что маскируется фоновой электропроводностью.

5.5. Чувствительность

5.5.1. Сравнение чувствительности методов

Ранее было проведено несколько ошибочных сравнений одноколоночной анионной хроматографии и анионной хроматографии с применением второй («компенсационной») колонки [16]. Например, утверждалось, что фоновая электропроводность в одноколоночной ионной хроматографии значительно выше и что это приводит к более высокому уровню шума и требует введения «электрической компенсации». Такие утверждения ошибочны, поскольку основываются на проводимости бензоатного

или фталатного элюента с концентрацией, в 10—50 раз большей, чем используемая в одноколоночной хроматографии. Более того, и в одноколоночной, и в двухколоночной ионной хроматографии имеется фоновый сигнал, который необходимо компенсировать. В настоящем разделе мы рассмотрим факторы, которые определяют чувствительность, достигаемую в анионной хроматографии.

В выбранном подходе для оценки изменения электропроводности, регистрируемой различными хроматографическими системами, берутся за основу предельные значения эквивалентной электропроводности анионов и катионов, приведенные в табл. 3.1. Расчеты подтверждаются сравнением измеренных и вычисленных значений фоновой электропроводности для ряда элюентов. Для случаев разделения выбранного набора анионов с помощью различных хроматографических методов вычислены ожидаемые изменения электропроводности.

5.5.2. Фоновая электропроводность

Гьерде и Фритц [7] измерили электропроводность различных элюентов. Элюент пропускали через детектор электропроводности модели 213 фирмы Wescan до достижения постоянства показаний. Большинство измерений проводили при 22,0 — 22,3°С, хотя в отдельных опытах температура была несколько выше или ниже.

Постоянную ячейки определили при 22,1°С в $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ М растворе хлористого калия. Вычисленная по уравнению $k = GK$ [k — известная удельная электропроводность хлористого калия (мкОм$^{-1}$·см$^{-1}$), G — проводимость раствора (мкОм$^{-1}$) и K — постоянная ячейки (см$^{-1}$)], она оказалась равной 33,0 см$^{-1}$.

Затем для нескольких элюентов измерили проводимость G. Для сравнения проводимость этих же элюентов вычислили по табличным предельным значениям эквивалентной электропроводности ионов по уравнению

$$G = (\lambda_+ + \lambda_-)\, CI\, 10^6/(10^3\, K)\ (\text{мкОм}^{-1}) \qquad (5\text{-}10)$$

где λ — предельная эквивалентная электропроводность катиона или аниона, C — нормальность раствора, I — доля диссоциированных молекул элюента. Коэффициент 10^6 введен для пересчета G в обратные микроомы. Вы-

ражение разделено на 10^3, поскольку в 1 л раствора содержится около 10^3 см^3 растворителя. Ниже приведен пример такого расчета для $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора полностью диссоциированного бензоата калия:

$$G = (73{,}5 + 32{,}4) \cdot (2{,}0 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^6/(1000 \cdot 33{,}0) = 0{,}64 \text{ мкОм}^{-1} \quad (5\text{-}11)$$

Таблица 5.8. **Фоновая электропроводность элюентов**[а]

Элюент	Температура, °С	Электропроводность[б], мкОм$^{-1}$	
		измеренная	вычисленная
NaBz ($2 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,0	22,0	0,50	0,50
NaBz, после колонки с катионообменником	21,3	0,92	0,98[в]
KBz ($2 \cdot 10^{-4}$М), pH 7,0	22,0	0,65	0,64
HBz ($8{,}4 \cdot 10^{-4}$ М)	22,2	2,15	2,32[г]
$NaHCO_3$ ($2 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,5	22,8	0,53	0,57
$NaHCO_3$, после колонки с катионообменником	22,7	0,15	
Чистая вода	23,0	0,042	
Чистая вода, после колонки с катионообменником	23,0	0,050	
$NaHCO_3$ (0,003 М) + Na_2CO_3 (0,0024 М)	22,8	20,9	
$NaHCO_3$ + Na_2CO_3, после колонки с катионообменником	22,8	0,63	
KPh($2 \cdot 10^{-4}$ М), pH 6,7	22,1	1,36[д]	
KPh, после колонки с катионообменником	22,0	1,93	
K_3Cit ($2 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,6	22,0	2,37[е]	
K_3Cit, после колонки с катионообменником	22,0	1,96	

[а] Bz — бензоат, Ph — фталат, Cit — цитрат; катионообменник в H^+-форме.

[б] $K = 33{,}0$ см$^{-1}$.

[в] Согласно величине K_a, бензойная кислота диссоциирована на 42,4%.

[г] Согласно величине K_a, доля диссоцинрованных молекул составляет 20%.

[д] Эквивалентная электропроводность иона фталата (2—), вычисленная из измеренного значения проводимости, составляет 38.

[е] Эквивалентная электропроводность иона цитрата (3—), вычисленная из измеренного значения проводимости, составляет 56.

Вычисленные и измеренные значения в табл. 5.8 хорошо согласуются. Надежность такого сравнения ограничивается использованием значений предельной эквивалентной электропроводности для реальных концентраций вместо эквивалентной электропроводности, неточностью поддержания температуры и неточностью измерения постоянной ячейки. Тем не менее вычисления по табличным значениям эквивалентной электропроводности обеспечивают приемлемую оценку ожидаемых экспериментальных данных.

Из табл. 5.8 видно, что лучшие результаты дает применение в качестве элюента натриевых солей, чем калиевых, благодаря меньшей эквивалентной электропроводности иона натрия.

Вероятно, наиболее важный вывод из приведенных результатов состоит в том, что фоновая проводимость бензоатного или фталатного элюента при одноколоночном хроматографировании незначительно отличается от скомпенсированной фоновой проводимости более концентрированного карбонат-бикарбонатного элюента, применяемого в системе фирмы Dionex. В действительности фоновая проводимость $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ М бензоата натрия даже *ниже*, чем у наиболее распространенного элюента для системы Dionex. Поэтому «шумы» детектора электропроводности в обоих хроматографических системах должны быть одинаковыми.

5.5.3. Электропроводность анализируемых ионов

В ионной хроматографии после прохождения «ложного» пика через колонку и детектор суммарная концентрация катионов и анионов в растворе становится постоянной и равной концентрации ионов в элюенте. Поскольку мы рассматриваем ионообменный процесс, анализируемый анион перемещается по колонке в результате обмена с эквивалентным количеством анионов элюента. Когда через детектор проходит анализируемый анион, концентрация элюирующего аниона снижается на величину, эквивалентную концентрации анализируемого аниона. Таким образом, изменение проводимости будет определяться относительной эквивалентной электропроводностью анионов образца и элюента. Анализи-

руемый анион дает положительный пик в одноколоночной хроматографии, если его эквивалентная электропроводность выше, чем у элюирующего аниона.

Рассчитав изменение проводимости после замещения элюирующего аниона элюируемым анионом в эквивалентной концентрации, можно сравнить относительную чувствительность обоих вариантов анионной хроматографии. Катион элюента также влияет на проводимость, однако в одноколоночном варианте вклад катиона в проводимость считается постоянным. При наличии второй колонки, в которой катион элюента замещается другим катионом, вклад катиона будет меняться. Поэтому мы будем рассматривать только те анионы, которые находятся в ячейке детектора, так что выведенные уравнения приложимы как к одноколоночной, так и к двухколоночной хроматографии.

Для расчета изменения проводимости в присутствии анализируемого аниона можно воспользоваться уравнением (5-10). Пусть C_E и C_S — концентрации элюирующего (E^-) и элюируемого (S^-) анионов соответственно. Тогда концентрация аниона E^- в момент элюирования пика образца составит $C_E - C_S I_S$.

Подставив в уравнение (5-10) проводимость элюента и образца во время элюирования пика, получим

$$G_S = \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-})(C_E - C_S I_S) I_E + (\lambda_{E^+} + \lambda_{S^-}) C_S I_S}{10^{-3} K} \quad (5\text{-}12)$$

где E^+ — катион элюента. Фоновая проводимость (в отсутствие образца) выражается формулой

$$G_B = (\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-}) C_E I_E / (10^{-3} K) \quad (5\text{-}13)$$

После вычитания этого выражения из уравнения (5-12) получим изменение проводимости при элюировании пика образца:

$$G_S - G_B = \Delta G = \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{S^-}) I_S - (\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-}) I_E I_S}{10^{-3} K} C_S \quad (5\text{-}14)$$

где ΔG определяет величину сигнала детектора. Форма пика образца близка к кривой Гаусса, а концентрация анализируемого аниона C_S меняется по мере прохождения пика. Уравнение (5-14) отражает взаимосвязь меж-

ду сигналом детектора и концентрацией образца для любой системы ионной хроматографии, использующей детектирование электропроводности. В условиях ионной хроматографии величины K и λ, как правило, являются постоянными. Значения I_E и I_S зависят от K_a соответствующей кислоты, ее концентрации и pH элюента. Элюент представляет собой буферный раствор, поэтому I_E и I_S относительно постоянны, пока не превышается емкость буфера.

Ожидаемое изменение электропроводности для элюента на основе бензойной кислоты было вычислено по уравнению (5-14). Оказалось, что элюент, содержащий $8{,}40 \cdot 10^{-4}$ М бензойной кислоты, диссоциированной на 23,8%, имеет $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ М бензоат-иона. Согласно экспериментальным данным, его элюирующая сила соответствует $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ М бензоата натрия. Если считать, что степень диссоциации бензойной кислоты не меняется, то можно показать, что молекулярная бензойная кислота, а также бензоат-ион обмениваются с анализируемым анионом A^-, образуя продукт H^+A^-. Если последний диссоциирует полностью, то изменение проводимости ΔG выразится следующим образом:

$$\Delta G \propto [(\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) - (\lambda_{H^+} + \lambda_{Bz^-}) \cdot 0{,}238]\ [A^-] \qquad (5\text{-}15)$$

При определенных условиях уравнение (5-14) можно упростить. Если принять, что $I_S = I_E = I$, то

$$G = \frac{\lambda_{S^-} - \lambda_{E^-}}{10^{-3}K} \cdot C_S \qquad (5\text{-}16)$$

То есть в одноколоночной хроматографии величина ΔG (мкОм$^{-1}$) пропорциональна разности эквивалентных электропроводностей элюируемого и элюирующего анионов:

$$\Delta G \propto (\lambda_{S^-} - \lambda_{E^-})\, C_S \qquad (5\text{-}17)$$

Оценка изменения электропроводности для различных элюентов и аниона с эквивалентной электропроводностью, равной 70 Ом$^{-1}$·см^2·экв.$^{-1}$, была проведена по уравнению (5-14), (табл. 5.9). Для сравнения приведена также фоновая проводимость элюента при типичных для ионной хроматографии концентрациях.

Таблица. 5.9. **Вычисленные изменения электропроводности для различных элюентов[a] [8]**

Элюент	Величина фона G^a, мкОм$^{-1}$	ΔG, 10^3 мкОм$^{-1}$
NaBz ($2{,}00 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,0	0,50	1,27
NaBz, после колонки с катионообменником	0,92	6,94
HBz ($8{,}40 \cdot 10^{-4}$ М)	2,15	9,96
K_2Ph ($2{,}00 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,0	1,36	0,94
K_3Cit ($2{,}00 \cdot 10^{-4}$ М), pH 7,0	2,37	0,61
NaOH ($1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М)		−3,88
$NaHCO_3$ (0,003 М) + Na_2CO_3 (0,024 М), после колонки с катионообменником	0,63	12,7

[a] $K = 33{,}0$ см$^{-1}$.

Данные табл. 5.9 подтверждают, что двухколоночная система фирмы Dionex при применении бензоатного или фталатного элюента может обеспечить в 10 раз большую чувствительность, чем одноколоночная. Элюент на основе бензойной кислоты позволяет в несколько раз повысить чувствительность одноколоночного метода. Применение для одноколоночной ионной хроматографии элюента на основе гидроксида натрия дает возможность повысить чувствительность определения, а также детектировать анионы кислот, слишком слабых для регистрации с помощью двухколоночного варианта.

В действительности для большинства анализируемых образцов и одноколоночный, и двухколоночный анионохроматографические методы обладают достаточной чувствительностью. Если необходимо увеличить чувствительность, то можно воспользоваться любым из двух основных ионохроматографических методов в сочетании с короткой концентрирующей колонкой, которая позволяет анализировать некоторые анионы в концентрациях, примерно равных 2 млрд$^{-1}$.

5.6. Способы концентрирования

Чувствительность, достижимая в анионной хроматографии, зависит от определяемого аниона, емкости смолы, концентрации элюента и чувствительности детектора. Обычно нижний предел для количественного анализа составляет около 1 млн$^{-1}$, если элюент — раствор соли бензойной или фталевой кислоты, и около 0,2 млн$^{-1}$, если элюент — раствор бензойной кислоты. Увеличив объем пробы с 100 до 200 — 500 мкл, можно достичь более высокой чувствительности. При еще больших пробах пики анионов уширяются и качество разделения снижается.

Наиболее подходящим способом анализа сильно разбавленных образцов является применение небольших предколонок для концентрирования определяемых анионов [17]. Очень хорошо работает предколонка, заполненная той же смолой, что и разделяющая колонка (емкость около 0,02 мкэв.·г$^{-1}$). В обычной одноколоночной хроматографической системе такую колонку устанавливают вместо пробоотборной петли. Для концентрирования анионов через предколонку пропускают подходящий объем образца (10—25 мл). Затем ионы из предколонки вымывают в разделяющую колонку, где происходит разделение на индивидуальные анионы. Таким способом удается разделять и определять анионы в концентрации на уровне 2 млрд$^{-1}$.

Предшествующие работы [4, 5] показали, что ионы хлора и сульфата можно разделить на анионообменной смоле XAD-1 при элюировании разбавленным раствором фталата калия. Однако попытки одновременно разделить хлорид, сульфат и другие анионы в сильно разбавленных образцах пока не увенчались успехом из-за сравнительно большого мертвого объема концентрирующей колонки, который вызывает появление «ложного» пика или смещение нулевой линии, перекрывающих пик хлор-иона. В среде бензоата калия хлорид элюируется позже и полностью отделяется от ложного пика, в то время как пик сульфата не наблюдается. В одной из методик применяются концентрирующая и разделяющая колонки с одной и той же смолой, но требуется проводить два отдельных элюирования разными элюен-

тами. При определении хлор-иона смола в колонках находится в бензоатной форме и в качестве элюента используется бензоат калия. Для определения сульфата смола переводится в цитратную форму и элюирование проводится раствором цитрата. Такие анализы выполняются на недорогом оборудовании, и поэтому целесообразно иметь две полные системы: одну для анализа хлорида, а другую для анализа сульфата. Таким образом, не нужно тратить время на перевод смолы из одной формы в другую.

На рис. 5.16 представлена хроматограмма парового конденсата, полученная с помощью описанной выше методики, при анализе образца на содержание хлор-иона. Размеры концентрирующей колонки 75×2 мм, а разделяющей 500×2 мм; обе колонки заполнены анионообменной смолой XAD-1 с емкостью 0,018 мэкв.·г$^{-1}$. Первый, отрицательный пик образуется потому, что концентрация ионов в остающейся в концентрирующей колонке воде намного ниже концентрации ионов в элюенте ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$ М бензоат калия). Первый положительный, довольно размытый пик соответствует бикарбонату. По-видимому, его появление связано с растворением в водном образце двуокиси углерода. Следующий пик

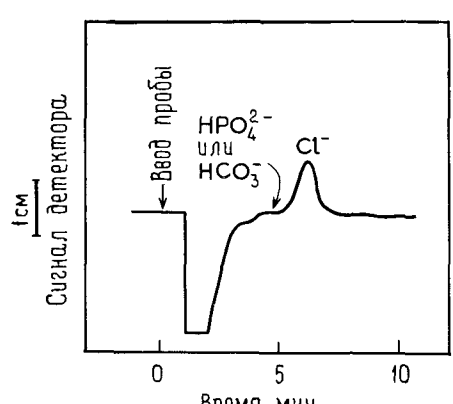


Рис. 5.16. Образец парового конденсата, содержащий 9,3 млрд$^{-1}$ хлор-иона, сконцентрированного из 8,4 мл [17].

Смола XAD-1 (0,0175 мэкв·г$^{-1}$; 44—57 мкм); элюент — $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ М бензоат калия, pH 6,2.

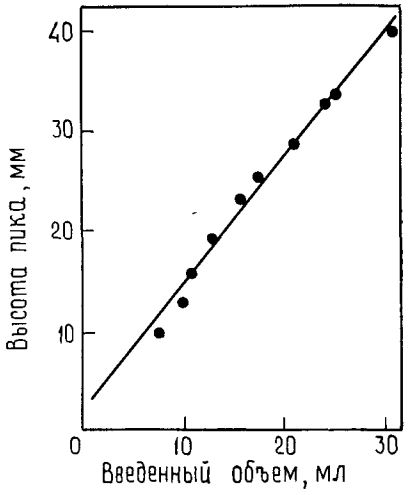


Рис. 5.17. Зависимость между введенным объемом и высотой пика для стандарта, содержащего 5 млрд$^{-1}$ хлор-иона.

принадлежит хлор-иону; он увеличивается при добавлении к образцу хлорида.

С помощью метода стандартных добавок количество хлор-иона можно определять и в образцах очищенной воды. На рис. 5.17 представлен линейный график, полученный при хроматографировании образцов после нескольких добавок стандарта с ионом хлора. По этому графику вычислено, что содержание хлорида в исходном образце составляло 13,5 млрд$^{-1}$.

Сульфат-ион в бензоатном элюенте не проявляется; последующий анализ образцов, заведомо содержащих низкие концентрации сульфата, не влияет на определение хлорида. Содержание сульфата в очищенной воде и других образцах можно установить с помощью тех же концентрирующих и разделяющих колонок, что и при определении хлорида. Для этого берется элюент, представляющий собой $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ М цитрат калия при pH 6,2. (Перед работой предколонку и разделяющую колонку кондиционируют цитратным элюентом.) Результаты анализа некоторых образцов на содержание хлорида и сульфата приведены в табл. 5.10.

Для надежного определения хлорида и сульфата в одном опыте пик хлорида необходимо отделить от области смещения нулевой линии, вызванного водой. Это-

Таблица 5.10. **Результаты анализа образцов с раздельным определением хлорида и сульфата [18]**

Дата анализа	Контролируемый объект	Концентрация, млрд$^{-1}$	
		Хлорида	Сульфата
	Завод по производству аммиака		
8/8/80	Линия возвратного конденсата	<2	1,3
	Питатель котла 17[а]	9,3	12,9
	Смеситель 10[а]	9,1	13,1
	Линия промывных вод[б]	—	—
15/8/80	Линия возвратного конденсата	2,8	<2
	Питатель котла[в]	<1	13,5
	Смеситель[в]	<1	14,3
	Паровая линия под давлением 100 бар	<1	<2
	Главная лаборатория	12,6	<2
	Лабораторные стоки	140,8	<2
	Электростанция Университета шт. Айова		
7/7/80	Линия возвратного конденсата	<1	9,5
	Смеситель	13,5	8,5

[а] По существу, один и тот же образец.
[б] Анализ невозможен из-за наличия помех.
[в] По существу, один и тот же образец.

го достигают с помощью тщательно подготовленной небольшой концентрирующей колонки, заполняемой смолой большой емкости, и аккуратного подбора ее размеров и силы элюента.

Небольшая концентрирующая колонка и соединительные линии малого объема позволили уменьшить смещение нулевой линии. Предколонка содержала всего 85 мг смолы, и поэтому для эффективного улавливания образца нужен анионообменник большой емкости. В рассматриваемой работе применили смолу емкостью 0,5мэкв.·г$^{-1}$. Анализируемые ионы элюировали из концентрирующей колонки потоком элюента, противоположным по направлению потоку образца. Такой вариант обратной промывки применяется потому, что емкость концентрирующей колонки может быть выше емкости разделяющей колонки. В этом случае элюент

не сможет переместить ионы через слой с дополнительной емкостью в течение разумного промежутка времени. Способ обратной промывки не лимитирует емкости смолы, которой заполняется концентрирующая колонка.

Описанный прием дает хорошие результаты, и его использовали для анализа многих образцов. Однако график зависимости высоты пика от объема пробы для хлор-иона становится нелинейным при пробах, превышающих 20 мл. Причина этого не установлена; возможно, в выбранных условиях ионы хлора удерживаются концентрирующей колонкой лишь частично. Высота пика хлор-иона при содержании его в стандартном растворе 30 млрд$^{-1}$ была одинаковой в присутствии 30 и 100 млрд$^{-1}$ сульфата. При этом показано, что калибровочный график линеен. При анализе стандартных растворов и реальных образцов объем пробы должен быть одинаковым.

Пользуясь теми же приемами, что и при определении хлорида и сульфата, можно анализировать и другие анионы. Определяя концентрации на уровне 1 млрд$^{-1}$, нужно проявлять особую осторожность во избежание загрязнения образцов. Чтобы исключить загрязнение посторонними ионами, воду для приготовления элюентов необходимо тщательно очищать.

5.7. Примеры применения

Любая вновь разрабатываемая аналитическая методика в конечном счете должна обеспечивать эффективный анализ реальных образцов. Одноколоночная анионная хроматография вполне пригодна для решения прикладных аналитических задач; ниже рассматриваются некоторые примеры ее применения.

5.7.1. Определение анионов в питьевой воде

Действенность хроматографического метода можно показать на примере анализа ряда образцов, содержащих хлорид, нитрат и сульфат, на 50-см колонке со смолой XAD-1 в среде $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ М фталата калия при pH 6,2 (рис. 5.3). Концентрации хлорида и нитрата сохраняли постоянными и равными соответственно 5,12 и 12,2 млн$^{-1}$.

График зависимости высоты пика сульфата от его концентрации оказался линейным, что обеспечивает надежность количественного определения этого иона. Полученные хроматограммы подтверждают применимость новой хроматографической системы для одновременного определения всех трех анионов в воде.

Из-за вредности нитрата большой интерес представляет контроль его содержания в питьевой воде, особенно в колодезной воде в сельской местности, где возможно значительное загрязнение ее нитратами и нитритами. В лабораторной водопроводной воде при увеличении чувствительности обнаруживается небольшой пик нитрита между высокоинтенсивными пиками хлорида и сульфата. Добавка стандартного раствора нитрита в воду вызывала увеличение пика нитрита на хроматограмме и давала линейную корреляцию между высотой пика и концентрацией нитрита. Экстраполяция графика к нулевой добавке нитрита дала концентрацию нитрита в водопроводной воде 0,37 млн$^{-1}$.

5.7.2. Определение хлорида и сульфата в паровом конденсате и в воде, питающей котлы

Интенсивная коррозия лопастей турбин является основной проблемой на электростанциях, и поэтому нужно поддерживать высокую степень чистоты пара. Анионная хроматография с предколонкой для концентрирования может служить простым способом регистрации вызывающих коррозию анионов (например, хлорида и сульфата, концентрация которых имеет порядок 1 млрд$^{-1}$).

Для анализа ряда образцов воды, взятых на заводе и электростанции, была применена аналитическая методика, описанная в разд. 5.6. На заводе по производству аммиака выбрали пять точек контроля в системе подачи пара в компрессорном цехе: смеситель, питатель котла, линию промывных вод, паровую линию под давлением 100 бар и линию возвратного конденсата. Пробу из смесителя отбирали после пропускания воды через несколько деионизирующих слоев смолы. Вода питателя котла содержала около 5 млн$^{-1}$ гидразина и в меньших количествах нейтральные амины. Их добавля-

ют для удаления кислорода и предотвращения коррозии в котле, питателе и системах подачи пара, а также для увеличения pH до 9. Вода в котле содержала также около 10 млн$^{-1}$ фосфата, добавляемого для регулирования содержания солей, образующих накипь, и для создания слоя магнетита на внутренней поверхности котла. В котле гидразин разлагается с образованием аммиака. Таким образом, промывные воды содержали аммиак, фосфат и все примеси из системы питания котла.

Конденсат из паровой линии под давлением 100 бар представлял собой наиболее чистый образец. Он содержал аммиак, захваченный из котла и обеспечивающий pH около 8, и незначительные количества фосфата и силиката. После приведения в действие лопастей турбины пар возвращался в смеситель в виде возвратного конденсата.

Величина pH этих образцов воды колебалась от 7,8 до 9,1, что связано с образованием аммиака при разложении гидразина. Было обнаружено, что высокие значения pH изменяют селективность смолы по отношению к хлор-иону, вызывая изменение времен удерживания. Для устранения этого явления в линию подачи пробы установили предколонку, заполненную сильнокислой катионообменной смолой, которая нейтрализовала образцы перед накоплением. Такая колонка оказалась эффективной и при улавливании ионов в присутствии органических примесей, вероятно, благодаря механизму ионного исключения. При анализе большинства типов образцов колонка размером 50×2 мм работает в течение 8 ч, после чего надо менять смолу.

Результаты анализов приведены в табл. 5.10. Промывные воды содержали около 10 млн$^{-1}$ фосфата, а это количество перегружает концентрирующую колонку и не позволяет анализировать образцы такого типа. При анализе других образцов трудностей не возникало. Две пары образцов воды [из питателя котла 17 и смесителя 10, а также из питателя котла и смесителя (15/8/80)], по существу, были одинаковыми (но взяты они в разных точках). Близость значений для хлорида и сульфата отражает воспроизводимость хроматографического метода и методики отбора проб.

5.7.3. Определение анионов в бродильном сусле

С недавних пор наблюдается заметная активизация исследований заменителей бензина. В 1978 г. в США ферментационный этанол для использования в качестве топлива не производился. Однако ожидается, что уже в 80-х годах его производство для этих целей возрастет до 3 785 000 л в год.

Процесс ферментирования сахаров с 6 и 12 атомами углерода в этиловый спирт должен протекать при регулируемом pH. Выше pH 5,0 обсеменители микрофлоры дают побочные продукты, в том числе молочную кислоту. Ниже pH 4,1 процесс ферментации прекращается. Оптимальные для нормального течения процесса значения pH лежат в интервале 4,8 — 5,0. Поскольку буферная емкость бродильного сусла зависит от типа и концентрации находящихся в нем солей, желателен анализ ионов при его закладке.

Это еще более важно для некоторых типов ферментеров непрерывного действия, которые в настоящее время уже созданы. Крисвелл [18] разработал процесс, в котором этанол непрерывно откачивается из ферментера через колонку с гидрофобным молекулярным ситом. Поскольку в ферментер непрерывно подается исходный материал и «безалкогольная» питательная среда, содержание солей все время меняется до тех пор, пока работа ферментера не прекратится. Поиск оптимальных условий работы такого ферментера включает регистрацию ионов и изучение их влияния на процесс.

В табл. 5.11 указаны основные анионы, найденные в типичном образце бродильного сусла, и их концентра-

Таблица 5.11. **Анионы и их концентрации в образце бродильного сусла, полученном в лаборатории Университета шт. Айова [18]**

Аннон	Концентрация, млн$^{-1}$
CH_3COO^-	393
Cl^-	602
PO_4^{3-}	2880
SO_4^{2-}	584

ции. Отметим, что концентрации анионов высоки. Ацетат, по-видимому, образуется в процессе приготовления сырья и ферментации. Неорганические анионы содержатся в различных материалах, добавляемых в ферментер, включая воду и буфер.

Отобранную пробу пропускали через фильтр с размером пор 0,2 мкм и удаляли остатки зерна и дрожжевые клетки. Питательную среду разбавляли в 10 и 100 раз в зависимости от концентрации анионов в образце. После разбавления ее следует охладить, чтобы на определенное время подавить рост микроорганизмов. Ацетат, хлорид и фосфат анализировали с помощью элюента $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М бензойной кислоты на смоле XAD-1 емкостью 0,21 мэкв.$\cdot$г$^{-1}$. Сульфат определяли на той же колонке, но в среде $5 \cdot 10^{-4}$ М фталата калия.

Литература

1. *Fritz J. S., Story J. N.*, J. Chromatogr., 1974, **90**, 267.
2. *Small H., Stevens T. S., Bauman W. C.* Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.
3. *Gjerde D. T., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1979, **176**, 199.
4. *Gjerde D. T., Fritz J. S., Schmuckler G. J.* Chromatogr., 1979, **186**, 509.
5. *Gjerde D. T., Schmuckler G., Frinz J. S.* J. Chromatogr., 1980, **187**, 35.
6. *Pohlandt C.* The Separation and Determination of Anions by Ion Chromatography, Report No. 2044, National Institute for Metallurgy, Randburg, South Africa, 1980.
7. *Gjerde D. T., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1981, **53**, 2324.
8. *Chang J., Fritz J. S.* Unpublished work.
9. The Separations Group, 16640 Spruce St., Hesperia, California, 92345, USA.
10. Wescan Instruments, Inc., 3018 Scott Blvd., Santo Clara, California, 95050, USA.
11. *Fritz J. S., Gjerde D. T.* Unpublished work.
12. *Borron R. E., Fritz J. S.* Unpublisted work.
13. *Scott C. D.* Anal. Biochem., 1968, **24**, 292; unpublished work.
14. *Baum G. R., Saetre R., Cantwell F. F.* Anal. Chem., 1980, **52**, 15.
15. *Gjerde D. T. Ph. D.* Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA, 1980.
16. *Pohl C. A., Johnson E. L.* J. Chromatogr., Sci., 1980, **18**, 442.
17. *Roberts K., Gjerde D. T., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1981, **53**, 1691.
18. *Chriswell C. D.* Iowa State University, Ames, Iowa, USA, unpublished work.

Глава 6

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ КАТИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: I. ДВУХКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ

Одно- и некоторые двухзарядные ионы металлов, таких, как магний, кальций, стронций и барий, можно определять с помощью двухколоночной ионной хроматографии, например системы фирмы Dionex. В этом методе используются разделяющая колонка и колонка, компенсирующая проводимость элюента. Пики анализируемых ионов представляют собой сигналы положительной электропроводности относительно очень низкой фоновой проводимости элюента.

Краткое содержание

Определение катионов проводят в системе, подобной описанной для анализа анионов (гл. 4). В двухколоночной хроматографической системе имеются две колонки — разделяющая и компенсационная. Это обеспечивает высокочувствительное детектирование разделенных катионов в элюенте в виде пиков положительной электропроводности по отношению к фоновому сигналу. Разделяющая колонка содержит смолу на основе сополимера стирола и дивинилбензола с поверхностным слоем сольватированных сульфокислотных групп, обладающим низкой емкостью. Смола для компенсационной колонки представляет собой сильноосновный анионообменник с высокой емкостью.

В качестве элюента при разделении одновалентных катионов обычно используют разбавленную азотную кислоту. Для разделения двухзарядных катионов (например, щелочноземельных металлов) требуется разбавленный раствор азотной кислоты с добавкой хлорида

фенилендиаммония. Анализ катионов в настоящее время ограничивается щелочными металлами, аммонием и щелочноземельными металлами, которые не выпадают в осадок в компенсационной колонке с основной смолой.

6.1. Введение

В 1975 г. Смолл и сотр. [1] разработали метод ионной хроматографии в сочетании с кондуктометрическим детектированием, причем большая часть их работы была связана с определением катионов. Рассматриваемая система аналогична примененной для анализа анионов (гл. 4). Она включает разделяющую и компенсационную колонки, содержащие соответственно смолу с небольшой емкостью на основе стирол-дивинилбензольного сополимера с поверхностными сульфогруппами и сильноосновную анионообменную смолу с высокой емкостью. После разделения катионных частиц в разделяющей колонке в кислом элюенте последний нейтрализуется в компенсационной колонке. Фоновая проводимость при этом резко падает. Анализируемые катионы одновременно переводятся в соответствующие гидроксиды, что позволяет осуществлять чувствительное кондуктометрическое детектирование.

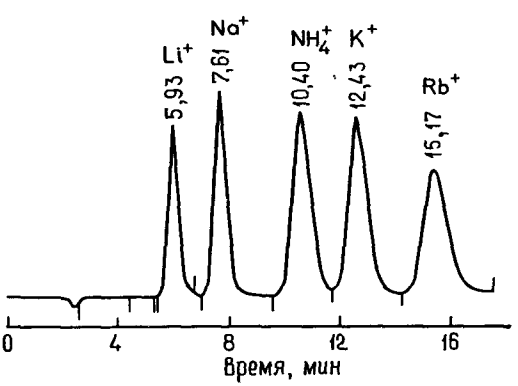


Рис. 6.1. Разделение лития (1 млн$^{-1}$), натрия (4 млн$^{-1}$), аммония (10 млн$^{-1}$), калия (10 млн$^{-1}$) и рубидия (20 млн$^{-1}$) в стандартных условиях (рисунок предоставлен лабораторией по исследованию алмазов де Бирса, ЮАР).

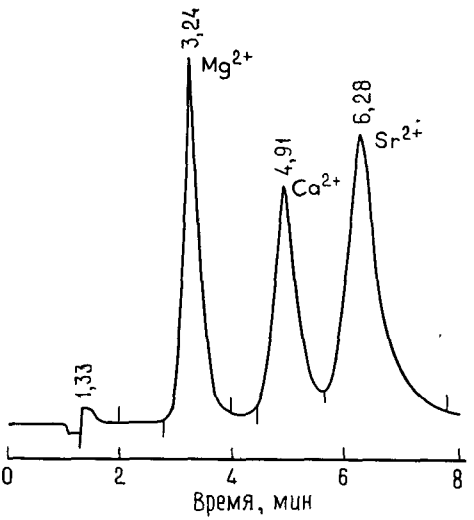


Рис. 6.2. Разделение магния (5 млн$^{-1}$), кальция (7 млн$^{-1}$) и стронция (25 млн$^{-1}$) в стандартных условиях (рисунок предоставлен лабораторией по исследованию алмазов де Бирса, ЮАР).

Однозарядные катионы (например, щелочных металлов и некоторых аминов) удовлетворительно разделяются и определяются при элюировании их разбавленными растворами азотной (или хлористоводородной) кислоты. Один из примеров такого разделения приведен на рис. 6.1. Благодаря более высокому сродству двухзарядных ионов щелочноземельных металлов к разделяющей смоле их разделение возможно в среде более сильных элюентов. Вначале для этой цели использовали элюенты, содержащие ионы серебра [1]. После разделения катионов ионы серебра удаляли осаждением на колонке с анионообменной смолой в Cl^--форме. Эта методика позволяет существенно снизить фоновый сигнал, однако ее применение ограничивается высокой стоимостью солей серебра. Кроме того, по мере накопления осадка в компенсационной колонке в системе растет противодавление. Позже такие элюенты заменили разбавленными растворами минеральных кислот (HCl, HNO_3) с фенилендиамином. На рис. 6.2 представлен

пример высококачественного разделения нескольких щелочноземельных металлов. В настоящее время удается разделять и определять двухзарядные катионы металлов, которые обладают умеренным сродством к разделяющей смоле и не образуют осадков в компенсационной колонке с основной смолой.

6.2. Принципы разделения и детектирования

6.2.1. Разделяющая колонка

Катионообменные смолы с низкой емкостью получают путем поверхностного сульфирования сферических частиц стирол-дивинилбензольного сополимера по методике, первоначально описанной Смоллом и сотр. [1]. Частицы смолы обрабатывают концентрированной серной кислотой, и на их поверхности образуется тонкий слой сульфокислотных групп. Окончательная емкость смолы связана с толщиной этого слоя и зависит от типа смолы, диаметра частиц, температуры и времени контакта с серной кислотой. Типичная емкость лежит в интервале 0,065—0,1 мэкв.·г$^{-1}$ в отличие от 5 мэкв.·г$^{-1}$ для обычных катионообменников [2]. Смола с катионообменной поверхностью схематически изображена на рис. 4.2.

Ясно, что по сравнению с обычной катионообменной смолой длина диффузионного пути в специальной смоле ниже, поскольку неактивная гидрофобная сердцевина смолы ограничивает доступ анализируемых катионов в ее объем. Это приводит к ускорению массообмена катионов и, следовательно, к улучшению качества разделения. Кроме того, благодаря жесткости сердцевины частицы смолы подвергаются меньшему сжатию. Это означает, что можно работать при бóльших скоростях потока (если противодавление мало), чем в случае обычных смол. Смолы с поверхностными функциональными группами устойчивы при pH 1—4, причем трудности, вызываемые набуханием, незначительны. Селективность поверхностных катионообменных смол по отношению к ионам такая же, как и у обычных смол.

6.2.2. Компенсационная колонка

Компенсация электропроводности элюента при анализе катионов происходит точно так же, как и при определении анионов (гл. 4). Однако вместо катионообменной смолы применяют сильноосновную анионообменную смолу для обмена анионов (или противоионов) элюента и образца на OH^--ионы. Например, если в разделяющей колонке происходит разделение нитрата натрия и хлорида калия в среде азотной кислоты, то в компенсационной колонке протекают следующие реакции:

1) Элюент : $H^+NO_3^- + \text{Смола}-OH^- \rightarrow \text{Смола}-NO_3^- + H_2O$

2) Образец : $Na^+NO_3^-$, $K^+Cl^- + \text{Смола}-OH^- \rightarrow$

$\rightarrow \text{Смола}-NO_3^-$, $Cl^- + Na^+OH^-$, K^+OH^-

Таким образом, можно видеть, что взаимодействия в компенсационной колонке приводят к образованию гидроксидов металлов, обладающих высокой электропроводностью, и к элюенту, состоящему в основном из воды.

Поскольку функция компенсационной колонки при анализе катионов аналогична рассмотренной для анионов, выбор смолы можно сделать, исходя из тех же соображений. Для этой цели пригодна любая анионообменная смола высокой емкости, если она не влияет на качество разделения, уже достигнутое в разделяющей колонке. Чтобы подавить бóльшую часть побочных воздействий на анализируемые катионы при прохождении их через компенсационную колонку, обычно применяют микропористые смолы типа Dowex 1-X10. Эти смолы с умеренной степенью поперечного сшивания сводят к минимуму неполноту доннановского распределения слабоосновных компонентов, таких, как ион аммония, которые в компенсационной колонке со смолой в OH^--форме превращаются в соответствующие свободные основания. Чем больше объем пор смолы (ниже степень сшивания), тем сильнее проявляется стремление таких частиц к проникновению в твердую фазу. На времена удерживания и, следовательно, на высоты пиков слабых оснований может также влиять степень отработки компенсационной колонки, т. е. степень нейтрализации гидроксилов смолы.

Поль и Джонсон [2] сообщили, что смола с 8% сшивающего компонента предпочтительнее смолы с 12% этого компонента, поскольку зависимость высоты пиков от степени отработки компенсационной колонки сводится к минимуму, а эффективность разделения сильноионизированных частиц улучшается. Эти же авторы для повышения точности определения оснований предложили измерять площади пиков, а не их высоты и в особых случаях чаще производить калибровку прибора.

Кроме того, важно, чтобы соотношение объемов разделяющей и компенсационной колонок было минимальным: тогда степень разделения, достигнутая в первой колонке, существенно не ухудшится. Сравнение компенсационных колонок размером 50×6 и 100×6 мм показало [2], что для калия лучшую эффективность разделения обеспечивает колонка меньшей высоты.

Число проб, которые можно проанализировать до того, как потребуется регенерация, является функцией емкости и объема слоя компенсационной колонки [см. уравнение (4-3)]. Отработавшую колонку (в которой активные центры полностью заняты и уже не удаляют анионы элюента) регенерируют, пропуская через нее 0,1 М раствор гидроксида натрия.

6.2.3. Элюенты

Общие соображения, касающиеся выбора элюентов, по существу, те же, что и в анионной хроматографии. Элюенты должны эффективно вымывать анализируемые катионы из разделяющей колонки и вступать в реакции обмена в компенсационной колонке, приводящие к снижению их электропроводности. Выбор элюента зависит от сродства анализируемых катионов к смоле в разделяющей колонке. Для разделения однозарядных катионов эффективными элюентами являются разбавленные (в интервале концентраций 0,001—0,01 н.) растворы минеральных кислот (например, азотной).

Двухзарядные катионы (например, щелочноземельных и переходных металлов) значительно сильнее удерживаются на катионообменной смоле, и их уже нельзя вымывать элюентами, пригодными для разделения однозарядных ионов. Несмотря на то что увеличение кон-

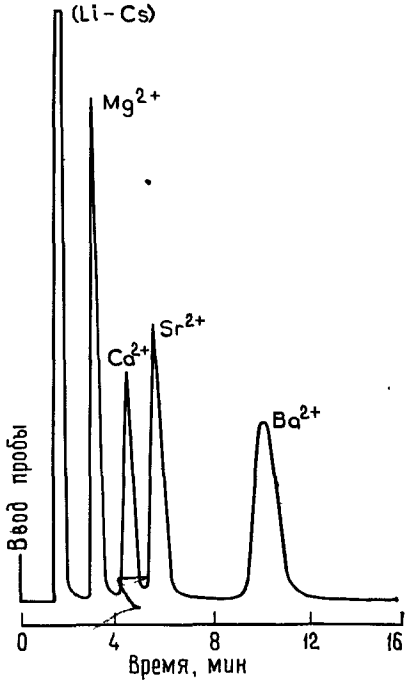


Рис. 6.3. Отделение магния (3 млн$^{-1}$), кальция (3 млн$^{-1}$), стронция (10 млн$^{-1}$) и бария (25 млн$^{-1}$) от щелочных металлов [2].

центрации минеральных кислот приводит к увеличению вытеснительной способности элюента, концентрированные элюенты обладают более высокой коррозионной активностью и вызывают преждевременное истощение компенсационной колонки. И тем не менее для разделения двухзарядных катионов целесообразнее применять элюенты с более высокой вытеснительной способностью. Уже отмечалось, что лучшие результаты дает нитрат серебра в сочетании с анионообменной компенсирующей колонкой в Cl^--форме. Установлено также, что разбавленные растворы фенилендиаммониевых солей не только более практичны, но и более эффективны. Первоначально использовали *п*-фенилендиаммониевые соли, которые впоследствии заменили *м*-фенилендиаммониевыми, поскольку последние обеспечивают лучшее качество разделения [2].

Таблица 6.1. **Стандартные условия для анализа одно- и двухзарядных катионов**

Элюент (для однозарядных катионов	0,005 М HNO_3
Элюент (для двухзарядных катионов),	0,001 М *м*-фенилендиамина/ /0,0025 М HNO_3
Предколонка	50×3 мм, с поверхностной катионообменной смолой
Разделяющая колонка	200×3 мм, с поверхиостной катионообменной смолой
Компенсационная колонка	100×9 мм, с сильноосновной смолой в OH^--форме
Вводимый объем пробы	100 мкл
Скорость потока	3,1 мл/мин

Пример определения щелочноземельных металлов и их отделения от щелочных металлов приведен на рис. 6.3., а в табл. 6.1 указаны стандартные условия для анализа одно- и двухзарядных катионов, рекомендованные фирмой Dionex.

6.3. Примеры применения

В настоящее время анализ катионов по причинам, рассмотренным в этой главе, ограничен небольшим числом частиц, указанных в табл. 6.2. Определение пере-

Таблица 6.2. **Катионы, определяемые методом двухколоночной ионной хроматографии**

Неорганнческне	Органические
Лития	Метиламина
Натрия	Диметиламина
Аммония	Триметиламина
Калия	Этиламина
Рубидия	Диэтиламина
Цезия	Триэтиламина
Магния	*н*-Бутиламина
Кальция	Тетраметиламмония
Стронция	
Бария	

ходных металлов оказывается ненадежным, поскольку большинство их выпадает в осадок в компенсационной колонке с основной смолой.

6.3.1. Анализ окружающей среды

Как и при разработке анионной хроматографии, катионы вначале определяли в образцах воздуха и воды. Мюлик и сотр. [3] продемонстрировали возможность определения ионов аммония в атмосферных аэрозолях (рис. 6.4). Они измерили концентрацию аммония на уровне 0,09 млн$^{-1}$ при относительном стандартном отклонении 2,9% и показали, что алкиламины, присутствующие в образцах, определению аммония не мешают. Их результаты превосходно согласуются с данными анализа методом ионселективных электродов.

Батлер и сотр. [4] для определения аммония, натрия и калия использовали осаждение на фильтрах и обнаружили хорошее совпадение данных, полученных общепринятыми и ионохроматографическими методами. Это подтверждает, что хроматографический подход (особенно к определению аммония) проще и универсальнее [3]. Очевидно, что применимы и другие методы, однако чувствительность их ниже и часто они более трудоемки.

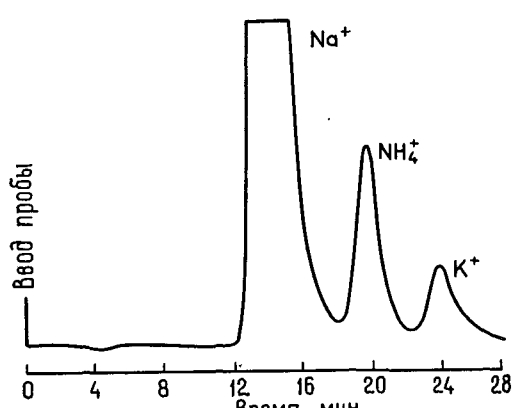


Рис. 6.4. Определение аммония в атмосферных аэрозолях [3].

Определение аммиака и алкиламинов в выхлопных газах автомобиля осуществили Цвейдингер и сотр. [5]. Они улавливали аммиак, пропуская образец перед хроматографическим анализом через разбавленную серную кислоту. При использовании в качестве элюента азотной кислоты определение аммиака осуществляется без помех, однако степень разделения алкиламинов недостаточна. Была разработана методика анализа следовых количеств натрия, аммиака и некоторых аминов в диметилформамиде, с помощью которой регистрировали пахучие загрязнения [6]. Оказалось, что для натрия сигнал детектора линеен примерно до 100 млн$^{-1}$, в то время как линейность его для аминов ограничена. Позже было выяснено [7], что колонка со смолой в Cl^--форме, помещенная после компенсационной колонки, значительно увеличивает линейность сигнала. Эта колонка превращает обычно регистрируемый гидроксид аммония в более легко диссоциирующий хлорид аммония.

Следовые количества аммиака и аминов в атмосферном воздухе определяли также Кифуне и Оикава [8]. Еще одно применение ионной хроматографии относится к анализу выхлопных газов дизельного двигателя. Баркли и сотр. [9] сообщили об одновременном определении анионов и катионов. С целью сокращения персонала, занятого проведением анализа на содержание аммиака и сульфата, Клингенпил и Сайзингер [10] предложили присоединить к ионному хроматографу компьютер. Они сообщили о проведении в течение нескольких месяцев бесперебойного анализа образцов отработавших газов дизельного двигателя.

Ионную хроматографию применяли также для определения катионов и анионов в образцах отложений при исследовании загрязнения атмосферы тепловыми электростанциями [11]. Для анализа катионов необходима незначительная предварительная подготовка образцов. Натрий, аммоний и калий успешно анализировали в концентрациях 0,02—0,2 млн$^{-1}$. Определение следовых (на уровне 1 млрд$^{-1}$) количеств калия и натрия в воде с погрешностью менее 10% осуществили Надалин и Фулмер [12]. Такую точность анализа образцов воды, питающей котлы, обеспечили с помощью концентрирующей колонки.

6.3.2. Применение в промышленности

Часто возникает необходимость определить содержание магния и кальция в системах очистки промышленных дымовых газов. Эффективность очистки зависит от концентрации магния. Кроме того, в системах двойной щелочной очистки увеличение содержания кальция приводит к образованию в скруббере отложений в виде $CaSO_4$. Было показано, что в этих системах однозарядные катионы (магний и кальций) можно определять при элюировании азотной кислотой и хлоридом фенилендиаммония [13]. Другие применения метода включают анализ кальция в молоке [14] и определение натрия, аммония и калия в фруктовых соках [1].

Поснер [15] продемонстрировал пригодность катионной хроматографии для анализа разнообразных образцов, включающих клеи, зерновые культуры, соки, питьевую соду и другие пищевые компоненты, витамины и продукты коррозии. Он анализировал содержание натрия, калия, магния и кальция. Изучение продуктов коррозии, отлагающихся на деталях электронных схем и оборудования, провел Псота [16]. Наконец, в стоках заводов, производящих минеральные удобрения, определяли натрий, аммоний и калий путем элюирования 0,005 М азотной кислотой, а кальций и магний — 0,001 М хлоридом фенилендиаммония. На второй стадии анализа нужно было менять чувствительность измерительного прибора с 1 на 100 мкОм$^{-1}$·см$^{-1}$, чтобы обеспечить одновременное определение магния и кальция, соотношение которых в образце составляло 1 : 170 [17].

6.3.3. Применение в клинических исследованиях

Первое такое применение [1] включало определение натрия и калия в сыворотке крови собаки, а также натрия, аммония и калия в моче человека. Эта работа показала, что, меняя чувствительность детектора, можно одновременно измерять количества натрия и калия на уровне 4050 и 165 млн$^{-1}$ соответственно.

6.4. Новые разработки в катионной хроматографии

Пока были затрачены лишь незначительные усилия, чтобы приспособить рассматриваемый метод к автоматическому определению ионов двухвалентных металлов (за исключением щелочноземельных металлов). Это, по-видимому, связано с существованием других мощных инструментальных методов анализа, таких, как атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгеноструктурный и спектрографический методы, с помощью которых многие годы проводят эффективный анализ металлов в широком интервале концентраций. Тем не менее попытки совершенствовать определение щелочноземельных и включить в число анализируемых двухвалентные переходные металлы путем видоизменения системы элюент — компенсационная колонка предпринимались. Например, Нордмейер и сотр. [18] использовали элюенты, содержавшие соли бария и свинца. Электропроводность таких элюентов снижали осаждением $BaSO_4$ или $PbSO_4$ в компенсационной колонке со смолой в сульфатной форме. Кроме того, между компенсационной колонкой и детектором помещали катионообменную колонку со смолой в H^+-форме. Благодаря этой колонке чувствительность метода увеличивалась в 5 раз и одновременно в результате уменьшения влияния pH повышалась стабильность нулевой линии. Эти усовершенствования позволили одновременно разделить магний, кальций и стронций и определить их содержание. Стало возможным раздельное определение магния(II), железа(II), кобальта(II), никеля (II), меди (II), цинка (II) или кадмия (II). Однако степень их разделения оказалась недостаточной, чтобы анализировать смеси металлов. Аналогичный прием использовали и при создании иодатной компенсационной системы для элюентов, включающих свинец [19]. Система позволила определять барий и увеличить чувствительность анализа меди. И в этом случае между компенсационной колонкой и детектором помещали специальную колонку. Но ее заполняли смолой в OH^--форме, благодаря чему чувствительность анализа возрастала. Одновременно в ней осаждались переходные металлы, которые иначе помешали бы определению кальция.

Необходимость в специальных компенсационных колонках, позволяющих использовать кондуктометрическое детектирование, затрудняет определение ионов тяжелых металлов. Когда возникает необходимость в дополнительных компенсационных колонках, то такая система становится слишком громоздкой, а сопутствующие химические превращения — очень сложными. Очевидно, что компенсационную колонку можно будет исключить, если сфера катионообменных методов достаточно возрастет. Этого можно добиться путем применения других типов детекторов, рассмотренных в гл. 3 и 8, или колонок и элюентов, аналогичных описанным в настоящей главе, но обеспечивающих измерение пиков по снижению электропроводности. Одноколоночная катионная хроматография в сочетании с кондуктометрическим детектированием рассматривается в гл. 7.

Литература

1. *Small H., Stevens T., Bauman W. C.* Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.
2. *Pohl C. A., Johnson E. L.* J. Chromatogr. Sci., 1980, **18**, 442.
3. *Mulik J. D., Estes E., Sawicki E.* In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Chapter 4, E. Sawicki, J. D. Mulik, E. Wittgenstein (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978.
4. *Butler F. E., Jungers R. H., Porter L. F., Riley A. E., Toth F. J.* In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Chapter 6, E. Sawicki, J. D. Milik, E. Wittgenstein (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978.
5. *Zweidinger R. B., Tejada S. B., Sigsby J. E., Bradow R. L.* In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Chapter 11, E. Sawicki, J. D. Milik, E. Wittgenstein (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978.
6. Dionex Corporation Application Note No. 6, Sunnyvale, CA, 1978.
7. *Bouyoucos S.* Anal. Chem., 1977, **49**, 401.
8. *Kifune I., Oikawa K.* Niigata Rikagaku 1979, **5**, 9.
9. *Barkley N. P., Contner G. L., Molanchuk M.* In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, J. D. Mulik, E. Sawicki (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1979, Vol. 2.
10. *Clingenpeel J. M., Seizinger D. E.* Computerized Analysis of Sulfates and Ammonia in Diesel Samples Using Ion Chromatography, 22nd Rocky Mountain Corference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, 1980.
11. *Rothert J. E.* Use of Ion Chromatography for Trace Analysis of MAP 3S Precipitation Samples, Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg, TN, 1978.

12. *Nadalin R. J., Fulmer M. A.* Sodium, Potassium, Chloride and Sulfate Analysis at ppb Levels in Water, Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg, TN, 1978.
13. Dionex Corporation Application Note No. 12, Sunnyvale, CA, 1978.
14. Dionex Corporation Application Note No. 9, Sunnyvale, CA, 1978.
15. *Posner R.* Cation Analysis by Ion Chromatography, from Cements to Vitamins, 22nd Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, 1980.
16. *Psota L. A.* Ion Chromatography as a Problem Solving Tool for Electronic Components and Equipment, 22nd Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, 1980.
17. Dionex Corporation Application Note No. 11, Sunnyvale, CA, 1978.
18. *Nordmeyer F. R., Hansen L. D., Eatough D. T., Rollins D. K., Lamb J. D.* Anal. Chem., 1980, **52**, 852.
19. *Lamb J. D., Hansen L. D., Patch G. G., Nordmeyer F. R.* Anal. Chem., 1981, **53**, 748.

Глава 7

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ КАТИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: II. ОДНОКОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ

На ионообменной колонке со смолой малой емкости можно разделить катионы металлов и аминов и регистрировать их детектором электропроводности, присоединенным непосредственно к колонке. Элюент представляет собой разбавленный раствор азотной кислоты или соли этилендиаммония, причем пики определяемых катионов всегда записываются как отрицательные (снижение электропроводности). Разделение катионов редкоземельных и некоторых других металлов осуществляют в элюенте, содержащем тартрат-анион или α-оксиизобутират-анион.

Краткое содержание

Для хроматографического разделения катионов разработан метод, аналогичный методу одноколоночного разделения анионов, описанному в гл. 5. Разделяющая колонка содержит катионообменную смолу малой емкости, приготовленную путем ограниченного сульфирования частиц полимерной смолы. Элюент представляет собой разбавленный раствор минеральной кислоты (например, азотной) или этилендиаммониевой соли. Фоновая проводимость такого элюента довольно низка, и поэтому детектор электропроводности можно устанавливать непосредственно после разделяющей колонки, т. е. вторая (компенсационная) колонка не нужна.

При прохождении пика электропроводность падает, и поэтому пик является отрицательным. Количество анализируемых ионов данного типа пропорционально высоте пика, характеризующего уменьшение электропровод-

ности. Концентрацию анализируемых ионов находят по линейному калибровочному графику. Чувствительность этого метода высока· многие катионы можно определять в концентрациях ниже 1 млн$^{-1}$.

Для разделения катионов щелочных металлов и аммония предпочтительнее разбавленная азотная кислота. Разбавленный раствор нитрата этилендиаммония рекомендуется для разделения катионов магния(II) и других щелочноземельных металлов. Некоторые катионы двухвалентных и редкоземельных металлов удовлетворительно разделяются в среде элюента, содержащего катион этилендиаммония и тартрат-анион либо α-оксиизобутират-анион. Приводится несколько примеров успешного разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония в реальных образцах.

7.1. Введение

Ионохроматографические методы, описанные в предыдущей главе, пригодны для разделения ионов щелочных металлов, магния (II) и других щелочноземельных металлов, а также катионов различных протонированных аминов. При этом компенсационную колонку заполняют анионообменной смолой в OH^--форме большой емкости. Эта вторая колонка предназначается для нейтрализации кислого элюента, т. е. для снижения фоновой проводимости. С использованием такой компенсационной колонки можно анализировать только такие образцы, которые содержат катионы металлов, не осаждающиеся при взаимодействии с гидроксил-ионом в анионообменной колонке.

Успех одноколоночных вариантов анионообменной хроматографии с применением детектирования электропроводности (гл. 5) подсказал осуществимость аналогичной системы для разделения неорганических катионов и аминов, т. е. некоторые варианты разделения можно было бы осуществить на колонке с катионообменной смолой малой емкости в среде сильно разбавленного элюента, а разделенные катионы регистрировать детектором электропроводности, помещаемым сразу после разделяющей колонки.

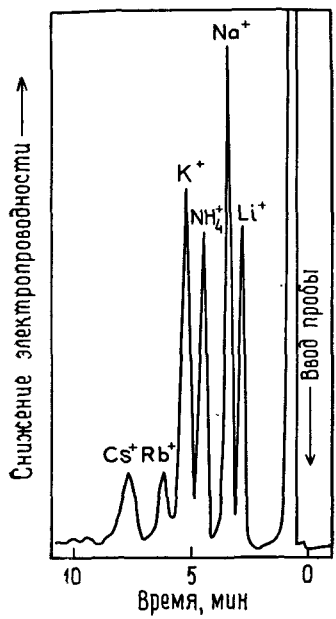


Рис. 7.1. Разделение лития (0,087 млн$^{-1}$), натрия (0,26 млн$^{-1}$), аммония (0,22 млн$^{-1}$), калия (0,31 млн$^{-1}$), рубидия (0,47 млн$^{-1}$) и цезия (0,86 млн$^{-1}$) [1].

Смола BN-X4, смешанная с нейтральной смолой в соотношении 3 : 2 (емкость 0,017 мэкв.·г$^{-1}$); элюент — 1,25×$\times 10^{-3}$ М азотная кислота; колонка 300×2 мм (внутренний диаметр); скорость потока 1,0 мл/мин.

Эти рассуждения оказались верными, и в результате была создана одноколоночная система [1]. Разделение проводят на полистирольной сульфированной смоле или на силикагеле с сульфатными органическими группами, привитыми к его поверхности. Наилучшими элюентами сейчас считаются разбавленный раствор сильной кислоты (например, азотной) и разбавленный водный раствор соли этилендиаммония. Хорошего качества разделения добивались также в среде элюента, содержащего катион этилендиаммония в сочетании с комплексообразующим анионом (например, тартрат-ионом). Особенность катионной хроматографии с любым таким элюентом состоит в том, что разделенные катионы регистрируются в виде отрицательных пиков. Это происходит потому, что эквивалентная электропроводность любого определяемого катиона ниже, чем электропроводность элюирующего катиона.

На рис. 7.1 приведен пример полного разделения ионов пяти щелочных металлов и аммония в течение

примерно 8 мин Хроматограмма расположена так, как если бы отрицательные пики воспроизводились обычным образом. Чувствительность этого анализа также вполне достаточна: концентрация катионов в образце изменяется от 0,087 млн$^{-1}$ для лития(I) до 0,86 млн$^{-1}$ для цезия(I).

7.2. Принципы разделения

7.2.1. Смолы

Благодаря успешному применению в анионной хроматографии смол, приготовленных на основе макросетчатого полимера XAD-1 фирмы Rohm and Haas, была предпринята попытка применить сульфированный вариант этого сорбента для разделения катионов. Однако элюенты на основе гидрохлоридов бензилтриэтиламина, пиридина и хинолина и азотной кислоты не дали удовлетворительного разделения смесей ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Были проведены испытания с использованием различных элюентов и колонки, заполненной частицами смолы Vydac SC диаметром 30—44 мкм и емкостью обмена 0,1 мэкв.·г$^{-1}$. На 300-мм колонке в элюенте 0,0015 М азотной кислоты достигнуто хорошее разделение ионов щелочных металлов. Однако степень разделения натрия и лития недостаточна, а аммоний отделить от ионов натрия и калия не удалось.

Дальнейшая экспериментальная проверка показала, что хорошее качество разделения можно получить на колонках с частицами слабосульфированной смолы. В результате сульфирования в мягких условиях сферических частиц полистирола с 4% дивинилбензола размером 20 мкм получили смолу с наилучшими характеристиками. Разделение, показанное на рис 7.1, осуществлено на колонке, заполненной смолой именно такого типа.

Катионообменная смола, использованная в приведенном примере, приготовлена на основе сополимера стирола и дивинилбензола BN-X4 фирмы Benson [2] с диаметром частиц 20 мкм. Смолой, выбранной в качестве исходной, обычно пользуются в гельпроникающей хроматографии. Сульфирование смолы осуществили по методике Смолла [3], добавляя 5 мл концентрированной

серной кислоты к 2 г смолы и перемешивая смесь 15 мин при 100°С. Реакцию прекращали, добавляя воду, затем смолу отмывали водой и пропанолом-2. После высушивания в течение ночи при 60°С определяли емкость смолы, переводя известное ее количество в Li(I)-форму. После промывки литий(I) вытесняли избытком калиевой соли. Вытесненное количество лития(I) определяли с помощью катионной хроматографии и рассчитывали емкость смолы. Были приготовлены две партии смолы — емкостью 0,017 и 0,021 мэкв.·г$^{-1}$.

На степень сульфирования и свойства полученной смолы влияют количество воды в серной кислоте, взятой для модифицирования, степень сшивания и другие физические характеристики исходной смолы, а также, возможно, еще и некоторые другие факторы. Сейчас слабосульфированные смолы, пригодные для одноколоночной хроматографии, выпускаются промышленностью [2,4].

В соответствии с изменением емкости смолы будет несколько меняться концентрация элюента, нужная для конкретного хроматографического разделения. Для смолы с большей емкостью требуется более концентрированный элюент. Успешно применялась смола с емкостью обмена около 0,06 мэкв.·г$^{-1}$, однако из-за довольно высокой фоновой электропроводности элюентов эта величина для некоторых типов разделения, по-видимому, близка к верхнему практическому пределу. Последние усовершенствования детектора электропроводности позволили увеличить допустимую фоновую проводимость [4]. Эффективную емкость смолы можно уменьшить по крайней мере в 1,5 раза, если смешать ее со смолой, не имеющей функциональных групп. Тогда требуется меньшая концентрация элюента и, следовательно, достигается снижение фоновой проводимости.

7.2.2. Элюенты

При разделении ионов щелочных металлов и аммония эффективны элюенты, содержащие ион водорода, например разбавленные растворы азотной или хлорной кислоты. Кислые элюенты не должны содержать ионов двухвалентных металлов, которые могут накапливаться

на смоле и «отравлять» колонку. Но такие элюенты неэффективны при разделении смесей катионов двухвалентных металлов, таких, как магний и щелочноземельные металлы. Для разделения щелочноземельных металлов рекомендуются элюенты, содержащие соли *м*-фенилендиамина [5]. Авторы добились очень хорошего разделения с *м*-фенилендиамином в качестве элюента, но столкнулись с некоторыми трудностями, связанными с продуктами окисления элюента, которые сорбируются в начальном слое колонки и с большим трудом удаляются из нее. Элюенты на основе соли этилендиамина обеспечили даже лучшее качество разделения и не изменяли окраски содержимого колонки. Эти примеры разделения подробно обсуждаются ниже. Элюенты с этилендиаммониевыми солями даже при разбавлении плохо разделяют ионы щелочных металлов. Таким образом, растворы нитрата этилендиаммония пригодны для разделения смесей ионов двухвалентных металлов, а разбавленный раствор азотной кислоты — ионов одновалентных металлов.

В элюент, содержащий этилендиаммониевый катион, можно ввести комплексообразующий анион, например тартрат и оксиизобутират. Рекомендации по применению таких элюентов даются в разд. 7.6.

7.2.3. Объяснение хроматографических пиков

Разделенные ионы щелочных металлов (рис. 7.1 и другие представленные ниже рисунки) регистрируются в виде отрицательных пиков, отвечающих снижению электропроводности. Причина образования отрицательных пиков заключается в том, что эквивалентная электропроводность ионов любого щелочного металла ниже, чем водородных ионов элюента. В табл. 3.1 указаны предельные значения эквивалентной электропроводности ($Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв.^{-1}$), равные 350 ($H^+$), 29 ($Li^+$), 50 ($Na^+$) и 74 ($K^+$). Эквивалентная электропроводность ионов любого из исследованных двухвалентных металлов ниже, чем этилендиаммониевого катиона, входящего в состав элюента.

В катионной хроматографии, если анализируемый раствор содержит несколько катионов (S^+, S'^+, S''^+

и т. д.) и общий анион (S^-), то катионы удерживаются ионообменником, а эквивалентное количество элюирующего катиона E^+ переходит в раствор. Катион E^+ и анион S^-, появляющиеся при введении образца, проходят через колонку и детектор в виде «пробки» (хроматографической зоны). Как правило, если общая концентрация ионов в объеме этой пробки выше, чем в элюенте, формируется положительный «псевдопик» («ложный» пик); если же она ниже, чем в элюенте, «ложный» пик отрицателен.

После того как пробка пройдет детектор, нулевая линия быстро возвращается в положение, соответствующее чистому элюенту. Однако растворенные катионы постепенно перемещаются по колонке, движимые влиянием концентрации элюирующего катиона на ионообменное равновесие. Суммарная концентрация катионов в растворе устанавливается под воздействием концентрации элюирующего катиона, поскольку анализируемый катион может перейти в жидкую фазу только в результате поглощения твердой фазой эквивалентного количества элюирующего катиона. Анализируемые катионы обладают более низкой эквивалентной электропроводностью, чем элюирующий катион, поэтому при прохождении через детектор зоны определяемого катиона, в которой часть элюирующих катионов замещена катионами с меньшей электропроводностью, проводимость раствора окажется ниже. Изменение электропроводности ΔG описывается уравнением

$$\Delta G \propto (\lambda_{S+} - \lambda_{E+}) C_s \qquad (7\text{-}1)$$

где C_s — концентрация анализируемого иона, а λ_{S+} и λ_{E+} — эквивалентные электропроводности соответственно элюируемого и элюирующего катионов. (Аналогичное уравнение для хроматографирования анионов [уравнение (5-17)] приведено в гл. 5.)

7.3. Разделение ионов щелочных металлов

Хроматограмма на рис. 7.1 показывает, что ионы щелочных металлов можно быстро и эффективно разделить с помощью одноколоночной хроматографии в кислом элюенте. Такое разделение осуществили на 300-мм

колонке, заполненной смесью катионообменной смолы (емкостью 0,017 мэкв.·г$^{-1}$) и смолы, не имеющей функциональных групп, в соотношении 3:2. Такого же качества разделения можно достичь и с одной катионообменной смолой той же или даже несколько большей емкости, если повысить концентрацию элюента. Естественно, это приведет к повышению фоновой электропроводности и снижению чувствительности определений. Однако благодаря значительной разнице в эквивалентной электропроводности ионов водорода и щелочных металлов (разд. 7.2) чувствительность к последним все же будет вполне достаточной.

В ряде реальных образцов успешно были определены натрий, аммоний и калий. Так, химически чистый хлорид магния растворяли в дистиллированной воде, раствор вводили в колонку с ионообменником Vydac SC и элюировали 0,0015 М азотной кислотой. На хроматограмме, изображенной на рис. 7.2, имеются пики натрия и калия, содержание которых равно 0,003 и 0,002% соответственно. Пик магния не регистрируется, поскольку он сильно удерживается в колонке. Прежде чем такая методика станет осуществимой на практике, нужно найти способ регенерации колонки, поскольку магний постепенно будет сокращать ту ее часть, на которой происходит разделение калия и натрия.

Содержание ионов щелочных металлов в образцах водопроводной воды анализировали на колонке, заполненной смесью в соотношении 3:2 несульфированной смолы и катионообменника емкостью около 0,02 мэкв.·г$^{-1}$ на основе стирол-дивинилбензольного сополимера. Пробы элюировали 0,00125 М азотной кислотой. Пики на хроматограмме, представленной на рис. 7.3, по линейным графикам стандартных добавок соответствуют содержанию в исходном образце воды 14,3 млн$^{-1}$ натрия, 0,45 млн$^{-1}$ аммония и 1,55 млн$^{-1}$ калия. Если продолжить элюирование азотной кислотой, то появятся размытые пики магния и кальция. Установлено, что вводом порции 100 мкл 0,2 М азотной кислоты по окончании элюирования ионов щелочных металлов магний и кальций можно легко удалить из колонки. Нулевая линия после такого ввода очень быстро возвращается к норме, и колонка готова к анализу следу-

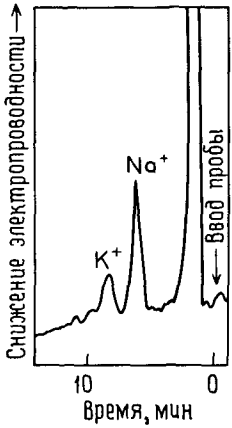


Рис. 7.2. Разделение примесей натрия и калия в химически чистом хлориде магния [1].

Катионообменная смола Vydac SC; элюент — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ М азотная кислота; скорость потока 0,72 мл/мин; колонка 340×2 мм (внутренний диаметр).

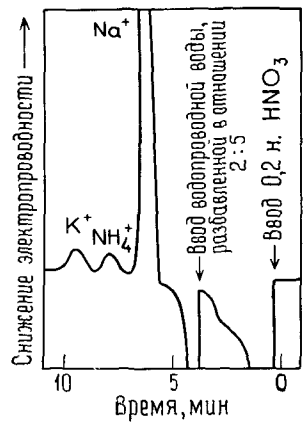


Рис. 7.3. Разделение натрия, аммония и калия в разбавленной водопроводной воде [1].

Смола BN-X4 смешанная с нейтральной смолой в соотношении 3 : 2 (емкость 0,017 мэкв.·г$^{-1}$), элюент — $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ М азотная кислота; скорость потока 1,0 мл/мин; колонка 340×2 мм (внутренний диаметр).

ющего образца воды. Даже в случае дополнительного ввода азотной кислоты для подготовки колонки анализ на содержание натрия, аммония и калия в воде занимает всего 10 мин.

С помощью катионной хроматографии определяли концентрации ионов некоторых металлов в пищевых продуктах и напитках. Ионы металлов влияют на вкусовые качества и структуру некоторых продуктов питания, при производстве которых часто необходимо регулировать содержание определенных неорганических ионов. Для катионохроматографического анализа образца нужно всего лишь разбавить его дистиллированной водой и отфильтровать, чтобы удалить твердые частицы, превышающие 0,2 мкм. Если установить 5-см предколонку, заполненную той же смолой, что и разделяющая колонка, время нормальной работы последней также можно продлить. Предколонка предотвратит засорение разделяющей колонки частицами образца или «отрав-

Таблица 7.1. **Концентрации натрия, аммония, калия, магния и кальция в некоторых органических продуктах**

Образец	Концентрация, млн$^{-1}$				
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Красное вино	51	6,5	480	130	78
Белое вино	25	6,0	340	54	63
Ром	3	2,0	2,5	1,4	2,5
Ликер	18	4,8	24,0	3,7	7,3
Кленовый сок	400	5,0	15	38	27
Лимонный сок	76	33	510	72	96
Молоко 2%-ное	330	16	640	100	1110
Молоко с шоколадом	400	12	720	110	850
Цельное молоко	410	13	750	95	1040
Ферментированное бродильное сусло[a]	1010	18	1600	380	14

[a] Примеры определения анионов см. в разд. 5.7.

ление» ее в результате необратимой сорбции ионов некоторых металлов либо органических продуктов.

В табл. 7.1 приведены результаты хроматографического анализа содержания натрия, аммония, калия, магния и кальция в некоторых продуктах питания и напитках, а на рис. 7.4 — хроматограмма стандартного раствора натрия, аммония и калия и разбавленного образца белого вина. На хроматограмме виден быстро элюирующийся пик неизвестного продукта, но он не мешает определению ионов натрия, аммония и калия. Разделение тех же ионов в разбавленном образце 2%-ного молока представлено на рис. 7.5. Поскольку в молоке содержатся также магний и кальций, которые с трудом элюируются разбавленной азотной кислотой, для очистки колонки периодически необходимо вводить 100 мкл 2 М азотной кислоты.

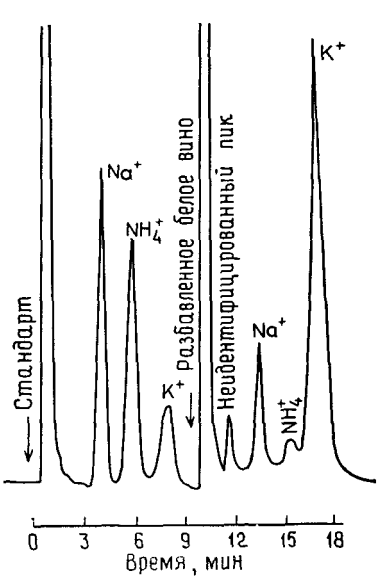


Рис. 7.4. Разделение натрия, аммония и калия в стандартном растворе и в разбавленном белом вине.

Элюент — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3; скорость потока 1,0 мл/мин; смола Benson A104 (15 мин, 0,015 мэкв.·г$^{-1}$); колонка 350×2 мм; шкала чувствительности: детектора 10 мВ, самописца 4 мВ.

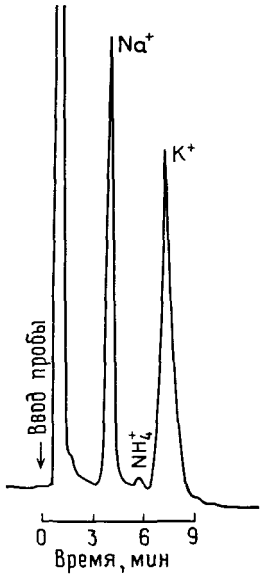


Рис. 7.5. Разделение натрия, аммония и калия в разбавленном 2%-ном молоке.

Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.4.

7.4. Разделение магния и щелочноземельных металлов

Для разделения катионов магния, кальция, стронция и бария вполне пригодны элюенты, содержащие этилендиаммониевую соль. Типичный пример разделения ионов показан на рис. 7.6. Условия эксперимента подобраны так, чтобы обеспечить четкое разделение кальция и стронция; при несколько большей концентрации элюента пик бария будет появляться раньше и станет более острым. Следует напомнить, что пики на хроматограмме отражают снижение электропроводности по мере увеличения концентрации ионов.

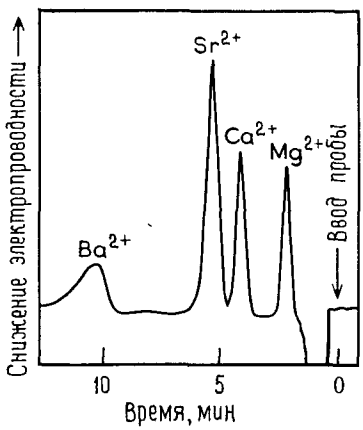


Рис. 7.6. Разделение магния (4,1 млн$^{-1}$), кальция (17,1 млн$^{-1}$), стронция (50,8 млн$^{-1}$) и бария (40,9 млн$^{-1}$) [1].

Смола BN-X4 (0,017 мэкв.·г$^{-1}$); элюент — $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М нитрат этилендиаммония (pH 6,1); скорость потока 1,0 мл/мин; колонка 340×2 мм (внутренний диаметр).

Проведено изучение влияния величины pH на разделение кальция и магния. При значениях pH в интервале 3,6—5,7 появляется дополнительный пик. При pH ниже 4,0 дополнительный пик элюируется перед пиком магния. По мере увеличения pH элюента время удерживания этого пика увеличивалось; при pH в интервале 4,0—5,7 он может мешать разделению магния и кальция, выше pH 5,7 пик появляется после пика кальция либо полностью исчезает. Величина pH образца определяет направление записи дополнительного пика. Если pH образца превышает pH элюента, то этот пик характеризуется снижением проводимости. Если pH образца ниже pH элюента, то пик характеризуется возрастанием проводимости.

Причина возникновения дополнительного пика неясна; в частности, он может быть обусловлен сорбцией и десорбцией этилендиаммониевого элюента ионообменником в результате введения пробы и перемещения ее по колонке в виде «пробки». Поэтому дополнительный пик может относиться к элюенту. На рис. 7.6 видно, что этот пик регистрируется при pH элюента, равном 6,1.

Попытки разделить аммоний и катионы щелочных металлов в этилендиаммониевых элюентах (даже сильно разбавленных) оказались тщетными. Поэтому для разделения лития (I), натрия (I), калия (I) и т. д. следует пользоваться кислым элюентом, например азотной

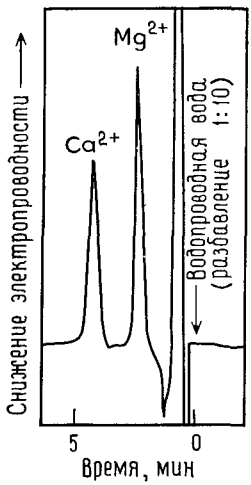


Рис 7.7. Разделение магния и кальция в разбавленной водопроводной воде [1].

Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.6

кислотой, а для разделения катионов двухвалентных металлов — элюентом, включающим ион этилендиаммония. Для хроматографирования смесей катионов пригодны смолы Vydac SC и сульфированный стирол-дивинилбензольный сополимер, причем последний обычно более эффективен и часто применялся для разделения.

Содержание магния и кальция в водопроводной воде можно проанализировать легко и быстро. На рис. 7.7 приведена хроматограмма разбавленной водопроводной воды. Анализ методом стандартных добавок позволил установить, что в неразбавленном образце воды концентрации магния и кальция равны 14,4 и 45,0 млн$^{-1}$ соответственно.

В пищевых продуктах и напитках, помимо натрия и калия, определяли содержание кальция и магния (табл. 7.1). Разделение кальция и магния проводили после разбавления образцов дистиллированной водой. Элюент (нитрат этилендиаммония) использовали, по существу, в тех же условиях, что и в остальных случаях анализа этих катионов.

7.5. Разделение катионов аминов

Методом одноколоночной ионной хроматографии можно определять и амины. Для этой цели подходит кислый элюент, например азотная кислота. Большинство

аминов образует одновалентные катионы, обладающие сродством к катионообменной смоле, не слишком отличающимся от сродства иона водорода. При внесении в поток кислого элюента амины в основном переходят в такие катионы, которые удается разделять. Катионы аминов имеют существенно меньшую эквивалентную электропроводность, чем ион водорода, и поэтому их можно детектировать с высокой чувствительностью.

Примеры разделения катионов аминов показаны на рис. 7.8 и 7.9. Видно, что разделение происходит быст-

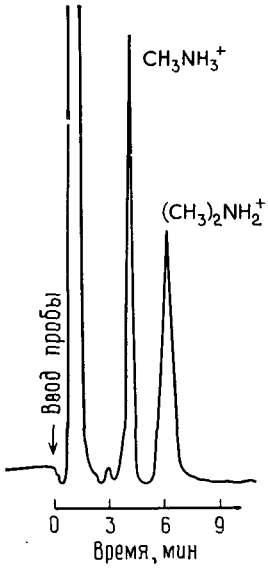


Рис. 7.8. Разделение метиламина (3 млн$^{-1}$) и диметиламина (1 млн$^{-1}$).

Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.4.

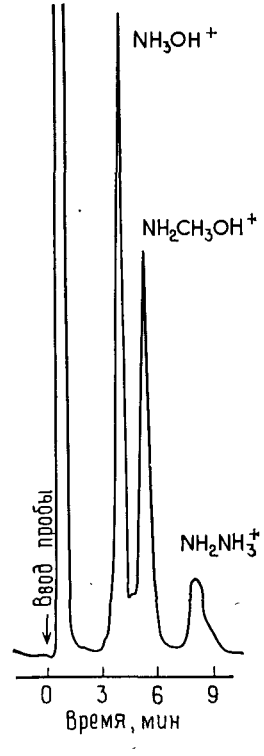


Рис. 7.9. Разделение гидроксиламина (4,9 млн$^{-1}$), *N*-метилгидроксиламина (5,6 млн$^{-1}$) и гидразина (3,0 млн$^{-1}$).

Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.4.

ро, и при необходимости легко обнаружить амины в сверхмалых концентрациях.

В табл. 7.2 приведены исправленные времена удерживания ряда катионов аминов. Для сравнения там же приведены времена удерживания катионов щелочных металлов. Амины дают резкие пики, за исключением катионов, содержащих большое число атомов углерода в молекуле.

Возможности катионной хроматографии применительно к разделению аминов неограниченны, и поэтому в этой области следует проводить более широкие исследования.

Таблица 7.2. **Исправленные времена удерживания катионов аминов и щелочных металлов на катионообменной смоле Benson A104 (0,015 мэкв·г$^{-1}$) в 0,001 М азотной кислоте**

Катион	Исправленное время удерживания, мин
Аммония	4,25
Метиламина	3,11
Диметиламина	4,64
Диэтиламина	7,36[a]
Триэтиламина	9,02[a]
Этаноламина	2,91
н-Бутиламина	17,95[a]
Гидроксиламина	3,66
N-Метилгидроксиламина	4,92
Гидразина	5,97
Циклогексиламина	27,20
Пиридина	11,25[a]
Лития	1,77
Натрия	2,68
Калия	5,87
Рубидия	6,93
Цезия	8,74

[a] Пик с размытой задней границей.

7.6. Разделение на основе различий в образовании комплексов

Рассмотренные до сих пор разделения катионов осуществляются благодаря различиям в сродстве разных ионов к катионообменнику. Число катионов металлов, разделяемых с помощью традиционной ионообменной хроматографии, довольно ограниченно. Дополнительные возможности метода связаны с применением элюентов, обладающих избирательной комплексообразующей способностью. Первые шаги в этом направлении уже сделаны [6]. В этом разделе приводятся примеры разделения катионов различных металлов в среде элюента, содержащего катион этилендиаммония и тартрат-анион или α-оксиизобутират-анион.

7.6.1. Сущность процесса

Комплексообразующий лиганд L^{2-} должен смещать ионообменное равновесие, частично образуя комплекс с меньшим зарядом либо незаряженный комплекс с металлом. Это приводит к ускорению элюирования иона металла.

$$\text{Смола} - M^{2+} + \text{ЭДАН}_2^{2+} \rightleftarrows \text{Смола} - \text{ЭДАН}_2^{2+} + M^{2+} \overset{L^{2-}}{\rightleftarrows} ML$$

Соответствующий лиганд, а также концентрацию и pH элюента следует выбирать таким образом, чтобы связь ионов металлов в комплексе была достаточно слабой. Если же эта связь слишком сильная, то скорость перемещения ионов будет слишком высока и разделения не произойдет.

Для эффективного элюирования ионов двухвалентных металлов нужен такой катион, как этилендиаммоний. Поэтому катионы двухвалентных металлов превосходно элюируются в среде $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М тартрата этилендиаммония, но не в среде элюента, приготовленного из виннокислого натрия или аммония.

7.6.2. Элюенты, содержащие анион винной кислоты (тартрат)

Было показано, что для эффективного разделения некоторых катионов двухвалентных металлов нужен элюент, содержащий $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М тартрата этилендиам-

Таблица 7.3. **Исправленные времена удержнвания (мин) ионов при элюировании $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М раствором тартрата этилендиаммония в зависимостн от значения pH [6]**

Ион металла	pH					
	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
Mg(II)	1,6	2,8	2,7	2,7	2,6	3,0
Zn(II)	3,3	2,8	2,3	1,8	1,6	3,0
Co(II)	3,7	3,3	2,9	2,7	2,5	3,2
Mn(II)	4,2	3,8	3,8	3,6	2,5	5,2
Cd(II)	5,2	4,7	4,7	4,0	4,2	6,2
Ca(II)	7,5	7,3	6,5	5,9	5,8	5,5
Sr(II)	11,8	11,8	10,8	10,1	9,8	10,7

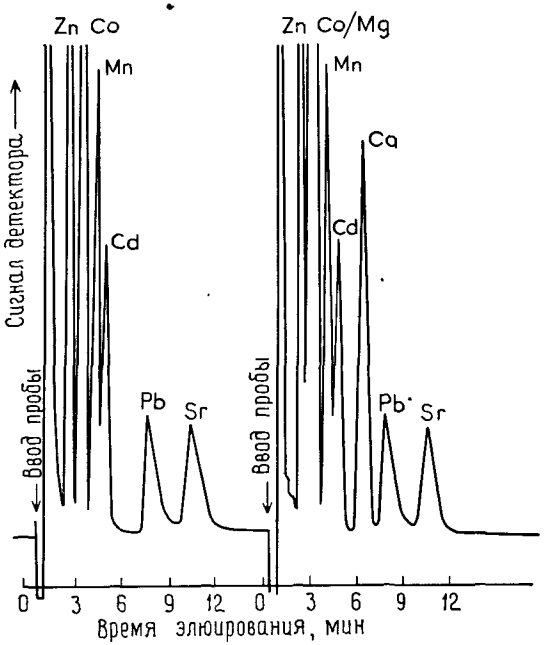


Рис. 7.10. Разделение ионов двухвалентных металлов.

Колонка 350×2 мм (внутренний диаметр); смола с емкостью 0,059 мэкв.·г$^{-1}$ и размером частнц 20 мкм; элюент — $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М раствор тартрата этилендиаммония (pH 4,5); концентрация каждого иона 20 млн$^{-1}$.

мония. Вычисления констант ионизации показывают, что этилендиамин при pH 5,0 и ниже полностью протонирован ($ЭДАН_2^{2+}$). Были измерены исправленные времена удерживания нескольких ионов металлов в зависимости от pH элюента (табл. 7.3). Почти во всех случаях времена удерживания при pH в интервале 5—6 возрастали. Более того, в этом интервале появляются несколько небольших посторонних пиков. Как правило, наилучшие результаты достигались при pH 4,5, и поэтому для работы был выбран соответствующий буфер.

Резкое изменение времени удерживания по мере увеличения pH обнаружено для свинца(II). Так, при pH 3,5 исправленные времена удерживания составляют для стронция(II) 11,8 мин, а для свинца(II) 18,3 мин. При pH 4,0 эти времена равны соответственно 10,8 и 10,0 мин, а при pH 4,5 — соответственно 10,0 и 7,1 мин, что обеспечивает хорошее разделение свинца и стронция (рис. 7.10).

Затем величину pH поддерживали равной 4,5, концентрацию этилендиаммония — равной $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М, а

Таблица 7.4. **Исправленные времена удерживания (мин) ионов при элюировании раствором, содержащим $2 \cdot 10^{-3}$ М этилендиаммония и различные концентрации тартрат-аниона (pH 4,5) [6]**

Ион металла[a]	Концентрация тартрата, 10^{-3} М			
	0,0	1,0	2,0	4,0
Mg(II)	2,7	2,5	2,7	2,5
Zn(II)	3,2	2,1	1,8	1,3
Co(II)	3,7	3,0	2,7	2,1
Ni(II)	3,75	2,5	2,1	1,6
Mn(II)	3,75	3,5	3,6	3,3
Cd(II)	5,2	4,3	4,0	3,4
Ca(II)	7,2	5,9	5,9	4,7
Sr(II)	11,2	9,9	10,0	8,3
Pb(II)	—	11,1	7,1	4,1
Ba(II)	34,1	30,6	3,60	25,1

[a] Не получены пики для следующей группы металлов: Al(III), Cu(II), Hg(II), U(VI).

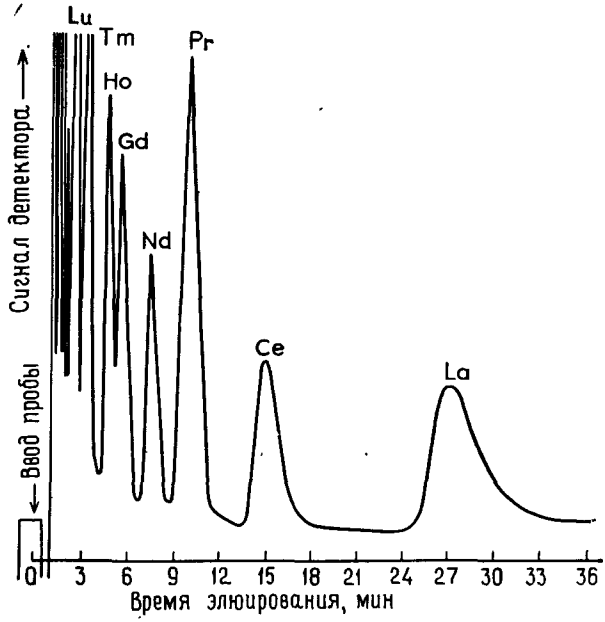


Рис. 7.11. Разделение ионов восьми редкоземельных металлов (условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.10).

концентрацию аниона винной кислоты меняли. Исправленные времена удерживания, приведенные в табл. 7.4, практически указывают на отсутствие изменений для магния(II) и лишь на незначительные изменения для ионов большинства металлов в интервале концентраций $(1 \div 4) \cdot 10^{-3}$ М тартрат-аниона. Исправленное время удерживания свинца(II) по мере увеличения концентрации кислотного остатка быстро уменьшалось.

Потенциальные возможности комплексообразующих элюентов в катионной хроматографии продемонстрированы на рис. 7.11, где показано разделение ионов восьми редкоземельных металлов.

7.6.3. Элюенты на основе α-оксиизомасляной кислоты

Элюенты готовили, смешивая различные количества этилендиамина с α-оксиизомасляной кислотой и доводя раствор до pH 4,5. Исправленные времена удерживания

Таблица 7.5. **Исправленные времена удерживания (мин) ионов при элюировании раствором, содержащим $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М этилендиаммония и $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ М α-оксиизобутират-аниона, в зависимости от велнчины pH [6]**

Ион металла[a]	pH		
	3,0	4,0	5,0
Mg(II)	2,8	2,7	2,6
Zn(II)	3,5	3,2	2,9
Co(II)	3,5	3,5	3,4
Ni(II)	3,7	3,5	3,4
Mn(II)	3,9	3,9	3,7
Cd(II)	5,1	5,1	3,8
Ca(II)	7,2	6,9	6,7
Sr(II)	10,0	10,7	10,5
Ba(II)	31,5	30,5	—

[a] Не получены пики для следующей группы металлов Al(III), Cu(II), Hg(II), Pb(II), U(VI).

катионов ряда двухвалентных металлов приведены в табл. 7.5. Разделение ионов двухвалентных металлов обычно получается не столь хорошим, как в случае тартрат-аниона, однако элюенты, содержащие оксиизобутират-анион, имеют преимущество при разделении редкоземельных металлов. Хроматограмма на рис. 7.12 дает пример высококачественного разделения ионов семи соседних редкоземельных металлов, несмотря на то что пики, элюирующиеся последними, заметно асимметричны.

7.6.4. Заключение

Представленные в этом разделе результаты являются предварительными, но они показывают реальность применения детектора электропроводности для хроматографического анализа катионов металлов, когда элюент содержит комплексообразующий реагент. Эти результаты показывают также, что с помощью катионной хроматографии и кондуктометрического детектирования мож-

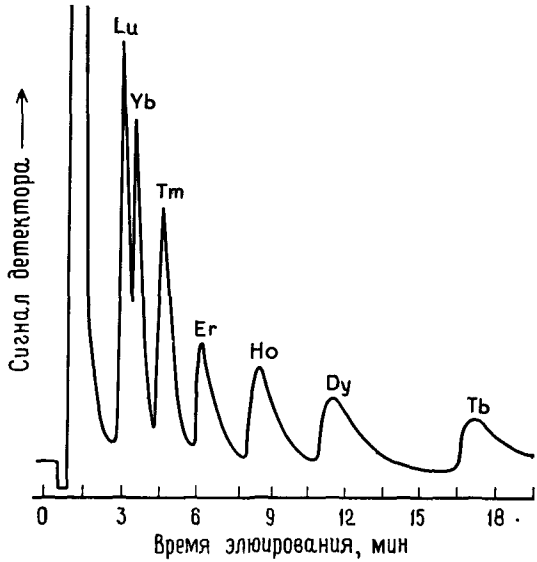


Рис. 7.12. Разделение ионов семи редкоземельных металлов.
Элюент — раствор $4 \cdot 10^{-3}$ М этилендиамина/$3 \cdot 10^{-3}$ М α-оксиизомасляной кислоты (pH 4,5) (остальные условия эксперимента указаны в подписи к рис. 7.10).

но анализировать как ионы щелочных и щелочноземельных металлов, так и катионы других металлов. Причем представляется возможным добиться даже лучшей степени разделения.

Литература

1. *Fritz J. S., Gjerde D. T., Becker R. M.,* Anal. Chem., 1980, **52**, 1519.
2. Benson Company, P. O. Box 12812, Reno, NV 89510, USA.
3. *Small H.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, **18**, 232.
4. Wescan Instruments, Inc. 3018 Scott Boulevard, Santa Clara, CA, 95050, USA.
5. *Small H., Stevens T. S., Bouman W. C.* Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.
6. *Sevenich G. J., Fritz J. S.* Unpublished work.

Глава 8

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В СОЧЕТАНИИ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Применительно к ионообменной хроматографии обсуждается применение спектрофотометрического и электрохимического методов детектирования. Приводятся иллюстрации, поясняющие общие принципы и методики разделения.

Краткое содержание

Спектрофотометрические и электрохимические детекторы отличаются избирательностью и позволяют работать с высокими концентрациями элюента. С привлечением опубликованных данных по распределению ионов на ионообменниках высокой емкости разработано большое число аналитических методик на их основе. Спектрофотометрические детекторы обеспечивают условия для применения ступенчатых или линейных градиентов силы элюентов.

В главе рассматриваются примеры разделения полифосфатов и ароматических сульфонатов. С помощью либо анионо-, либо катионообменной хроматографии удается разделить комплексы металлов с хлор-ионом. Благодаря тщательному выбору условий сорбции и элюирования, а также условий детектирования удалось создать практически специфические методики анализа железа и свинца. Добавляя в элюент органический растворитель, можно изменять селективность ионообменников по отношению к комплексам хлоридов металлов.

Спектрофотометрические и электрохимические детекторы можно сделать неселективными, если после колонки вводить реагенты общего назначения. Здесь обсуж-

даются области применения этих методов и приведено несколько примеров специфических и неспецифических методик анализа.

8.1. Введение

Спектрофотометрические и электрохимические детекторы широко используются для регистрации ионообменного разделения. Благодаря селективности этих детекторов во многих случаях можно работать с высокими концентрациями элюента, которые более подходят для обычных смол с высокой емкостью, и пользоваться большим объемом накопленных данных по ионообменному разделению (гл. 2).

Другим преимуществом избирательного детектирования является возможность программирования силы элюента. Это создает условия для элюирования анализируемых ионов с существенно различающимися коэффициентами селективности в процессе одного эксперимента.

В гл. 2 уже рассматривались принципы разделения, а также типы ионообменных смол, пригодных для этой цели, а в гл. 3 обсуждались принципы работы детекторов. Поэтому в настоящей главе приведены лишь характерные примеры разделений, а также иллюстрации, дающие представление об области применения спектрофотометрического и электрохимического детектирования в условиях анионо- и катионообменной хроматографии. Обсуждаются общие принципы и варианты использования этих методов, а при необходимости приводятся и особенности конструкции приборов.

8.2. Разделение в сочетании со спектрофотометрическим детектированием

8.2.1. Анионообменное разделение неметаллов

Обычные, не содержащие металлов анионы, такие, как нитрит, нитрат, бромид, иодид и др. можно непосредственно детектировать спектрофотометрически в области 190—220 нм (гл. 3). Но возможности прямой регистрации ограничены, поскольку некоторые органические вещества могут мешать определению. Так, сульфат

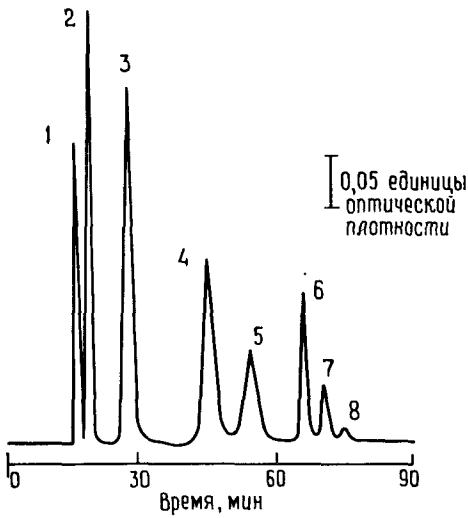


Рис. 8.1. Хроматограмма смеси полифосфатов [1].

Колонка 100×4 мм (внутренний диаметр), заполненная анионообменной смолой DA-X8 фирмы Durrum; элюент — хлорид натрия (с градиентом концентрации) в ацетатном буфере (pH 4,5); скорость потока 0,33 мл/мин. Пики: *1* — ортофосфат; *2* — пирофосфат; *3* — трифосфат; *4* — тетрафосфат; *5* — пентафосфат; *6* — гексафосфат; *7* — гептафосфат; *8* — октафосфат.

и хлорид детектируются с трудом. Стел [1] описал разделение и прямое определение ряда ароматических сульфонатов. Ему удалось разделить смеси моно- и дизамещенных бензолов, фенолов, бифенилов и дифенилоксидов в элюенте с градиентом концентрации хлорида лития от нуля до 0,5 М. Анионы этого типа обладают высоким сродством к ионообменнику, что иногда затрудняет их элюирование. При применении слабоосновного анионообменника и смеси воды, ацетонитрила и метанола (1:1:1) в качестве элюента сродство этих анионов снижается. Органическая составляющая такого элюента снижает гидрофобное взаимодействие неполярной основы образца и смолы. При этом с увеличением доли органической составляющей времена удерживания уменьшаются, а пики становятся более симметричными. Полностью отделенные друг от друга пики регистрировали в интервале длин волн 340—380 нм, причем разделение завершилось через 30—45 мин.

Полифосфаты применяются в жидких удобрениях в качестве стабилизаторов. Дилдер и сотр. [2] разработали методику их определения с помощью ионного обмена путем перевода в соответствующие производные после колонки. Полученная ими хроматограмма приведена на рис. 8.1. Послеколоночные реакции заметно усложняют процесс разделения. Полифосфаты вначале гидролизовали в ортофосфорную (или полифосфорную) кислоту в 5 н. серной кислоте с последующим нагреванием смеси в трубке до 90°С. После охлаждения в поток вводили молибдат ванадия и измеряли поглощение при 420 нм. Определяемые ионы гидролизовали и охлаждали 10 мин, и еще 2 мин необходимы для образования окраски. Методика отличается специфичностью и хорошим качеством разделения, хотя послеколоночные превращения занимают довольно много времени.

8.2.2. Анионообменное разделение металлов

Разделение ионов металлов на анионообменнике осуществляется благодаря селективному образованию анионных комплексов. Список соединений, образующих комплексы с металлами, включает HCl, HF, HBr, HI, HSCN, H_2SO_4 и H_2O_2 (гл. 2). Удачные разделения металлов проведены при использовании хлористоводородной кислоты. Она является очень подходящей средой, поскольку растворяет многие металлы. Не менее важно и то, что она образует с металлами комплексы, которые детектируются в ультрафиолетовой области спектра [3].

Анионообменную методику определения железа предложили Сеймур и сотр. [4]. На рис. 8.2 дана типичная хроматограмма такого определения. Железо (III) накапливали из 6 М хлористоводородной кислоты в небольшой колонке с анионообменником А-26 фирмы Rohm and Haas. В выбранных условиях медь (II), кобальт (II) и многие другие металлы не удерживаются. Селективность смолы по отношению к железу (III) достаточно высока и позволяет концентрировать ионы в разделяющей колонке из образца объемом до 10 мл. Если затем в качестве элюента выбрать 2 М HCl, то железо элюируется компактной зоной. В этих условиях железо дает два максимума поглощения (при 240 и 340 мн), но для

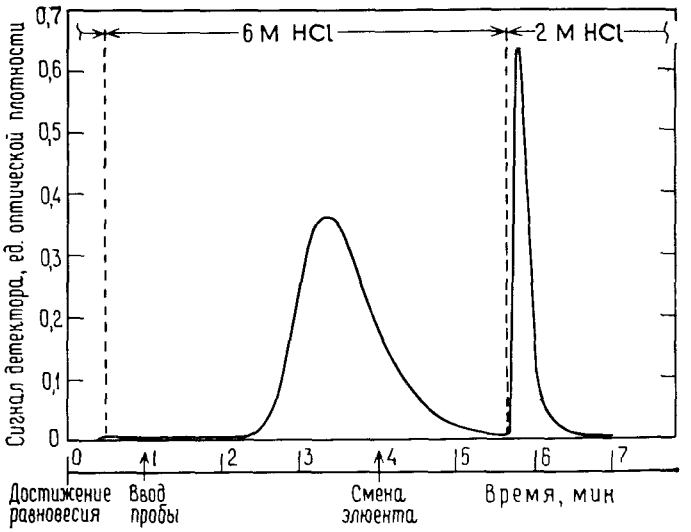


Рис. 8.2. Хроматографическое определение железа [4].
Образец НБС 85А (773 мг/50 мл); объем пробы 2,34 мл; скорость потока 6 М HCl 3,0 мл/мин.

работы предпочтительнее бóльшая длина волны, поскольку в этой области поглощение света ионами других металлов сказывается меньше. Таким образом, избирательность методики анализа железа определяется различиями в сорбции, элюировании и детектировании ионов металлов. По описанной методике были проанализированы образцы известняка, песка, алюминиевого сплава и портланд-цемента, предоставленные Национальным бюро стандартов США, и получены результаты, превосходно согласующиеся с опубликованными данными.

Методика анализа свинца [5] отличается от методики анализа железа тем, что свинец концентрируют из разбавленной хлористоводородной кислоты (0,5 М) и отделяют от большинства металлов, а затем элюируют 8 М HCl. Методика практически специфична, лишь серебро(I) и родий(III) ведут себя аналогичным образом. Комплекс свинца(II) с хлор-ионом интенсивно поглощает излучение при 272 нм (молярный коэффициент погло-

Таблица 8.1. **Определение содержания свинца в образцах Национального бюро стандартов (НБС) [5]**

Образец	Номер образца	Анализ НБС, %	Хроматографический анализ, %	Среднее отклонение, %	Относительное стандартное отклонение, %
Свинцовый сплав для подшипников	53 B	84,4	85,0	+0,7	1,34
Металл для изготовления стандарта унции	124 d	5,20	5,18	—0,4	0,95
Листовая медь	37 D	0,94	0,95	+1,1	1,05
Оловянный сплав для подшипников	54 D	0,62	0,61	—1,6	1,64
Марганцовистая бронза	62 B	0,28	0,28	0	0,0

щения равен 15 500). Методику применили для анализа ряда стандартных образцов, время определения которых не превышало 8 мин. Результаты анализов приведены в табл. 8.1.

Комплексы некоторых металлов с хлоридом удерживаются анионообменниками столь прочно, что их элюи-

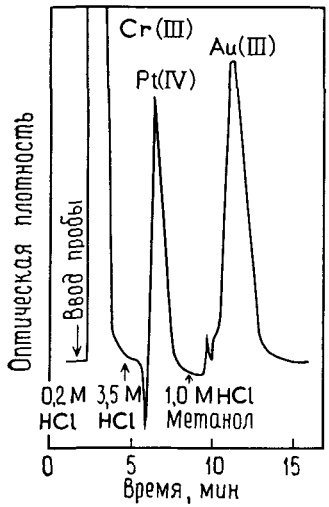


Рис. 8.3. Разделение хрома(III) (2,0 мг), платины(IV) (39 мкг) и золота(III) (7,8 мкг) на анионообменнике XAD-4 емкостью 0,21 мэкв.·г$^{-1}$ [6].

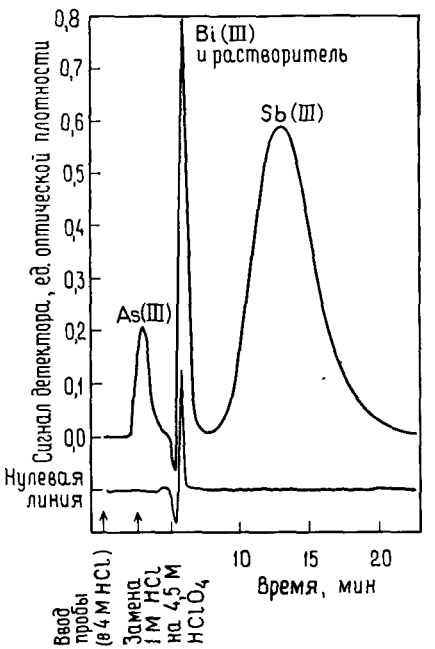


Рис. 8.4. Разделение мышьяка(III) (50 мкг), висмута(III) (2,5 мкг) и сурьмы(III) (250 мкг) [7].

Смола амберлит А-26; колонка 91,5×6,3 мм (внутренний диаметр); объем пробы 50 мкл; скорость потока 4 М HCl 1,0 мл/мин; детектирование на длине волны 225 нм.

рование затруднительно либо вовсе невозможно. Например, палладий(II) с сильноосновного анионообменника с высокой емкостью элюируется при пропускании 12 М HCl, а для извлечения хлоридных комплексов платины(IV) и золота(III) часто приходится сжигать смолу. Коэффициенты распределения ионов металлов ниже на смолах с меньшей емкостью, и это позволяет элюировать многие металлы, которые обычно извлекаются плохо [6]. На рис. 8.3 представлен пример отделения платины(IV) и золота(III) от хрома(III) на смоле с емкостью 0,21 мэкв.·г$^{-1}$. Вместе с хромом элюируются марганец(II), железо(III), никель(II), медь(II), стронций(II), кобальт(II) и другие металлы. Чтобы

ослабить удерживание хлоридных комплексов, в элюент можно добавлять хлорную кислоту. Перхлорат-ион лучше, чем хлор-ион, конкурирует за ионообменные центры, и элюирование ионов металлов происходит быстрее. На рис. 8.4 показан пример разделения, для осуществления которого к элюенту, содержавшему 1 М HCl, добавили 4,5 М хлорной кислоты. Такая добавка может облегчить элюирование с анионообменных смол палладия(II), платины(IV) и ртути(II).

Иногда при анализе хлоридных комплексов металлов [6, 7] изменение концентрации элюента сопровождается резким смещением нулевой линии. При ступенчатом изменении концентрации хлористоводородной кислоты с более низкой на более высокую появляется отрицательный пик, а при переходе к более низкой концентрации — положительный. Отрицательные смещения нулевой линии в меньшей мере сказываются на определении.

8.2.3. Катионообменное разделение

Разделение и спектрофотометрическое определение щелочноземельных металлов проводили в различных условиях эксперимента. Фритц и Стори [8], а также Аргуэлло [9] рекомендовали проводить разделение на смоле с низкой емкостью, а детектирование — при введении в поток после колонки цветообразующего реагента арсеназо(I). Однако Зенки [10] добавлял цветообразующий реагент хлорфосфоназо(III) непосредственно в элюент — 0,7 М раствор сульфосалициловой кислоты (рис. 8.5). В этом случае смесительная камера не нужна и проще регулировать величину pH раствора. Концентрация цветообразующего реагента должна быть на уровне $5 \cdot 10^{-5}$ М, чтобы анализируемые ионы не давали большого количества комплексов и не слишком быстро элюировались и чтобы гарантировать требуемую чувствительность анализа. Такой подход не решает проблемы определения магния, хотя для других металлов он оказывается вполне приемлемым. Разделение магния и кальция, предложенное Фритцем, Стори и Аргуэлло, протекает медленнее, но подвержено меньшему влиянию мешающих факторов.

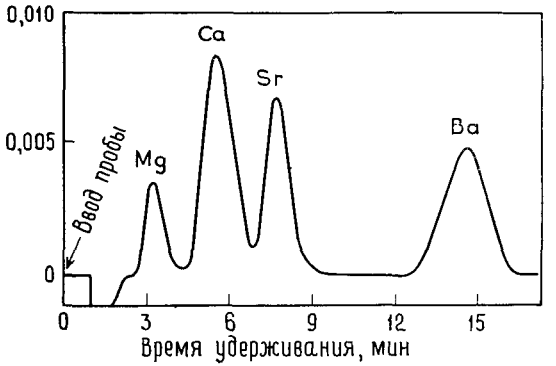


Рис. 8 5. Разделение магния (1,0 мкг), кальция (0,08 мкг), стронция (0,24 мкг) и бария (0,38 мкг) [10].

Элюент — 0,7 М раствор сульфосалициловой кислоты с $5 \cdot 10^{-5}$ М хлорфосфоназо(III) (pH 7,5).

Использование спектрофотометрических детекторов в неизбирательном режиме работы наглядно демонстрирует пример разделения 13 лантанидов, описанный Стори и Фритцем [11]. Благодаря созданию линейного градиента pH от 2,9 до 4,5 при элюировании 0,4 М раствором α-оксиизомасляной кислоты на метровой колонке с катионообменником Dowex 50×8 достигнута высокая эффективность разделения. Цветообразующим реагентом служил водно-аммиачный раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина. Разделение длилось около 4 ч.

Высокоэффективные смолы работают намного лучше. Ельчук и Кассиди [12] опубликовали несколько примеров поистине выдающихся разделений редкоземельных металлов (один из них представлен на рис. 8.6). Они использовали катионообменники Partisil-10 SCX, Nucleosil-10 SA и Aminex SA. Величину pH элюента поддерживали равной 4,6, а концентрацию оксиизомасляной кислоты программировали от 0,005 до 0,1 М. Эта методика вполне пригодна для определения сверхмалых количеств ионов металлов (на уровне пикограммов в 1 мл) после предварительного концентрирования их на колонке из проб объемом до 100 мл.

Возможность регулирования селективности катионообменных смол по отношению к ионам металлов с по-

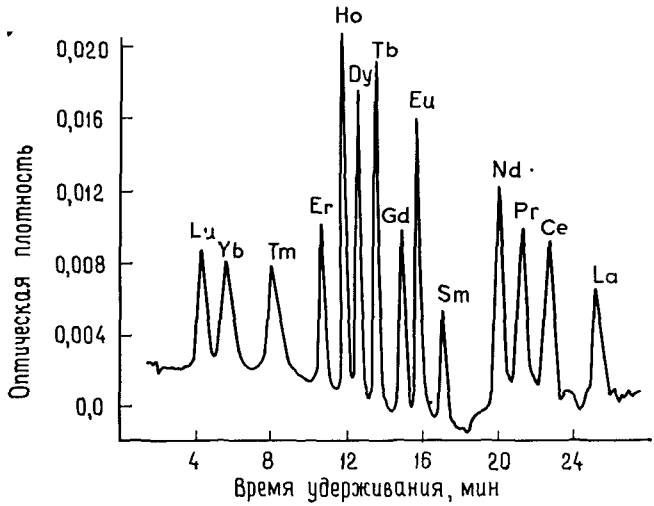


Рис. 8.6. Разделение лантанидов на смоле Aminex A-5 (размер зерен 13 мкм) [12].

Элюент с градиентом концентрации α-оксиизомасляной кислоты от 0,17 до 1,0 М. Детектирование разделенных ионов при 600 нм после реакции с арсеназо(I).

мощью органических растворителей продемонстрировали несколько авторов. Фритц и Стори [8] воспользовались смесью ацетонитрила и водного раствора HCl для разделения цинка(II), свинца(II), меди(II), марганца(II) и никеля(II). В работе [13] кадмий(II), цинк (II), железо(III), свинец(II), медь(II), кобальт(II) и марганец(II) разделили смесью хлористоводородной кислоты с пропанолом-2 или ацетоном. По мере увеличения количества растворителя элюирующая сила элюента возрастает. Это происходит потому, что органические растворители, как правило, способствуют образованию большого числа анионных комплексов металлов с хлорионом и ослабляют взаимодействие металла с катионообменной смолой. Кавацу [14] опубликовал обширное исследование влияния органических растворителей, таких, как этанол, пропанол-1, пропанол-2, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид и ацетон. Наиболее хорошо способствует образованию комплексов

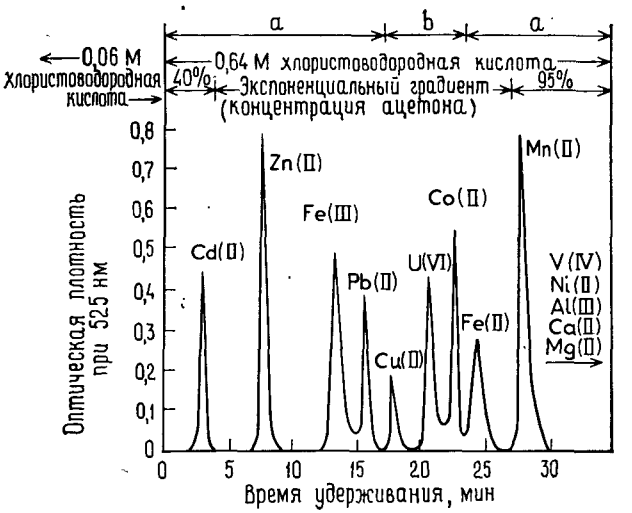


Рис. 8.7. Разделение Cd(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cu(II), V(IV), Ni(II), U(VI), Co(II), Fe(II) и Mn(II) [14].
Смола амберлит 200 (размер зерен 25—30 мкм); объем пробы 0,2 мл.

с хлоридом ацетон. На рис. 8.7 показано разделение девяти металлов. Смолы с макросетчатой структурой, повидимому, обладают наибольшей прочностью и наименьшей степенью набухания и сжатия. Хотя разделение ионов такого большого числа металлов в одном эксперименте является значительным достижением, необходимость частой смены элюента препятствует широкому использованию этого метода.

8.2.4. Разделение на хелатных смолах

Хелатные смолы обычно обладают высокой селективностью. Часто смола удерживает ионы одного или двух металлов и позволяет отделять их от остальных, неудерживаемых металлов, также находящихся в образце. Спектрофотометрические детекторы пригодны и для этих вариантов разделения, поскольку меньше реагируют на ступенчатое изменение состава элюента, чем электрохимические.

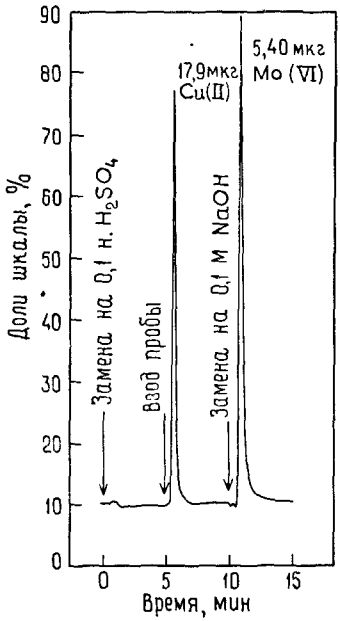


Рис. 8.8. Отделение молибдена(VI) от меди(II) (при пятикратном избытке) на α-оксиоксимовой хелатной смоле [15].

В качестве хелатных смол применяли смолы с α-гидроксиоксимовыми [15], тиогликолевыми [16] и амидными [17] группами. Медь(II) селективно адсорбировали на короткой колонке с оксимовой смолой из уксуснокислого (pH 3,5) или виннокислого (pH 5) раствора и элюировали 0,1 н. кислотой. Молибден сорбировали из 0,1 н. H_2SO_4, а элюировали водным раствором гидроксида натрия (рис. 8.8). Медь и молибден обнаруживали с помощью соответственно бис-(2-оксиэтил)-дитиокарбамата и тиомолочной (2-меркаптопропионовой) кислоты.

8.2.5. Конструкция прибора

Многие элюенты коррозионно активны и должны контактировать только со стеклом или пластмассой. Блок-схема хроматографа новой конструкции изображена на рис. 8.9. Этот прибор описан в работе Кинга и Фритца [15]. Для хранения элюентов служат четыре стеклянных сосуда емкостью 500 мл со стандартной конической гор-

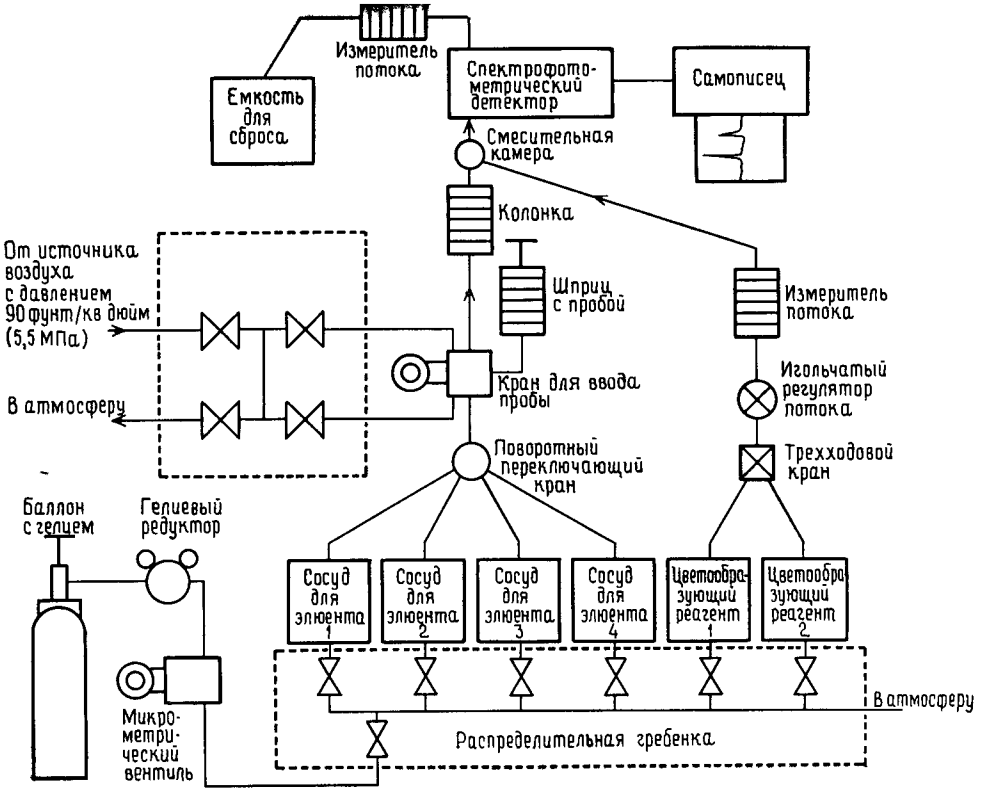


Рис. 8 9. Блок-схема жидкостного хроматографа, не подверженного коррозионному действию растворителей [15].

ловиной под шлиф 24/40. Пробки для сосудов изготовлены из материала Кель-Ф и удерживаются зажимами № 35 фирмы Thomas. Сосуды выдерживают давление до 90 фунт/кв. дюйм (5,5 МПа). Сосуды с элюентом можно сменить менее чем за 1 мин. Выбор элюента производится шестиходовым поворотным краном 202-1 фирмы Altex. Он позволяет быстро сменить элюенты при минимальном их смешении. В два сосуда помещают цветообразующие растворы, причем переключением трехходового крана 201-51 фирмы Altex можно выбрать любой из них. Более того, в одном эксперименте можно использовать оба красителя, не прекращая работы прибора. Скорость потока красителя регулируется химически инертным игольчатым вентилем, установленным после трехходового крана.

8.3. Разделение в сочетании с электрохимическим детектированием

8.3.1. Анионообменное разделение

Наиболее распространенные типы электрохимических детекторов уже рассматривались в гл. 3. Во многих случаях применение подходящего электрохимического детектора позволяет обнаруживать интересующие исследователя компоненты, устраняя мешающее действие других компонентов, не обладающих электрическими свойствами. Часто с помощью детекторов этого типа достигается очень высокая чувствительность. Применение детекторов электропроводности обсуждалось в гл. 4—7. В этом разделе мы кратко рассмотрим применение в ионной хроматографии более избирательных электрохимических детекторов.

В литературе приводятся примеры разделения и электрохимического детектирования галогенидов и цианида с помощью кулонометрического [18, 19] и амперометрического [20] детекторов. Разделение фторида и цианида показано на рис. 8.10. Цианид как анион слабой кислоты кондуктометрически регистрируется плохо. Электрохимически удовлетворительно детектируются такие анионы, как гипохлорит, сульфид и тиосульфат [20], нитрит и нитрат [21, 22].

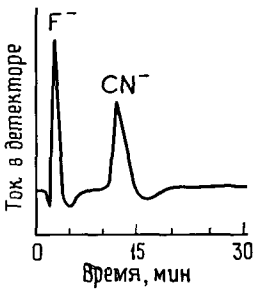


Рис. 8.10. Разделение фторида и цианида (10 млн$^{-1}$) с электрохимическим детектированием [19].

Электрохимическое детектирование неметаллических анионов было применено для анализа гипохлорита в отбеливателях, определения бромида в химически чистом хлориде натрия, сульфида и тиосульфата в сульфатной варочной жидкости, а также определения цианида в линиях подачи природного газа [20]. Другие примеры — определения нитрата и нитрита в кукурузных стеблях, соломе, природных водах [21] и в соли для засолки продуктов [22].

8.3.2. Катионообменное разделение

Таката и Муто [18], а также Жирар [19] опубликовали примеры превосходного разделения и кулонометрического детектирования некоторых тяжелых металлов. На рис. 8.11 показано разделение семи металлов. Следует обратить внимание на очень низкие концентрации их в образце. Этот способ детектирования можно сделать неизбирательным, если в электролит, поступающий в ячейку, добавить диэтилтриаминопентаацетат (ДТПА) ртути [18] или меди [19]. Определяемые ионы образуют комплекс с ДТПА, а ртуть или медь восстанавливается на электроде. ДТПА меди хранится довольно долго, разлагаясь в течение месяца всего на 2%. Этим методом реакционной кулонометрии при постоянном потенциале непосредственно регистрировали разделение щелочноземельных [18] и редкоземельных [23] металлов. Разработаны также катионообменные электрохимические методики анализа кобальта [24], сурьмы [25] и некоторых других металлов.

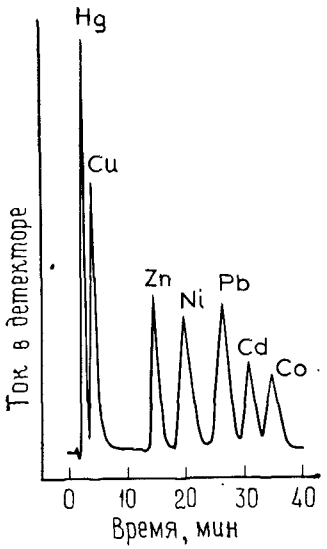


Рис. 8.11. Разделение ионов семи тяжелых металлов [18].

Содержание в пробе (в единицах 10^{-7} М): Hg (5,0), Cu (4,3), Zn (4,7), Ni (6,4), Pb (7,1), Cd (4,7), Co (4,1); смола № 2611 фирмы Hitachi (степень сшивания 10%); колонка 90×9 мм (внутренний диаметр); температура комнатная; элюент — 0,15 М раствор виннокислого натрия/0,09 М NaCl (pH 3,5); скорость потока 2 мл/мин; электролит — 0,01 М ДТПА ртути/1 М NH_4OH/ /0,1 М NH_4NO_3; потенциал детектирования 0,24 В между электродами Ag—Ag(I).

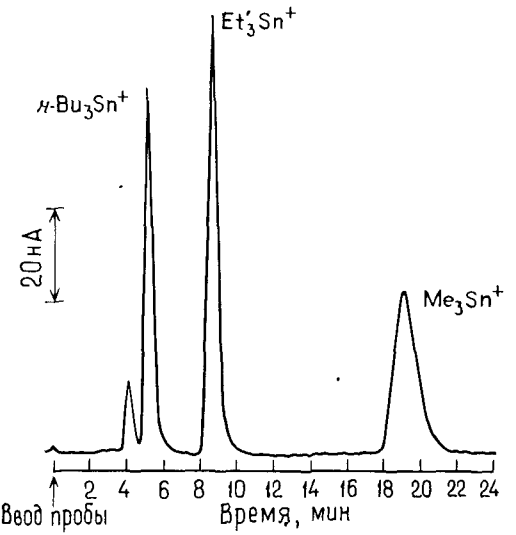


Рис. 8.12. Разделение некоторых оловоорганических катионов [26].

Колонка 250×4,6 мм с катионообменником PXS (размер зерен 10 мкм) фирмы Whatman; элюент 60% MeOH в H_2O, 0042 М NH_4OAc (pH 5,3); скорость потока 1,0 мл/мин; концентрация каждого иона в образце равна $1 \cdot 10^{-4}$ М; ΔE = 100 мВ, E_b = —1,10 В.

Превосходный пример разделения и детектирования металлоорганических катионов опубликовал Маккрихан [26] (рис. 8.12). Оловоорганические соединения загрязняют и отравляют поверхность рабочего электрода. Использованные в работе дифференциальные импульсные методы детектирования на основе вторичного окисления продуктов восстановления устранили это затруднение.

Литература

1. *Stehl R. H.* Anal. Chem., 1970, **42**, 1802.
2. *Deelder R. S., Kroll M. G. F., Beeren A. J. B., Van den Berg J. H. M.* J. Chromatogr., 1978, **149**, 669.
3. *Goodkin L., Seymour M. D., Fritz J. S.* Talanta, 1975, **22**, 245.
4. *Seymour M. D., Sickafoose J. P., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1971, **43**, 1734.
5. *Seymour M. D., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1632.
6. *Gjerde D. T., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1980, **188**, 391.
7. *Seymour M. D., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1394.
8. *Fritz J. S., Story J. N.* Anal. Chem., 1974, **46**, 825.
9. *Arguello M. D.* Ph. D. Dissertation, Iowa State University, Ames, IA, 1977.
10. *Zenki M.* Anal. Chem., 1981, **53**, 968.
11. *Story J. N., Fritz J. S.,* Talanta, 1974, **21**, 892.
12. *Elchuk S., Cassidy R. M.,* Anal. Chem., 1979, **51**, 1434.
13. *Kawazu K., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1973, **77**, 397.
14. *Kawazu K.* Ph. D. Dissertation, National Industrial Research Institute of Kyushu, Japan, 1979.
15. *King J. N., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1978, **153**, 507.
16. *Phillips R. J., Fritz J. S.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1504.
17. *Pohlandt C., Fritz J. S.* J. Chromatogr., 1979, **176**, 189.
18. *Takata Y., Muto G.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1864.
19. *Girard J. E.* Anal. Chem., 1979, **51**, 836.
20. Dionex Corp., Electrochemical Detector, Sunnyvale, California, February 1981.
21. *Devenport R. J., Johnson D. C.* Anal. Chem., 1974, **46**, 1971.
22. *Sherwood G. A., Johnson D. C.* Anal. Chim. Acta, 1981, **129**, 101.
23. *Takata Y., Arikawa Y.* Bunseki Kagaku, 1975, **24**, 762.
24. *Takata Y., Mizuniwa F., Maekoya C.* Anal. Chem., 1979, **51**, 2337.
25. *Taylor L. R., Johnson D. C.* Anal. Chem., 1974, **46**, 262.
26. *MacGrehan W. A.* Anal. Chem., 1981, **53**, 74.

Глава 9

ИОНОЭКСКЛЮЗИОННАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионоэксклюзионная распределительная хроматография используется для разделения слабых кислот, аминокислот, сахаров, спиртов и других веществ на ионообменной колонке. Ионизированные соединения «отторгаются» смолой и не удерживаются колонкой, а неионизированные продукты удерживаются ею и разделяются.

Краткое содержание

Ионоэксклюзионная распределительная хроматография является хорошо известным методом, который в последнее время привлек к себе повышенное внимание. Благодаря эффекту доннановского распределения ионизированные соединения не удерживаются ионообменной смолой, в то время как неионизированные продукты могут распределяться между неподвижной водной фазой, находящейся внутри частиц смолы, и подвижной жидкой фазой, перемещающейся в пространстве между частицами насадки. Разделение основано на полярных и ван-дерваальсовых взаимодействиях между растворенным компонентом и смолой. Таким способом можно разделять органические кислоты, аминокислоты, сахара, спирты, фенолы и другие соединения.

Приборы, в которых реализуется принцип ионоэксклюзионной распределительной хроматографии (ИЭРХ), аналогичны применяемым в ионной хроматографии. В методе ИЭРХ обнаруживается влияние степени сшивания смолы на ее характеристики. Водные растворы элюентов можно модифицировать добавками солей, кис-

лот или органических растворителей. Обсуждаются различные схемы детектирования.

При одновременном определении солей сильных и слабых кислот ИЭРХ используется в сочетании с ионной хроматографией. В таком сочетании метод эффективен при анализе образцов сложного состава (например, каустической соды) на содержание карбонатов, хлоридов и сульфатов.

9.1. Терминология и определения

Ионоэксклюзионная распределительная хроматография — метод, впервые описанный Уитоном и Бауманом [1], — сейчас испытывает период возрождения. Ионы «отторгаются» катионо- или анионообменными смолами и быстро элюируются из колонки, а неионизированные вещества удерживаются и проходят ее значительно медленнее. Вещества, поддающиеся разделению, включают слабые кислоты, спирты, сахара, аминокислоты и другие соединения.

Слой смолы состоит из трех частей: а) твердой матрицы смолы; б) жидкости, заключенной внутри частиц смолы; в) жидкости, перемещающейся между частицами смолы.

Ионообменная смола действует как полупроницаемая мембрана между двумя жидкими фазами «б» и «в». «Внутренняя» вода «б» недоступна для ионизированных частиц, и они быстро покидают колонку. Неионизированные продукты не «отторгаются», а распределяются между двумя водными фазами «б» и «в». Поэтому по колонке они движутся медленнее. Степень замедления неионных компонентов неподвижной фазой различна в силу: 1) различий в полярных взаимодействиях между растворенным веществом и функциональными группами смолы; 2) разницы в вандерваальсовых силах между неионным компонентом и гидрофобной частью смолы.

Предлагались разные наименования процесса разделения: «ионоэксклюзионная хроматография» [1], «ионзатрудненная распределительная хроматография» [2], «эксклюзионный вариант ионной хроматографии» [3], «ионоэксклюзионная распределительная хроматография» [4] и др. Авторы настоящей книги предпочитают термин

«ионоэксклюзионная распределительная хроматография», поскольку он точнее отражает суть происходящих процессов.

К рассматриваемому методу разделения тесно примыкает хроматография с высаливанием и хроматография исключения по размеру (раньше называвшаяся гельпроникающей хроматографией).

9.2. Принципы и примеры разделения

В самом названии «ионоэксклюзионная распределительная хроматография» подразумевается, что вещества разделяются в хроматографической колонке благодаря отсутствию удерживания ионов смолой, заполняющей колонку, и в результате распределения анализируемых веществ между растворителем в подвижной фазе и растворителем внутри смолы. На распределение веществ между смолой и подвижной фазой влияют вандерваальсовы силы, возникающие между полимерным материалом (в основном бензольными кольцами)и анализируемыми компонентами или ионами.

На колонке с катионообменной смолой разделяются кислоты и их анионы. Сульфат, хлорид и другие высокоионизированные анионы или неорганические кислоты отталкиваются отрицательным зарядом сульфогруппы, иммобилизованной на поверхности смолы, и исключаются из объема последней. Таким образом реализуется принцип Доннана. Более слабые кислоты (например, органические карбоновые кислоты), как правило, находятся в молекулярной форме и не отторгаются смолой. Благодаря эффектам распределения и вандерваальсовым силам их движение по катионообменной колонке затормаживается.

Харлоу и Морман [4] исследовали поведение большого числа органических и неорганических кислот на колонке, содержавшей смолу Dowex 50-X12 в H^+-форме. В качестве элюента применяли воду. Выходящие из колонки кислоты автоматически титровали гидроксидом натрия. В табл. 9.1 приведены данные по относительному удерживанию кислот, причем время удерживания уксусной кислоты принято за единицу.

Таблица 9.1. **Данные по удерживанию кислот относительно уксусной кислоты в условиях ионоэксклюзионной распределительной хроматографии [4]**

Кислота	Относительное удерживание	Кислота	Относительное удерживание
Серная	0,57	Адипиновая	1,0
Голуолсульфоновая	0,57	Фумаровая	1,0
Сернистая	0,58	Глутаровая	1,0
5-Сульфосалициловая	0,58	Хлоруксусная	1,0
Сульфаминовая	0,58	Уксусная	1,00
Хлористоводородная	0,59	Левулиновая	1,0
Ацетиленкарбоновая	0,59	БЦГДК[a]	1,0
Трихлоруксусная	0,60	*L*-Пироглутаминовая	1,13
Слизевая	0,60	Метилен-*бис*-меркапто-уксусная	1,15
L-Цистеиновая	0,61		
Малеиновая	0,61—0,71	Пропионовая	1,17
Щавелевая	0,62	Тетрагидрофталевая	1,21
Фосфорная	0,63	Акриловая	1,23
Лимонная	0,64	Угольная	1,26
Нитроформ	0,67	Изомасляная	1,32
		Масляная	1,45
Итаконовая	0,70	Миндальная	1,49
Пировиноградная	0,71	Триметилуксусная	1,49
Малоновая	0,72	α-Оксимасляная	1,57
α-Кетомасляная	0,74	Метакриловая	1,63
Глицериновая	0,75	Изовалериановая	1,66
Борная	0,75—0,79	*трет*-Бутилуксусная	1,67
α-Кетовалериановая	0,79	Кротоновая	1,95
Цианурова я	0,80	Валериановая	2,09
Дихлоруксусная	0,81	Фуранкарбоновая	2,09
Меркаптосукциновая	0,82	Циклогексанкарбоновая	3,26
Сукциновая	0,82	2,4-Диоксибензойная	3,80
Гликолевая	0,82	*п*-Оксибензойная	4,46
Молочная	0,84	Гидрокоричная	5,40
Муравьиная	0,91	Бензогидроксамовая	5,95

[a] *эндо-цис*-Бицикло(2,2,1)-5-гептен-2,3-дикарбоновая кислота.

Наиболее сильные кислоты, такие, как серная и хлористоводородная, элюируются одновременно в объеме, представляющем собой «мертвый» (свободный) объем колонки, поскольку они сильно ионизированы и не могут проникнуть в твердую фазу. Харлоу и Морман предложили несколько общих правил, позволяющих предсказывать характер элюирования веществ:

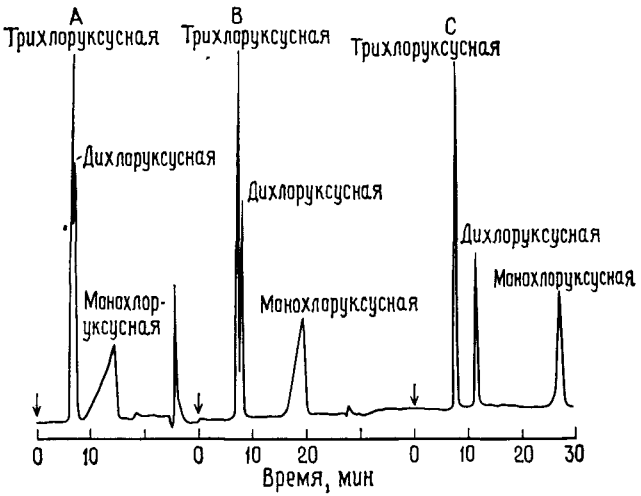


Рис. 9.1. Разделение моно-, ди- и трихлоруксусной кислот на катионообменной смоле Aminex [6].

Элюент *A* — деионизированная вода; элюент *B* — 0,001 н. HCl; элюент *C* — 0,01 н. HCl. Детектор ультрафиолетовый, длина волны 210 нм, шкала оптической плотности 0,2. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Температура колонки комнатная.

1. Члены гомологических рядов элюируются в порядке увеличения кислотности и уменьшения растворимости в воде. Примером может служить ряд из муравьиной, уксусной и пропионовой кислот.

2. Двухосновные кислоты элюируются раньше одноосновных. Щавелевая кислота элюируется перед уксусной, малоновая — перед пропионовой и т. д.

3. Кислоты изостроения элюируются раньше соответствующих кислот нормального строения. Например, изомасляная кислота появляется раньше масляной.

4. Наличие двойной связи способствует задержке элюирования кислоты: акриловая кислота элюируется после пропионовой.

5. Кислоты с бензольным кольцом удерживаются сильнее.

Тонака и Ишинзука [5] изучали удерживание некоторых кислот и определили значения их коэффициентов распределения. Они обсудили также уравнение для предсказания параметров удерживания.

Туркельсон и Ричардс [6], осуществив разделение лимонной, циклических и других органических кислот, возродили ионоэксклюзионную хроматографию в виде, отвечающем современным требованиям. Они выполнили разделение на колонке длиной 220 мм, заполненной катионообменной смолой Aminex 50 W-X4 (размер зерен 30—35 мкм). Важная особенность их работы состоит в том, что были показаны преимущества использования кислых элюентов. В первых работах применяли только воду, и анализируемые кислоты давали широкие и асимметричные пики, вероятно, потому, что любая кислота существует как в молекулярной форме, так и в виде ионов. Добавление в элюент небольших количеств хлористоводородной кислоты подавляет диссоциацию, и кислоты переходят в молекулярную форму. Как видно из рис. 9.1, при этом существенно улучшается форма пиков. Разделенные кислоты регистрировали ультрафиолетовым детектором при 210 нм на шкале оптической плотности 0,2.

С помощью ИЭРХ можно эффективно разделять сахара. Методика, разработанная Скобеллем, Бробстом и

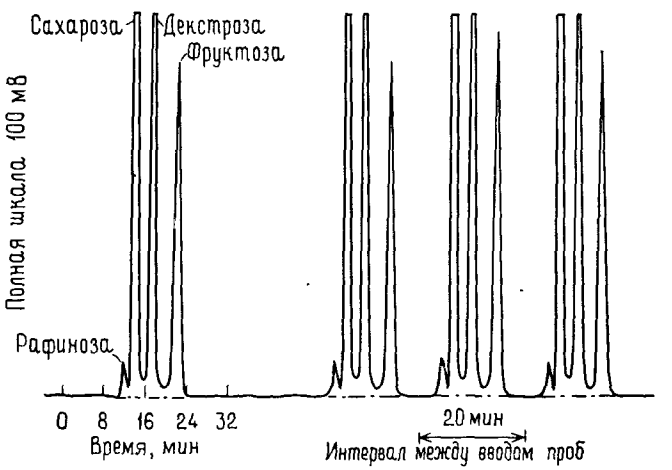


Рис. 9.2. Разделение инвертного сахара на смоле Aminex Q 15S (в Ca^{2+}-форме) [7].

Элюент — вода, деионизированная и обезгаженная при 85°С; детектор — дифференциальный рефрактометр; температура 45°С.

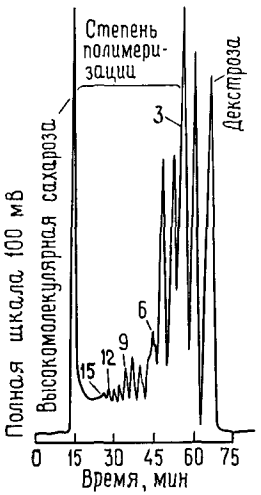


Рис. 9.3. Разделение патоки, подвергнутой ферментативному гидролизу на смоле Aminex 50 W-X4 (в Ag^+-форме) [7].

Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 9.2.

Стилом [7], обеспечивает хорошее разделение на колонке с однородными мелкими частицами катионообменника в Ca^{2+}-форме (а иногда и в Ag^+-форме). Элюентом служит деионизированная и обезгаженная при 85°С вода. Удерживание сахаров происходит, по-видимому, вследствие образования слабого комплекса между молекулами сахаров и ионами металла на поверхности смолы. Пики регистрировали дифференциальным рефрактометром при 45°С.

На рис. 9.2 показано разделение сахарозы, декстрозы и фруктозы в инвертном сахаре. Разделение патоки, подвергнутой ферментативному гидролизу, проведено, по существу, в тех же условиях (рис. 9.3). Отметим, что олигомеры с более высокой степенью полимеризации элюируются первыми, а затем сильнее удерживаемые простые сахара.

Область применения ионоэксклюзионного распределительного хроматографического анализа сравнительно низкомолекулярных органических соединений постепенно расширяется. Так, были разделены алифатические спирты, которые элюировались в следующей последовательности: метанол, этанол, изопропанол, изобутанол, *н*-бутанол, изоамиловый и амиловый спирты [2]. Аналогичные примеры опубликовали Риман и Уолтон [8].

9.3. Приборы

Системы для ионоэксклюзионной распределительной хроматографии состоят из тех же частей, что и любой высокоэффективный жидкостной хроматограф. Во многих случаях применяют такие же смолы, элюенты и детекторы, как и в ионной хроматографии.

9.3.1. Смолы

Чаще всего используют частицы «гелеобразного» сульфированного стирол-дивинилбензольного сополимера с высокой емкостью. Частицы очень однородны по размеру, который не превышает 15 мкм.

Дивинилбензол — сшивающий компонент смолы — играет определенную роль в удерживании слабоионизированных частиц. Как правило, чем меньше степень сшивания, тем выше доннановское проникновение электролитов в смолу, что приводит к более медленному элюированию компонентов образца. Этот эффект продемонстрирован на рис. 9.4. Сравнение катионообменников BIO-RAD AG50W-X4 и AG50W-X8 показало, что времена удерживания цитрата, лактата и фторида резко воз-

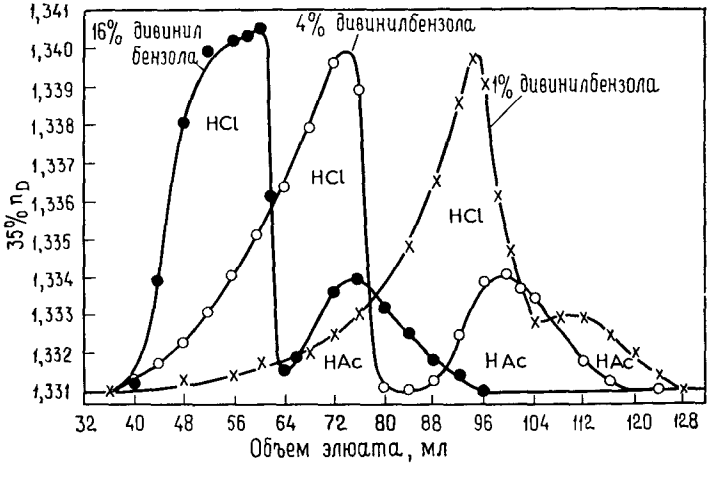


Рис 9.4. Влияние степени сшивания смолы на отторжение ионов (смола Dowex 50 с размером зерен 50—100 меш) [1].

растают на смоле с меньшей степенью сшивания. Такое влияние степени сшивания для анионов очень слабых кислот, таких, как цианид, борат, карбонат, выражено значительно меньше, и при снижении степени сшивания наблюдается лишь слабое возрастание времен удерживания [6].

9.3.2. Элюенты

В целом ряде экспериментов в качестве элюента использовали только воду. Элюент, подкисленный хлористоводородной кислотой, обычно применяют при необходимости разделить кислоты и их анионы, чтобы подавить диссоциацию и полностью перевести кислоту или анион в молекулярное состояние. В специальных случаях, чтобы улучшить качество разделения, к водному элюенту можно добавлять и другие вещества.

Соль и кислота, добавленные в элюент, увеличивают полярность растворителя. Меняя концентрацию соли (например, сульфата аммония), можно влиять на удерживание органических составляющих (например, спиртов) катионообменной смолой колонки. Это разновидность эффекта «высаливания», при котором по мере увеличения концентрации соли смола удерживает молекулярные органические вещества сильнее. Эффект высаливания используют для разделения смесей низших спиртов, гликолей и водорастворимых аминов. Теоретические основы метода и примеры применения рассматриваются в книге Римана и Уолтона [8].

В подвижную фазу можно добавлять и органические модификаторы, которые ослабляют взаимодействие некоторых анализируемых частиц со смолой. Такое добавление используют при разделении, например, ароматических кислот или хлорированных фенолов [2, 8]. Установлено, что ацетонитрил в водный элюент можно добавлять лишь до 40% (по объему). Для этой цели пригодны также этанол и пропанол-2. Метанол вызывает сжатие слоя и может привести к необратимому разрушению смолы [2].

9.3.3. Детекторы

По-видимому, в жидкостной хроматографии наиболее распространены детекторы, работающие в ультрафиолетовой и видимой областях спектра излучения. Они нашли широкое применение и в ИЭРХ. Наиболее употребительные элюенты — вода и хлористоводородная кислота в воде — не поглощают в ультрафиолетовой области и поэтому вполне пригодны для спектрофотометрического детектирования. Трудности чаще бывают связаны с тем, что алифатические карбоновые кислоты, алифатические спирты, сахара и другие соединения, разделяемые с помощью ИЭРХ, часто совсем не поглощают ультрафиолетового излучения или слабо поглощают вблизи нижней границы доступных длин волн. В этом случае полезен рефрактометрический детектор, хотя его чувствительность невысока и он реагирует на колебания потока и температуры элюента.

В некоторых случаях с успехом использовали электрохимические детекторы. Таката и Муто [9] при разделении фенолов, сахаров, аминокислот и карбоновых кислот воспользовались кулонометрическим детектором в режиме постоянного потенциала. Сахара и фенолы регистрируют после предварительного перевода их в железистосинеродистые соли окислением железосинеродистой солью и последующего окисления железистосинеродистых солей в ячейке детектора. Детектирование карбоновых кислот осуществляют с помощью вторичных электродных реакций *n*-бензохинона. Разделение аминокислот показано на рис. 9.5. Они детектируются после окисления ионов Cu^{+} в Cu^{2+}, которое можно представить уравнением

$$[Cu(SCN)_2]^- + 2АК \rightarrow Cu(АК)_2 + 2SCN^- + e \qquad (9\text{-}1)$$

где АК обозначает аминокислоту.

Для регистрации ионизированных веществ, разделенных методом ИЭРХ, можно применить и детектор электропроводности. Как отмечалось выше, для четкого разделения кислот с помощью ИЭРХ необходимо, чтобы элюент содержал разбавленную хлористоводородную кислоту, которая обеспечивает переход кислот и их анионов в молекулярную форму. Обычно HCl создает

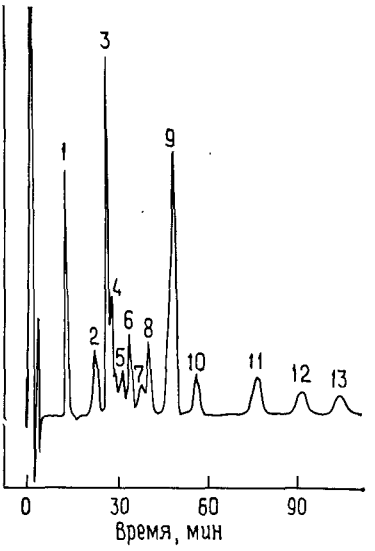


Рис. 9.5. Разделение аминокислот на колонке 520×9 мм с катионообменником Aminex A-4 (17 мкм) [9].

Количество аминокислот в образце — $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ М (за исключением оксипролина — $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ М и аланина — $22{,}5 \cdot 10^{-7}$ М); детектирование методом реакционной кулонометрии (0,39 В между электродами Ag—AgSCN); электролит 0,01 М CuSCN, 4 М KSCN. Отнесение пиков: *1* — цистеиновая кислота; *2* — аспарагиновая кислота; *3* — оксипролин; *4* — треонин; *5* — серин; *6* — глутаминовая кислота; *7* — цистин; *8* — пролин; *9* — глицин и аланин; *10* — валин, *11* — метионин; *12* — изолейцин; *13* — лейцин.

довольно высокую фоновую электропроводность, мешающую обнаружению слабоионизированных кислот. Однако фирма Dionex разработала систему, которая включает дополнительную ионообменную колонку, помещаемую после разделяющей колонки для снижения фоновой электропроводности, приводящего к повышению чувствительности регистрации разделенных кислот. Эта компенсационная колонка содержит катионообменник в Ag^+-форме, обладающий высокой емкостью. При взаимодействии со смолой HCl удаляется из элюента, так как образуется выпадающий в осадок хлорид серебра. Анализируемые кислоты не взаимодействуют с серебром (I) и проходят вторую колонку без изменения; их электропроводность и регистрируется детектором.

Описанный подход был успешно использован для разделения органических кислот и представляется особенно полезным для анализа низкомолекулярных полярных кислот, которые плохо разделяются обычными методами жидкостной хроматографии. Один из примеров такого разделения приведен на рис. 9.6. Анионы сильных неорганических кислот быстро проходят через колонку, отделяются от более слабых кислот и дают один (суммарный) пик.

Этот метод обладает одним серьезным недостатком. По мере того как во второй (компенсационной) колонке накапливается твердый хлорид серебра, увеличивается сопротивление колонки подаваемому в систему элюенту.

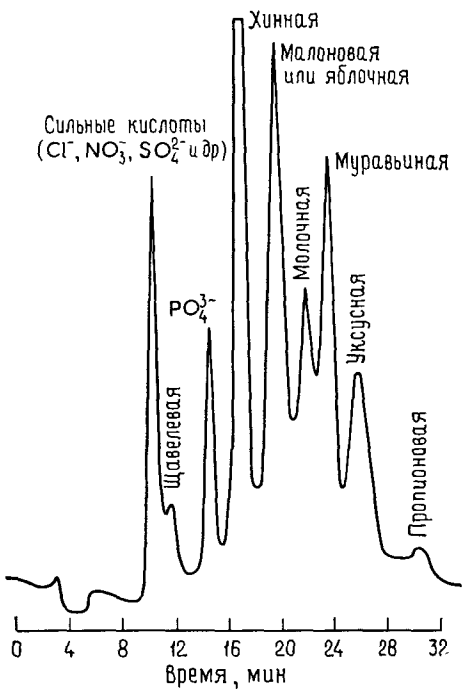


Рис. 9.6. Определение органических кислот в экстракте кофе (100-кратное разбавление) [10].

Колонка 250×9 мм с катионообменником ICE; элюент — 0,01 М HCl; детектирование кондуктометрическое после компенсационной колонки.

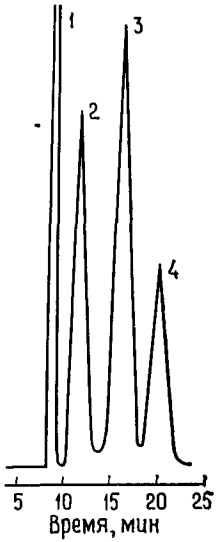


Рис. 9.7. Разделение гипофосфита, цитрата, лактата и цианида на колонке 300×9 мм со смолой AG50W-X4 [11].

Элюент — 0,001 М HCl; детектирование кондуктометрическое после компенсационной колонки. Отнесение пиков: *1* — гипофосфит; *2* — цитрат; *3* — лактат; *4* — цианид.

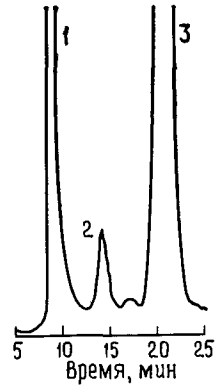


Рис. 9.8. Определение фторида и бикарбоната в водопроводной воде (условия эксперимента указаны в подписи к рис. 9.6) [11].

Отнесение пиков: *1* — сульфат; *2* — фторид; *3* — карбонат и бикарбонат.

Иногда работают с пластмассовыми колонками и отрезок, забитый хлоридом серебра, просто отрезают.

Описанным двухколоночным методом можно удовлетворительно разделять соли слабых как неорганических, так и органических кислот [11]. На рис. 9.7 показано превосходное разделение гипофосфита, цитрата, лактата и цианида. Как видно из рис. 9.8, можно также разделить фторид и бикарбонат и измерить с хорошей чувствительностью их содержание в водопроводной воде.

9.4. Ионоэксклюзионная распределительная хроматография в сочетании с ионной хроматографией

Фирма Dionex внесла изменения в конструкцию своих приборов, что позволяет одновременно определять соли слабых и сильных кислот [3] с помощью ИЭРХ и ионной хроматографии. Благодаря сочетанию этих двух методов становится доступным анализ более широкого круга анионов.

В процессе такого анализа можно выделить четыре основные стадии: 1) введение смеси солей слабых и сильных кислот; 2) исключение сильных кислот и накопление их в концентрирующей колонке; 3) разделение и детектирование слабых кислот методом ионного исключения; 4) разделение и детектирование сильных кислот методом ионной хроматографии.

Сочетание ионоэксклюзионной и ионной хроматографии впервые использовали для разделения карбоната, хлорида, хлората и сульфата в образцах каустической соды. На ионоэксклюзионной колонке эффективно нейтрализуется огромное количество ионов OH^-, благодаря чему можно отделить карбонат от остальных ионов. Этот же метод использовали для определения сульфата, ацетата и формиата в рассоле [3] и солей слабых и сильных кислот в экстрактах кофе [5], вине [12] и в газированных напитках [13]. Можно ожидать, что сочетание ионоэксклюзионной и ионной хроматографии найдет широкое применение для анализа смесей сложного состава, таких, как биологические жидкости [14], гальванические растворы [15] и многие другие.

Литература

1. *Wheaton R. M., Bauman W. C.* Ind. Eng. Chem., 1953, **45**, 228.
2. *Jupille T., Gray M., Black B., Gould M.,* Amer. Lab., 1981, **13**, 80.
3. *Rich W., Smith F., Jr., McNeil L., Sidebottom T.* In: Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, J. D. Mulik, E. Sawicki (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1979, Chapter 2.
4. *Harlow G. A., Morman D. H.* Anal. Chem., 1964, **36**, 2438.

5. *Tanaka K., Ishinzuka T.* J. Chromatogr., 1979, **174**, 153.
6. *Turkelson V. T., Richards M.* Anal. Chem., 1978, **50**, 1420.
7. *Scobell H. D., Brobst K. M., Steel E. M.*, Cereal Chemistry, 1977, **54**, 905.
8. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. — М., Мир, 1973, гл. 9.
9. *Takata Y., Muto G.* Anal. Chem., 1973, **45**, 1864.
10. Dionex Corporation Application Note No. 19, Sunnyvale, CA, April 1979.
11. Pohlandt C. Report No. 2107, National Institute for Metallurgy, Randburg, South Africa, 1981.
12. Dionex Corporation Application Note No. 25, Sunnyvale, CA, June 1979.
13. Dionex Corporation Application Note No. 25, Sunnyvale, CA, Sept. 1980.
14. *Frye J., Meyer N.* The Analysis of Weak Acids by Ion Chromatography Inclusion, 22nd Rocky Mountain Conf. on Anal. Chem., Denver, Colorado, 1980.
15. *Pohlandt C. S.* Afr. J. Chem., 1981, в печати.