

УДК 543.544

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ ПРИ ИХ ПРОТОЧНОМ СОРБЦИОННО-ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ

М.А. Статкус, К.Б. Емельянов, Г.И. Цизин

(кафедра аналитической химии; e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Предложена методика изучения взаимного влияния ионов при их сорбционно-ионохроматографическом определении. Методика включает выбор математической модели для описания динамики сорбции ионов в данной системе, расчет термодинамических и кинетических параметров сорбции ионов, построение изотерм сорбции микрокомпонента в широком диапазоне концентраций сопутствующих компонентов раствора. Методика использована для изучения сорбции нитрата в присутствии гидрокарбоната и сульфата. Показано, что динамика сорбции нитрата удовлетворительно описывается внешнедиффузионной моделью. Полученные данные использованы для прогноза зависимости степени извлечения нитрата от объема пробы, содержащей сульфат; адекватность прогноза подтверждена экспериментально.

Определение неорганических и органических ионов необходимо при анализе различных вод и растворов. Наиболее универсальным методом решения таких задач является ионная хроматография (ИХ) [1]. К достоинствам этого метода следует отнести высокую чувствительность определения (пределы обнаружения некоторых ионов составляют 0,5–1 мкг/л без предварительного концентрирования), возможность относительно быстро определять одновременно большое число ионов в малом объеме анализируемого образца, широкий диапазон определяемых содержаний ионов и полную автоматизацию определения. Среди недостатков метода следует отметить сложность синтеза необходимых для разделения ионов ионообменников и более низкую эффективность разделения ионов по сравнению с ВЭЖХ [2].

Метод ИХ позволяет определять неорганические анионы и катионы, а также ионы органических кислот и оснований. Типичными объектами ИХ-анализа являются природные и сточные воды, атмосферные осадки, а также многие технологические растворы, в которых требуется определять анионы, например неорганические (фторид, хлорид, нитрат, бромид и сульфат). Диапазоны концентраций неорганических анионов в водах могут быть весьма широкими – от следовых концентраций в особо чистой воде, например единиц мкг/л хлорида и сульфата в водах тепловых контуров электростанций [3], до макрокonzентраций, например десятков г/л хлорида в морской воде [4]. Для повышения чувствительности определения ионов применяют концентрирование (чаще всего сорбционное).

Определяемые ионы концентрируют и при анализе растворов, содержащих большие количества сопут-

ствующих компонентов, присутствующих в растворе в ионной форме. Решение таких задач осложнено низкой селективностью ионообменных процессов и малой емкостью сорбционных колонок, используемых для концентрирования.

Настоящая работа посвящена разработке подходов, позволяющих учитывать и предсказывать взаимное влияние ионов на стадии концентрирования.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Элюенты и модельные растворы ионов готовили на деионизованной воде с удельным сопротивлением не менее 18,0 МОм.

Растворы карбоната и гидрокарбоната натрия концентрацией 1 М готовили, растворяя навески соответствующих солей в деионизованной воде. Использовали соли (“Merck”, Германия) со степенью чистоты “GR for analysis”. Растворы нитрата и сульфата готовили разбавлением аттестованных растворов концентрацией 1 мг/мл (“Экоаналитика”, Россия).

Элюенты готовили непосредственно перед проведением экспериментов из 1 М растворов карбоната и гидрокарбоната натрия, разбавляя их деионизованной водой. Для подавления фоновой электропроводности элюента использовали 0,05 М раствор серной кислоты “х.ч.” (“Химмед”, Россия) в дистиллированной воде.

Все растворы готовили и хранили в полиэтиленовой посуде (“Vitalab”, Германия).

Оборудование. Для сорбционного ИХ-анализа растворов использовали комплекс оборудования, состоящий из узлов серийно выпускаемого оборудования (“Аквилон”, Россия). Комплекс включал три преци-

зионных насоса высокого давления (“*Стайер*” серии I и серии II), кондуктометрический детектор с аналоговым (интеграторным) выходом (“CD-510”) и внешний двухканальный 18-битный аналого-цифровой преобразователь (“E-18 AQU ADC”), анионный капиллярный подавитель электропроводности элюента “АМП-01”, два 6-портовых инъекционных крана модель № 9740-001 (“*Rheodyne*”, США), хроматографическую колонку “*Star-Ion A300*” (100×4,6 мм) (“*Phenomenex*”, США). В качестве колонки для концентрирования использовали защитную колонку для “*Star-Ion A300*” (10×4,6 мм). Сорбент в обеих колонках был одинаковым (на основе сополимера стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами). Размер частиц сорбента составлял 7,5 мкм.

Растворенные газы удаляли из растворов с использованием ультразвуковой ванны (УЗВ) объемом 1,3 л (ПКФ “*Canfup*”, Россия). Аналогичную процедуру применяли для ускорения растворения веществ.

Для регистрации хроматограмм и динамических выходных кривых использовали программное обеспечение “*Мультиском 2.4*” (“*Ampersand Ltd.*”, Россия). Решение прямых и обратных задач динамики сорбции проводили в среде Matlab 7.0 (“*MathWorks Inc.*”, США) и “*Femlab/Comsol 3.2*” (“*Comsol AB*”, Швеция).

Результаты и обсуждение

В соответствии с целью работы изучали взаимное влияние неорганических анионов при их проточном сорбционном ионохроматографическом определении, а также разрабатывали подход, обеспечивающий прогноз взаимного влияния с использованием математических моделей динамики сорбционных процессов.

При сорбционном ИХ-анализе растворов часто приходится определять ионы-микрокомпоненты в присутствии значительных количеств других ионов. При этом в силу малой селективности ионообменных процессов, как правило, происходит падение степени извлечения определяемого компонента. Для оценки систематической погрешности при определении ионов в таких условиях целесообразно разработать математическое описание процесса сорбции, которое позволит прогнозировать степень извлечения микрокомпонента в присутствии различных концентраций макрокомпонентов. В рамках настоящей работы для этих целей использовали так называемые детерминированные модели динамики сорбции, основанные на уравнениях в частных производных. Эти уравнения и способы их

решения обсуждены в ряде монографий [5–7]. Однако аналитические решения удается получить лишь в небольшом числе частных случаев; в более сложных случаях прибегают к численным методам. В настоящей работе системы уравнений решали численно с помощью программного пакета *Femlab*.

Математические модели динамики сорбции. В структуру использованных моделей входят три основных уравнения: уравнение материального баланса, кинетики и термодинамики массопереноса. Уравнение материального баланса для однокомпонентной системы имеет вид [8]:

$$\frac{f}{V'_g} \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{D_1}{V_g^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где v – геометрический объем пустой колонки от ее начала ($v = 0$) до данной точки, f – объемная скорость пропускания раствора, ε – доля свободного объема в заполненной сорбентом колонке, D_1 – коэффициент продольной дисперсии, V_g – общий геометрический объем колонки без сорбента, $c(x)$ и $a(x)$ – усредненные концентрации микрокомпонента в фазе (раствора и сорбента соответственно) в элементарном поперечном сечении с координатой x . Концентрацию в растворе рассчитывали на единицу объема раствора, в сорбенте – на единицу объема всей среды (колонки).

Массоперенос компонента из фазы раствора в фазу сорбента описывали в рамках внешнедиффузионной кинетики. При этом полагали, что скорость изменения концентрации микрокомпонента в фазе сорбента пропорциональна разности текущей и равновесной концентраций микрокомпонента в растворе [8]:

$$-\frac{a}{t} = \beta(c(x,t) - c_{\text{равн}}(x,t)), \quad (2)$$

где β – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса, c^{-1} .

В случае, если изотерма сорбции микрокомпонента линейна, коэффициент распределения равен:

$$K_d = \frac{a_{\text{равн}}}{c_{\text{равн}}} = \text{const}. \quad (3)$$

С учетом уравнения (3), уравнение (2) примет вид:

$$-\frac{a}{t} = \beta(c(x,t) - \frac{a(x,t)}{K_d}). \quad (4)$$

В монографии [9] приведены уравнения, выражающие зависимость коэффициентов диффузионного массопереноса от степени заполнения сорбента. В случае внешнедиффузионной модели эта зависимость выражается следующим образом:

$$\beta = \frac{\beta_1}{a \beta_2}. \quad (5)$$

Для дальнейших расчетов использовали как выражение (4) (внешнедиффузионная модель с постоянными параметрами – далее Модель 1), так и выражения (4, 5) (внешнедиффузионная модель с переменными параметрами – Модель 2).

Расчет параметров моделей. Для нахождения значений параметров, входящих в модели, решали так называемые обратные задачи динамики сорбции. В рамках математической физики эти задачи относят к обратным задачам идентификации постоянных коэффициентов [7]. Универсальных и корректных методов решения таких задач на настоящий момент не предложено. Однако наиболее часто используемым (и рекомендуемым) для решения подобных задач методом является итерационная оптимизация [7]. Данный метод использовали и в настоящей работе.

Запишем в общем виде структуру модели динамики сорбции:

$$c(x, t) = M \left[c_{\text{нач}}(x), c_{\text{входн}}(t), p \right], \quad (6)$$

где $c(x, t)$ – решение системы уравнений M при заданных: начальном распределении концентрации микрокомпонента по системе $c_{\text{нач}}(x)$, концентрации микрокомпонента на входе в колонку $c_{\text{входн}}(t)$ и вектора значений параметров уравнений p . В результате динамического эксперимента мы получаем функцию $c_{\text{эксп}}(x, t)$ – как правило, ее сечение в некоторой точке $c_{\text{эксп}}(x_0, t)$. В дальнейших рассуждениях будем опускать переменные координаты. Под идентификацией параметров обычно понимают поиск такого вектора $p_{\text{опт}}$ при котором

$$c_{\text{эксп}} = M \left[c_{\text{нач}}, c_{\text{входн}}, p_{\text{опт}} \right]. \quad (7)$$

Так как экспериментальные данные неизбежно содержат случайные погрешности, очевидно, что даже в случае полной идентичности модели и экспериментальной системы получить решение задачи (7) в общем случае невозможно. Поэтому сформулируем задачу по-другому: поиск такого $p_{\text{опт}}$, для которого оп-

ределенное некоторым образом расстояние (δ) между функциями c и $c_{\text{эксп}}$ минимально. Так как в большинстве случаев результаты эксперимента выражены в виде набора из k пар точек $\{t_i, c_i\}_{1 \leq i \leq k}$, т.е. являются не функцией, а вектором значений функции в точках $\{t_i\}$, имеет смысл определить расстояние между функциями c и $c_{\text{эксп}}$ следующим образом:

$$\delta = \left\| c, c_{\text{эксп}} \right\| = \frac{1}{k} \sum_i^k (c(t_i) - c_{i, \text{эксп}})^2. \quad (8)$$

Поиск $p_{\text{опт}}$ при неизвестном аналитическом виде зависимости $c(p)$ (большинство задач динамики сорбции относятся именно к такому случаю) осуществляют с помощью различных итерационных процедур [10].

Предварительные эксперименты. Определяли объем, занимаемый раствором в колонке для концентрирования (мертвый объем колонки V_m). Для этого вводили в поток раствора гидрокарбоната 20 мкл воды, по времени выхода пика воды с учетом мертвого объема системы без колонки для концентрирования рассчитывали мертвый объем колонки.

Для определения количества нитрата, сорбированного на колонке для концентрирования, получали зависимость площади пика нитрата на хроматограмме от его количества во введенной пробе. Градуировочные зависимости строили при прямом ИХ-определении нитрата. Для этого регистрировали хроматограммы на колонке “Star-Ion A300”, вводя по 20 мкл раствора нитрата.

Изучение кинетики и термодинамики сорбции нитрата. Для расчета кинетических и термодинамических параметров сорбции нитрата на сорбенте “Star-Ion A300” получили серию динамических выходных кривых (ДВК) при различных концентрациях фонового электролита: $c_{\text{HCO}_3^-} = 0,5\text{--}2,0$ мМ и постоянной концентрации нитрата 2,0 мг/л. Для этого пробу пропускали через колонку с постоянной скоростью 1 мл/мин и регистрировали зависимость электропроводности раствора на выходе из колонки от объема пропущенной пробы. Наблюдали достаточно хорошую воспроизводимость ДВК. Проводили решение обратных задач динамики сорбции для расчета параметров моделей 1 и 2.

На первом этапе проводили сравнение качества описания полученных экспериментальных данных в рамках моделей 1 и 2; для этого сопоставляли величины δ/N (N – число экспериментальных точек в ДВК), полученные в результате оптимизации

Таблица 1

Величины $\delta/N \cdot 10^4$, рассчитанные для различных ДВК и моделей 1 и 2

$c_{\text{HCO}_3^-}$, мМ	Модель	
	1	2
0,5	2,3	4,2
1,0	6,6	0,9
1,4	6,4	2,2
1,7	7,0	1,0
2,0	8,3	2,5

Таблица 2

Значения параметров модели 2, рассчитанные для различных концентраций фонового электролита

$c_{\text{HCO}_3^-}$, мМ	$\beta_1, \text{с}^{-1}$	β_2	K_d , мл/мл
0,5	$0,9 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,5$	10 ± 2
1,0	$0,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$
1,4	$0,48 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$
1,7	$0,38 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,2$
2,0	$0,4 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$

(табл. 1). Визуально качество описания можно оценить по рис. 1.

Как видно из табл. 1, наилучшее согласование между экспериментальными и теоретическими ДВК достигнуто в рамках модели 2. Эту модель и использовали для дальнейших расчетов. В табл. 2 представлены значения параметров модели 2, рассчитанные для всех полученных ДВК.

Практический интерес представляет сорбция нитрата из растворов, в которых его концентрация находится на уровне мкг/л. Однако при таких концентрациях метод прямого получения ДВК, описанный выше, не может быть применен вследствие недостаточной чувствительности детектора. Для проверки предсказательной силы модели 2 изучали сорбцию нитрата при его малых концентрациях (2 мкг/л) и сопоставляли полученные данные с рассчитанными по модели 2 при найденных значениях параметров.

Для изучения динамики сорбции низких концентраций ионов через колонку для концентрирования пропускали заданный объем пробы, после чего проводили десорбцию извлеченных ионов хроматографическим элюентом, перенос в аналитическую колонку и регистрацию хроматограммы. Из полученных хроматограмм рассчитывали количество извлеченного нитрата. Рассчитывали теоретическую зависимость ко-

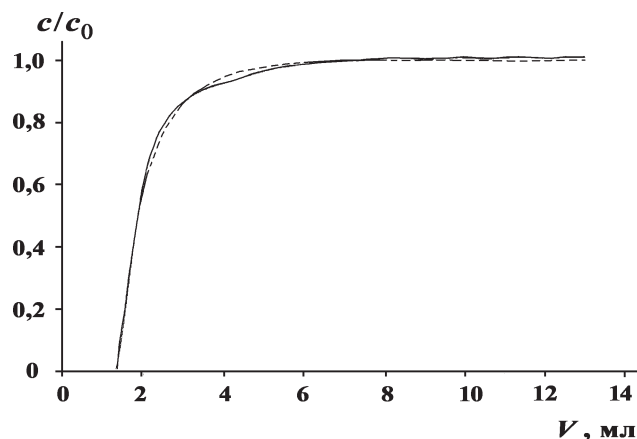


Рис. 1. Сравнение экспериментальной и рассчитанной в рамках модели 2 ДВК. Экспериментальные данные – сплошная линия, рассчитанные значения – пунктирная линия (c/c_0 – отношение концентрации нитрата на выходе из колонки к концентрации в исходном растворе). Экспериментальная ДВК сорбции нитрата (2,0 мкг/л) получена на колонке с сорбентом “Star-Ion A300” ($c_{\text{HCO}_3^-} = 2,0$ мМ; скорость пропуска пробы 1 мл/мин)

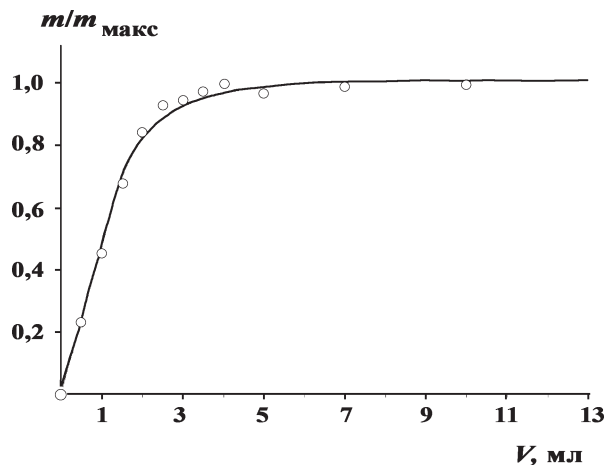


Рис. 2. Зависимость количества извлеченного на колонке с сорбентом “Star-Ion A300” нитрата от объема пробы, пропущенного на стадии сорбции. Символ \circ соответствует значениям, полученным экспериментально, сплошная линия – рассчитанным значениям. $c_{\text{HCO}_3^-} = 1,7$ мМ, $c_{\text{NO}_3^-} = 2,0$ мкг/л (скорость пропуска пробы 1 мл/мин; $m/m_{\text{макс}}$ – отношение массы нитрата, сорбированного на колонке, к максимальному количеству сорбированного нитрата в ходе данного эксперимента)

личества извлеченного на сорбенте нитрата от объема пропущенной пробы. Для этого использовали модель 2, значения параметров принимали соответственно: $\beta_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$; $\beta_2 = 0,7$; $K_d = 3,1 \text{ мл/мл}$. Экспериментальная и теоретическая кривые представлены на рис. 2, где показано, что рассчитанная и экспериментально полученная кривые хорошо совпадают. Это позволяет считать предложенную модель справедливой и для описания сорбции малых (порядка мкг/мл) концентраций нитрата.

Построение изотерм сорбции. Основным физико-химическим параметром, определяющим поведение микрокомпонента в сорбционной системе, является коэффициент распределения, или в общем случае изотерма сорбции. Концентрации определяемого и сопутствующих ионов в реальных образцах могут изменяться в широких пределах, поэтому для прогноза степени извлечения микрокомпонента необходимо получить изотермы его сорбции в присутствии различных количеств сопутствующих анионов.

Строили изотермы сорбции нитрата в присутствии различных концентраций сульфата и гидрокарбоната. Для этого пропускали через колонку для концентрирования раствор с различным содержанием ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} до достижения состояния равновесия. Затем с помощью петли-дозатора вводили в поток 20 мкл раствора, содержащего 4–20 мг/л нитрата. По времени выхода пика определяли коэффициент рас-

пределения нитрата. Коэффициенты распределения рассчитывали, используя соотношение (9):

$$K_d = \frac{V_r'}{V_s} - \frac{V_r}{V_s} \frac{V_m}{V_s}, \quad (9)$$

где V_r' – исправленный объем удерживания пика нитрата. На всем изученном интервале концентраций изотермы сорбции нитрата линейны ($R^2 > 0,999$).

Для учета влияния сопутствующих ионов на сорбцию нитрата получали набор коэффициентов распределения нитрата в присутствии разных концентраций сульфата (0–6 мг/л) и фонового электролита ($c_{\text{HCO}_3^-} = 0,5\text{--}1,7 \text{ мМ}$). Таким образом, была получена зависимость значений коэффициентов распределения от концентрации гидрокарбоната и сульфата (рис. 3).

Прогноз зависимости степени извлечения нитрата от объема пробы в присутствии сульфата. Полученную на предыдущих этапах работы информацию о кинетике (зависимость коэффициентов β от концентрации гидрокарбоната) и термодинамике (зависимость K_d от концентрации гидрокарбоната и сульфата) сорбции нитрата использовали для прогноза зависимости степени его извлечения (R) от пропущенного объема пробы. Типичная зависимость представлена на рис. 4. Для подтверждения правильности процедуры прогнозирования провели сопоставление зна-

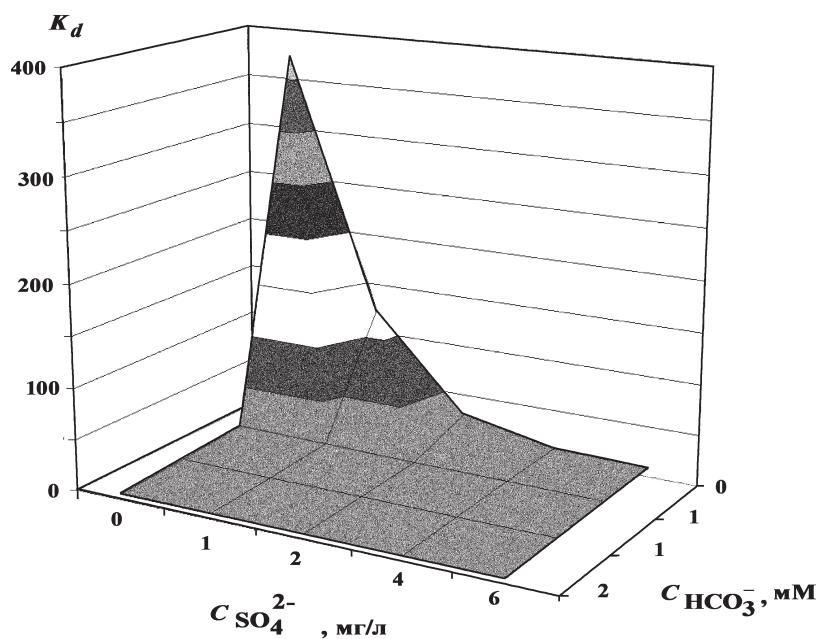


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения нитрата от концентрации гидрокарбоната и сульфата

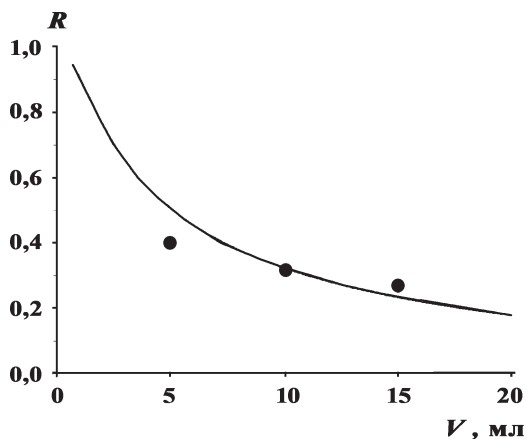


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных степеней извлечения нитрата на сорбенте "Star-Ion A300". Сплошная линия соответствует рассчитанным значениям, символ • соответствует значениям, полученным экспериментально

чений R , рассчитанных и определенных экспериментально. Как видно из рисунка, наблюдается достаточно хорошее согласование между рассчитанными и экспериментально полученными величинами степени извлечения.

Таким образом, предложена методика изучения взаимного влияния ионов при их сорбционном ионохроматографическом определении, которая состоит из следующих основных этапов: выбор структуры математической модели, расчет коэффициентов массопереноса и распределения микрокомпонента, построение изотерм сорбции микрокомпонента в широком диапазоне концентраций сопутствующих компонентов пробы. Предложенный подход использован для прогноза степени извлечения нитрата при изменении в широком диапазоне концентраций мешающих ионов; адекватность прогноза подтверждена экспериментально.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32178-а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-8627.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фриц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984.
2. Шнигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и применение в анализе вод. М., 1990.
3. Balkoni L., Pascali R., Sigon F. // Anal. Chim. Acta. 1986. **179**. P. 419.
4. Bin Abas M.R., Takruni I.A., Abdullah Z. et al. // Talanta. 2002. **58**. P. 883.
5. Самарский А.А. Теория разностных схем. М., 1977.
6. Фарлоу С. Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров. М., 1985.
7. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Численные методы решения обратных задач математической физики. М., 2004.
8. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М., 1983.
9. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1970.
10. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. N.Y., 1999.

Поступила в редакцию 06.09.07

INTERFERENCE OF ANIONS IN ON-LINE SORPTION-ION CHROMATOGRAPHY DETERMINATION

M.A. Statkus, K.B. Emelyanov, G.I. Tsysin

(Division of Analytical Chemistry)

A technique for investigation of interference of anions in on-line sorption-ion chromatography determination was proposed. This technique includes the choice of mathematical model for describing the sorption dynamics, calculation of thermodynamic and kinetic properties of ion sorption in the given system, plotting of sorption isotherms of microcomponent in a wide range of concentrations of interfering macrocomponents. This technique was used for investigation of sorption of nitrate in presence of sulphate and hydrocarbonate ions. It was shown that nitrate sorption dynamics is adequately described by model of external diffusion. The data obtained were used for forecast of dependence of recovery levels of nitrate on volume of sample containing sulphate ions. The accuracy of the forecast was proved experimentally.