

УДК 543.544.6

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АНИОНОВ. ОСОБЕННОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

О.Н. Обрезков, С.В. Трифонова, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Показана нелинейная зависимость кондуктометрического сигнала от концентрации аниона в пробе при элюировании водными растворами солей слабой кислот. Эта зависимость удовлетворительно описывается полиномом третьей степени. Диапазон линейности градуировочного графика зависит от концентрации элюента и обменной емкости разделяющего ионообменника, причем этот диапазон шире при использовании площади пика.

Ионная хроматография является одним из наиболее эффективных методов определения анионов в растворе. С этой целью часто используют традиционный двухколочный вариант с кондуктометрическим детектированием при элюировании разбавленными растворами солей угольной кислоты. Кондуктометрический детектор универсален при определении веществ ионного характера в полярной (водной) среде, хотя он менее чувствителен и более зависим от внешних условий по сравнению с селективными детекторами [1, 2].

К общим характеристикам кондуктометрического детектора можно отнести достаточно высокий и предсказываемый отклик на сигнал элюента и определяемых ионов, пропорциональность сигнала количеству или концентрации определяемого иона в пробе в широком диапазоне. Согласно литературным данным, линейная зависимость сигнала кондуктометрического детектора от концентрации электролита наблюдается в интервале $10^{-2} - 10^5$ мкСм [1], с относительной чувствительностью (минимально определяемая концентрация при отношении сигнал/шум = 2:1) 10^{-8} г/мл [1, 2]. Следует отметить, что литературные данные о линейном диапазоне градуировочных графиков в ионной хроматографии немногочисленны и противоречивы: 0–20 мкг/мл [3, 4]; 0–80 мкг/мл [5]; 0.05–100 или 200 мкг/мл [6]. В работе [7] приведены следующие диапазоны линейной зависимости высоты хроматографического пика от концентрации определяемого аниона (мкг/мл): 0.1–20 (F⁻); 0.1–20 (Cl⁻); 0.5–50 (NO₂⁻); 0.5 – 200 (Br⁻); 0.5–120 (SO₄²⁻); 0.2–150 (NO₃⁻). Вероятно, границы линейного диапазона определяются как условиями хроматографического эксперимента, так и способом построения градуировочной зависимости (по высоте или по площади пика).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на ионном хроматографе «IC-5000» (Eppendorf-Netheler Hinz GmbH, Division Biotronik GmbH, Германия), для разделения использовали колонки размером 4×200 мм, 3×100 мм и 3×150 мм. Объем вводимой пробы составлял 5 мкл, детектирование осуществляли кондуктометрическим способом. Элюировали 2 мМ раствором Na₂CO₃. Растворы готовили растворением соответствующих соединений квалификации «х.ч.» в деионированной воде. В качестве регистрирующего устройства использовали интегратор «Chromatopac CR-3A» (Shimadzu, Япония). Обработку результатов и необходимые расчеты проводили с помощью многоцелевой программы CHEMEX.

Результаты и их обсуждение

Общая электропроводность водного раствора соли двухосновной кислоты [8]

$$\begin{aligned} \kappa &= \lambda_{\text{H}}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + (\lambda_{\text{HA}}\alpha_1 + \lambda_{\text{A}}\alpha_2)C_x + \sum \lambda_i[\text{K}_i] \\ &= \kappa_1 + \lambda_x C_x + \sum \lambda_i[\text{K}_i], \end{aligned}$$

где K_i – однозарядный катион; $\kappa_1 = \kappa_{\text{H}} + \kappa_{\text{OH}} = \lambda_{\text{H}}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$, См·см²; $\lambda_x = \lambda_{\text{HA}}\alpha_1 + \lambda_{\text{A}}\alpha_2$, См·см²; C_x – аналитическая концентрация анионов двухосновной кислоты в элюенте, моль/л; $\lambda_i \cong \lambda_{\infty i}$ – молярная электропроводность i -го иона (аниона или катиона), См·см²/моль; α_1 и α_2 – доли разнозарядных анионов HA⁻ и A²⁻ в растворе.

При элюировании анионов растворами солей угольной кислоты фоновый сигнал элюента снижается при прохождении последнего через подавляющую колонку в результате поглощения катионов на катионообменнике в H-форме и образования угольной кислоты. По-

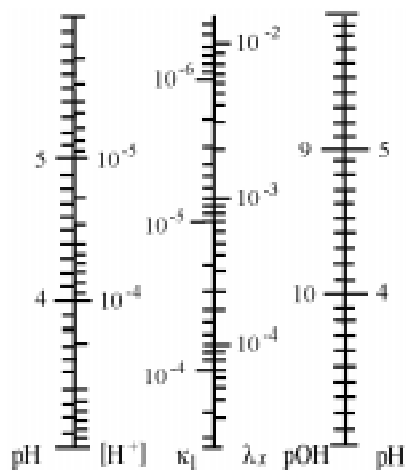


Рис. 1. Значения κ_1 и λ_x в зависимости от pH раствора

этому на выходе из второй колонки $\sum \lambda_i [K_i] = 0$ и, следовательно, $\kappa = \kappa_1 + \lambda_x C_x$. Значение pH такого раствора, проходящего через кондуктометрическую ячейку, меньше 6. На рис. 1 приведены функциональные шкалы с значениями κ_1 и λ_x в интервале pH от 3 до 6. Расчет параметров проводится по точкам пересечения горизонтальной прямой, проведенной через одинаковые значения на шкалах pH, с соответствующими шкалами κ_1 и λ_x . Для вычисления общей электропроводности раствора κ необходимо значение, определенное по шкале λ_x , умножить на аналитическую концентрацию C_x , сложить с найденным по шкале значением κ_1 и учесть температурный коэффициент и постоянную кондуктометрической ячейки (функциональные шкалы построены для температуры 25°). В принципе вклад двухзарядных анионов в фоновую электропроводность незначителен, так как в этих условиях $\alpha_1 \gg \alpha_2$, поэтому диссоциацией угольной кислоты по второй ступени можно пренебречь, как и вкладом OH^- -ионов в фоновую электропроводность. Тогда

$$\kappa = \kappa_H + \lambda_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-], \quad (2)$$

причем

$$k_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (3)$$

Из уравнения (1) следует, что при использовании раствора соли слабой кислоты в качестве элюента фоновая электропроводность изменяется нелинейно при изменении pH. Поэтому при определении анионов в виде сильных кислот в полосе элюирования следует ожидать изменения фонового сигнала, зависящего от концентрации определяемого аниона. В некоторой степени влияние концентрации определяемого иона B^- на

величину кондуктометрического сигнала можно отразить, если эту концентрацию учесть в уравнениях материального баланса и электронейтральности

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{B}^-] = C_x, \quad (4)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{HCO}_3^-]. \quad (5)$$

Из уравнений (3–5) следует, что

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{(k_1 - [\text{B}^-])^2/4 + k_1 C_x} - (k_1 + [\text{B}^-])/2. \quad (6)$$

Величина аналитического сигнала с учетом уравнения (1) и предположения $\alpha_1 \gg \alpha_2$ характеризуется следующим выражением

$$G = \lambda_H [\text{H}^+] + \lambda_B [\text{B}^-] + \lambda_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]. \quad (7)$$

Тогда разность между величинами аналитического и фонового сигнала равна

$$\Delta G = G - \kappa = \Lambda_1 [\text{B}^-] + \Lambda_2 (A + [\text{B}^-]/2), \quad (8)$$

$$\text{где } \Lambda = (\lambda_B - \lambda_{\text{HCO}_3^-}); \quad \Lambda_2 = (\lambda_H + \lambda_{\text{HCO}_3^-});$$

$$A = \sqrt{(k_1 - [\text{B}^-])^2/4 + k_1 C_x} - \sqrt{k_1 (k_1/4 + C_x)}.$$

Очевидно, что вклад слагаемых в общую величину ΔG будет различным в зависимости от концентрации определяемого иона и величины k_1 , а также от молярных электропроводностей определяемого и элюирующего ионов.

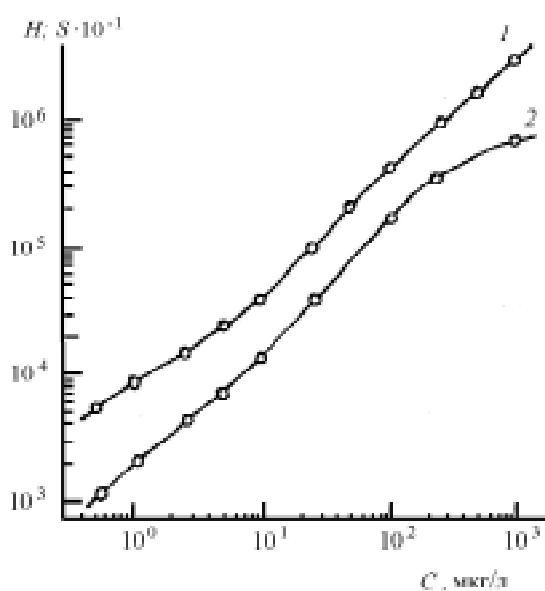


Рис. 2. Зависимость площади (1) и высоты (2) пика от концентрации сульфат-иона

**Отклонение экспериментальных и расчетных значений
высоты пика ($H_{\text{exp}} - H$, мкВ) при использовании
различных способов аппроксимации ($n = 5$)**

Концентрация аниона, мкг/мл	Линейная регрессия	Полиномиальная регрессия
10	-64.98	1.93
25	-52.23	-1.96
50	-28.47	-3.43
100	24.03	5.18
250	95.53	-2.07
500	98.05	0.48
1000	-73.93	-0.03

Экспериментальная зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого иона представлена на рис. 2. Градуировочный график в координатах концентрация – площадь пика (S) обладает более широким линейным диапазоном по сравнению с зависимостью высоты пика (H) от концентрации. В случае несимметричных пиков отклонения от линейности для

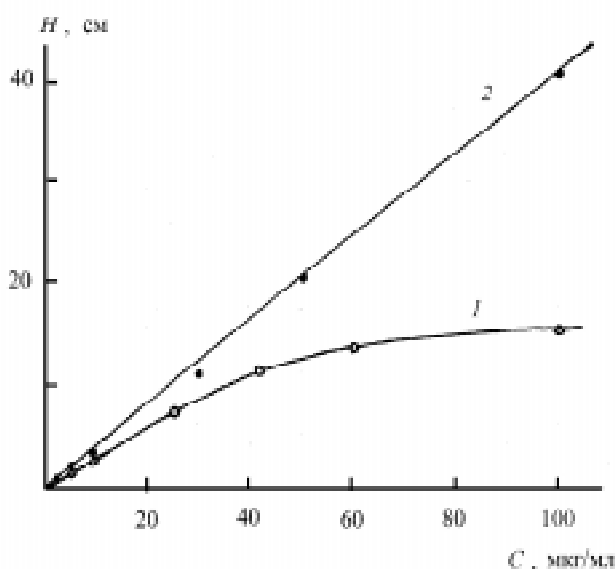


Рис. 3. Зависимость высоты пика от концентрации аниона.
1 – колонка 3x100 мм, 2 – колонка 3x200 мм

зависимости $H = f(C_B)$ становятся еще более заметными. На рис. 3 представлены зависимости $H = f(C_B)$, полученные при использовании двух различных анионообменников. Формирование более симметричных пиков приводит к расширению линейного диапазона (зависимость 1, рис. 3). Влияние концентрации определяемого иона на ширину пика начинает проявляться при степени заполнения обменной емкости 1–1.5 % и определяется не только природой иона, но и концентрацией элюента.

При определении анионов в интервале концентраций 0.1 – 2.0 ммоль/л отношение тангенсов углов наклона градуировочных зависимостей практически совпадает с величиной $(\lambda_B - \lambda_{\text{HCO}_3})/(\lambda_B - \lambda_{\text{HCO}_3})$. Например, отношение тангенсов углов наклона градуировочных графиков $S=f(C_B)$ для Cl^- и NO_3^- – ионов составляет 1.23, а отношение $(\lambda_{\text{Cl}} - \lambda_{\text{HCO}_3})/(\lambda_{\text{NO}_3} - \lambda_{\text{HCO}_3})$ равно 1.18. Тем не менее характер зависимостей, приведенных на рис. 2, 3, а также уравнение (8) свидетельствуют, что градуировочные графики в двухколоночной ионной хроматографии можно аппроксимировать прямой линией лишь на ограниченных концентрационных участках. При линейной аппроксимации расчетных значений $\Delta G = f(C_B)$ в диапазоне $10^{-7} - 10^{-1}$ моль/л на зависимости наблюдаются три участка с различными тангенсами углов наклона. Как уже отмечалось выше, характер зависимости определяется численными значениями параметров, входящих в уравнение (8). Если в этом уравнении учесть коэффициенты активности, то тангенс угла наклона зависимости $\Delta G = f(C_B)$ уменьшается на третьем участке на ~25%. Экспериментальные зависимости амплитуды аналитического сигнала от концентрации определяемого аниона хорошо аппроксимируются полиномом третьей степени (таблица). Поэтому нельзя определенно говорить о соответствии линейного диапазона зависимости кондуктометрического сигнала от концентрации бинарного электролита и линейного диапазона концентраций определяемого аниона. Нелинейный характер изменения аналитического сигнала в зависимости от концентрации определяемого аниона отражен в работе [9], похоже, что с подобными проблемами столкнулись и в работе [10], где авторы отмечают влияние pH анализируемой пробы на зависимость аналитического сигнала от концентрации фторида. Нелинейный характер градуировочных зависимостей отмечается в [7], где выделены два линейных диапазона зависимости $H = f(C)$ для PO_4^{3-} -иона: 0–25 и 30–80 мкг/мл.

К выводу о невозможности использовать единый градуировочный график в широком концентрационном

диапазоне приходят и в работе [4], отмечая большую систематическую погрешность в результате перенесения линейной градуировочной зависимости в область более высоких концентраций. В качестве основного фактора, влияющего на характер градуировочных графиков, авторы выделяют лишь симметрию пиков, не обращая внимания на соответствие значений, рассчитанных из площадей пиков для различных подвижных фаз. Полученные ими результаты не противоречат приведенным выше и в некоторой степени подтверждают их. По мнению авторов [6], типичная зависимость отклика кондуктометрического детектора от концентрации определяемого аниона состоит из трех участков: <2.5 мкг/мл; 2.5 – 110 мкг/мл и >110 мкг/мл, отличающихся по характеру друг от друга. Обобщение, сделанное авторами, вероятно справедливо в целом, хотя

границы линейного диапазона определяются условиями эксперимента и способом регистрации аналитического сигнала.

Проведенные исследования позволяют сформулировать практические рекомендации по количественному определению анионов методом двухколоночной ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием при элюировании раствором соли слабой кислоты. С целью снижения систематической погрешности и повышения экспрессности можно применять метод «трехточечной градуировки», когда концентрация определяемого аниона находится примерно в середине градуировочной зависимости, диапазон которой не превышает; ~1.5 порядка, или использовать полиномиальную регрессию для описания зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого аниона.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук И.В. Плетневу за любезно предоставленную программу СЕМЕХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М., 1980.
2. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Дж. Киркланда. М., 1980.
3. *McCormick M.J., Dixon L.M.* // *J. Chromatogr.* 1985. **322**. P. 478.
4. *Брагина Н.В., Картюк А.Д.* // *Заводск. лаб.* 1995. **61**. С. 1.
5. *Vynut M.A.O., Tyree Jr.S.Y., Weiser W.E.* // *Anal. Chem.* 1981. **53**. P. 1935.
6. *Smith F.C., Chang R.C.* The practice of ion chromatography. N.Y., 1983.
7. *Mosko J.A.* // *Anal. Chem.* 1984. **56**. P. 629.
8. *Добош Д.* Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М., 1980.
9. *Doury-Berthod M.* // *Anal. Chem.* 1985. **57**. P. 2257.
10. *Буяновская А.Г., Кузнецова М.Ю., Марценицена Е.Л.* // *ЖАХ.* 1995. **50**. С. 889.

Поступила в редакцию 13.06.96