EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1986, 35, 4

https://doi.org/10.3176/chem.1986.4.08

УДК 543.544

Я. ПЕНЧУК, Ю. ХАЛДНА, К. ИЛЬМОЯ

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АНИОНОВ МЕТОДОМ ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ: ИСПЫТАНИЕ СОРБЕНТА ТИПА ВАКС

(Представил О. Эйзен)

Ионная хроматография — широко используемый аналитический метод определения многих анионов и катионов. В ионной хроматографии разделение определяемых ионов осуществляется на специальных ионитах (сорбентах) с низкой обменной емкостью [1, 2]. Разработано два варианта этого метода: двухколоночный [1] и одноколоночный [2]. В первом случае поток элюента пропускается после разделяющей колонки через т. н. компенсационную колонку [3] в целях подавления электропроводности элюента. Низкая фоновая электропроводность элюента способствует достижению высокой чувствительности кондуктометрического детектора, генерирующего регистрируемый аналитический сигнал. В одноколоночном варианте ионной хроматографии, где компенсационная колонка отсутствует [2], используются элюенты с низкой электропроводностью, либо кондуктометрический детектор в нем заменяется на ультрафиолетовый абсорбционный [4]. Для рутинной аналитической работы более подходящим можно считать одноколоночный вариант ионной хроматографии, так как в этом случае отпадает необходимость в периодической регенерации компенсационной колонки. Следует, однако, отметить, что уже появились и устройства непрерывного действия для подавления электропроводности элюентов [5,6].

Метод ионной хроматографии особенно эффективен для определения анионов. Недавно предложены новые оригинальные отечественные сорбенты для разделения смесей анионов [7, 8]. В целях опробования одного из них — сорбента типа ВАКС [8] — в настоящей работе изучены зависимости эффективности и селективности колонок, заполненных указанным сорбентом, от трех факторов: скорости подачи элюента, концентрации фталатного элюента и обменной емкости сорбента.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на ионном хроматографе IVK-11 с кондуктометрическим детектированием ионов, сконструированном в СКБ АН ЭССР. Постоянная ячейка детектора 3,0 $см^{-1}$. Фоновые проводимости элюентов были в пределах 26—48 мкСм, аналитический сигнал регистрировали в диапазоне 0—100 мкСм (соответствует выходному сигналу 10 мВ, подаваемому на самопишущий электронный потенциометр).

Колонки из нержавеющей стали длиной 150 мм и внутренним диаметром 2 мм заполняли под давлением 8—9 МПа сорбентами, суспендированными во фталатном элюенте.

Сорбенты типа ВАКС синтезировали по методике [8]. Исходным материалом служил сферон 100 000 фирмы «Lachema» (ЧССР), фракция

25—40 мкм. Соотношение клеящее вещество:анионит поддерживали равным 1 : (10±2). Сорбенты разной обменной емкости (от 0,03 до 0,15 мэкв/г) получали путем добавления соответствующих количеств растворов клеящего вещества (коллоксилина ПСВ) и анионита (ВА-2) к сферону 100 000.

В качестве элюентов использовали водные растворы фталата калия ч. д. а. с концентрацией от 0,5 до 1,5 мМ. Хроматографические колонки испытывали стандартным раствором, содержащим ионы хлорида (5 мг/дм^3), нитрата (10 мг/дм^3) и сульфата (15 мг/дм^3). Объем вводимой пробы 100 мм^3. Стандартный анализируемый раствор приготовляли из соответствующих натриевых солей ч. д. а.

Обменную емкость колонок определяли по двум методикам. По методике А смолу переводили в карбонатную форму и промывали деионизированной водой для удаления остатка карбоната. Емкость смолы определяли, переводя навеску сорбента из карбонатной формы в хлоридную промыванием 1—2 мМ HCl. При этом учитывали объем колонки, занимаемый элюентом. По методике Б смолу переводили в нитратную форму, промывали деионизированной водой и замещали нитрат ионами фталата. Элюированное количество нитрата определяли методом ионной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Для выявления влияния объемной скорости элюента изучали зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости подачи элюента [9] (табл. 1). Для оценки разделяющей способности колонки вычисляли три величины: относительное удерживание

$$\alpha_{NO_3^-/SO_4^{2-}} = (t_{R2} - t_0)/(t_{R1} - t_0), \qquad (1)$$

где t_{R2} и t_{R1} — времена удерживания соответственно сульфат- и нитрат-ионов, мин, t_0 — время удерживания несорбирующего иона, мин; массовое отношение распределения (коэффициент емкости k') [9, 10]

$$k' = (t_R - t_0)/t_0 \qquad (2)$$

и разделение

$$R_{NO_3^-/SO_4^{2-}} = 2(t_{R2} - t_{R1})/(\omega_2 - \omega_1), \qquad (3)$$

где ω_2 и ω_1 — ширины пиков соответствующих ионов у основания.

Исследования показали, что эффективность колонки снижается почти вдвое при увеличении объемной скорости от 0,3 до 1,5 см^3/мин. При этом время анализа уменьшается с 9,5 до 2,1 мин. Вычисленное по уравнению (3) разделение [9] возрастает от 1,75 при 1,5 см^3/мин до 2,36 при 0,3 см^3/мин. Разделение улучшается за счет повышения эффективности колонки. Следует отметить, что селективность колонки остается постоянной в пределах ошибок эксперимента (см. табл. 1).

Для изучения второй зависимости проводили серию опытов при постоянной скорости элюента, но с изменением его концентрации от 0,5 до 1,5 мМ. Согласно уравнению

$$\lg(t') = (-y/x)\lg c + y/x \lg(\text{емк.}) - C, \qquad (4)$$

где y, x — заряды элюированного и элюирующего анионов соответственно, C — константа, логарифм исправленного времени удерживания (t', мин) линейно связан с логарифмом концентрации элюента (c) при постоянстве обменной емкости смолы (емк., мэкв/г), объемной скорости и pH [10].

Таблица 1

Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (H), коэффициента емкости (κ'), относительного удерживания (α) и разделения (R) от объемной скорости (F) элюента

Условия: колонка 150×2 мм, емкость смолы ВАКС 0,10 мэкв/г, элюент — фталат калия 1 мМ, pH 5,2 (здесь и в табл. 2 и 5).

F, см³/мин	NO_3^-		SO_4^{2-}		$R_{NO_3^-/SO_4^{2-}}$	$\alpha_{NO_3^-/SO_4^{2-}}$	Полное время анализа, мин
	H, мм	κ'	H, мм	κ'			
1,5	0,58	2,8	0,67	5,7	1,75	2,0	2,1
1,3	0,54	2,7	0,64	5,7	1,87	2,1	2,4
1,1	0,48	2,8	0,54	5,6	1,98	2,0	2,8
0,9	0,41	2,8	0,51	5,7	2,03	2,0	3,3
0,7	0,38	2,9	0,47	6,0	2,07	2,0	4,1
0,5	0,36	2,9	0,41	5,7	2,35	2,0	5,8
0,3	0,31	3,0	0,38	5,7	2,36	1,9	9,5

Таблица 2

Исправленные времена удерживания (t'), высота эквивалентной теоретической тарелки (H), коэффициенты емкости (κ') и относительное удерживание (α) на смоле ВАКС (емкость 0,10 мэкв/г) при объемной скорости 0,9 см³/мин

c, мМ	NO_3^-			SO_4^{2-}			$\alpha_{NO_3^-/SO_4^{2-}}$	Полное время анализа, мин
	t', мин	H, мм	κ'	t', мин	H, мм	κ'		
0,5	4,82	0,33	3,86	11,8	0,39	9,44	2,45	15
1,0	3,55	0,31	2,84	7,15	0,38	5,78	2,04	9,5
1,5	2,88	0,28	2,30	4,80	0,39	3,84	1,67	6,8

Результаты, полученные в этой серии экспериментов (табл. 2), говорят о том, что ВЭТТ не зависит от концентрации элюента в пределах ошибок измерения (s_R=0,02). Относительное удерживание $\alpha_{NO_3^-/SO_4^{2-}}$ растет по мере убывания концентрации элюента, что связано с различными углами наклона зависимостей $\lg(t')=f(c)$ для нитрат- и сульфат-ионов.

Преобразовав уравнение (4), для расчета регрессионной кривой $t'=f(c)$ получим

$$y_i=A+Bx_i, \qquad (5)$$

где $A=x/y$ lg (емк.) — C, $B=-y/x$ (табл. 3).

Если считать, что при pH 5,2 элюирующий анион находится в форме двухзарядного фталата, то теоретическое значение коэффициента B равно 1 для двухзарядного иона (сульфата) и 0,5 для однозарядного иона (нитрата) [10]. Как видно из табл. 3, вычисленные значения B действительно близки к указанным.

Третью зависимость изучали на колонках одинаковых размеров (150×2 мм), заполненных смолами разной обменной емкости. При этом емкость сорбента измеряли по методикам А и Б (табл. 4). Различие в результатах оказалось статистически незначимым.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (5), их стандартные отклонения (s_B и s_A), коэффициенты корреляции (r) и отношение общей дисперсии (s_0) к диапазону измерения y (Δy) [11]

Ион	$B \pm s_B$*	$A \pm s_A$	r	$s_0/\Delta y$
NO_3^-	0,494±0,084	0,056±0,017	0,986	0,128
SO_4^{2-}	0,927±0,100	0,357±0,021	0,994	0,087

* Число степеней свободы $f=2$.

Таблица 4

Емкость сорбента по данным двух методик, мэкв/г

Номер смолы ВАКС	А	Б
	емк. $\pm s_A$*	емк. $\pm s_Б$
1	0,095±0,013	0,100±0,008
2	0,051±0,014	0,071±0,002
3	0,030±0,005	0,035±0,004
4	0,148±0,013	0,151±0,005

* $s_{А,Б}$ — стандартное отклонение, четыре параллельных определения.

Таблица 5

Влияние емкости сорбента ВАКС на время удерживания (t'), высоту эквивалентной теоретической тарелки (H) и коэффициент емкости (κ')

Емкость, мэкв/г	Cl^-			NO_3^-			SO_4^{2-}			Полное время анализа, мин
	t', мин	H, мм	κ'	t', мин	H, мм	κ'	t', мин	H, мм	κ'	
0,151	1,23	0,54	1,97	3,01	0,52	4,80	6,93	0,48	11,1	8,55
0,100	0,84	0,28	1,34	1,83	0,38	2,93	3,68	0,47	5,89	4,46
0,071	0,63	0,31	1,01	1,18	0,48	1,89	2,63	0,58	4,21	3,45
0,035				0,75	0,50	1,20	1,55	0,71	2,48	2,50

Примечание. Для хлоридиона при емкости 0,035 мэкв/г измерить эти величины не удается ввиду совмещения системного и определяемого пиков.

Повышенные значения коэффициента емкости получены с анионитами, обладающими более высокой емкостью. По данным табл. 5 можно определить необходимую емкость сорбента в зависимости от требуемого значения коэффициента емкости, которым определяется быстрота разделения компонентов. В большинстве случаев оптимальным считается $1 \leqslant \kappa' \leqslant 4$ [9, 10].

Выводы

1. Синтезировано четыре сорбента типа ВАКС с обменной емкостью 0,035—0,151 мэкв/г. Изучены эффективность и селективность хроматографических колонок, заполненных этими сорбентами.
2. В хроматографических колонках с внутренним диаметром 2 мм уменьшение объемной скорости фталатного элюента от 1,5 до 0,3 $см^3$/мин приводит к монотонному убыванию высоты эквивалентной теоретической тарелки (от 0,63 до 0,35 мм). При этом полное время анализа возрастает в 4,5 раза.
3. Эффективность хроматографических колонок не зависит от концентрации фталатного элюента в пределах от 0,5 до 1,5 мМ. Снижение концентрации элюента в указанных пределах приводит к росту селективности колонки в 1,5 раза. Она вычисляется по значениям относительного удерживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Small, H., Stevens, T. S., Bauman, W. S.* Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. — Anal. Chem., 1975, **47**, 1801—1809.
2. *Gjerde, D. T., Fritz, J. S., Schmuckler, G.* Anion chromatography with low-conductivity eluents. — J. Chromatogr., 1979, **186**, 509—519.
3. *Small, H.* Modern inorganic chromatography. — Anal. Chem., 1983, **55**, 235A—236A, 238A, 240A, 242A.
4. *Haddad, P. R., Heckenberg, A. L.* Determination of inorganic anions by high-performance liquid chromatography. — J. Chromatogr., 1984, **300**, 357—394.
5. *Stevens, S. T., Davis, J. C.* Hollow fiber ion-exchange suppressor for ion chromatography. — Anal. Chem., 1981, **53**, 1488—1492.
6. *Dasgupta, P. K.* Ion chromatographic separation of anions with ion interaction reagents and an annular helical suppressor. — Anal. Chem., 1984, **56**, 769—772.
7. *Долгоносов А. М.* Ионная хроматография на центрально-привитом анионообменнике. — Ж. физ. хим., 1984, **58**, № 8, 1989—1991.
8. *Haldna, Ü., Palvadre, R., Pentchuk, J., Kleemeier, T.* Preparation of low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. — J. Chromatogr., 1985, **350**, 296—298.
9. *Энгельгарт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М., 1980, 14—35.
10. *Фриц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография. М., 1984, 126—128.
11. *Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Л., 1984, 141—144.

Тартуская городская санэпидстанция

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XII 1985

J. PENTSUK, Ü. HALDNA, K. ILMOJA

ANIOONIDE SEGUDE ANALÜÜS ÜHEKOLONNILISE IOONKROMATOGRAAFIA MEETODIL: BAKC-TÜÜPI SORBENDI KATSETAMINE

Valmistati BAKC-tüüpi madala mahtuvusega (0,03—0,15 mekv/g) anioniite ja uuriti nende kromatograafilisi omadusi. Sealjuures kasutati ühekolonnilist ioonkromatograafilist aparatuuri, kus kolonni mõõtmed olid 150×2 mm ja ioonide detekteerimine toimus konduktomeetriliselt. Iseloomustati kolme muutuja mõju lahutava kolonni efektiivsusele ja selektiivsusele. Need muutujad olid: eluendi voolu mahtkiirus (0,3—1,5 cm^3/min), eluendi kontsentratsioon (0,5—1,5 mM kaaliumftalaat) ja anioniidi mahtuvus (0,035—0,151 mekv/g). Leiti, et kolonni efektiivsus kasvas kaks korda, kui eluendi mahtkiirust vähendati viis korda (1,5 cm^3/min kuni 0,3 cm^3/min). Eluendi kontsentratsiooni muutumine piirkonnas 0,5—1,5 mM ei avaldanud märgatavat mõju kolonni efektiivsusele. Kuid kolonni selektiivsus kasvas *ca* poolteist korda, kui eluendi kontsentratsioon vähenes mainitud piirides. Anioniidi mahtuvuse muutmine uuritud piirkonnas ei mõjutanud oluliselt kolonni efektiivsust, kuid suurema mahtuvusega anioniitide (0,151 mekv/g) korral oli kolonni selektiivsus suurem, võrreldes väikese mahtuvusega anioniidiga (0,035 mekv/g).

J. PENTCHUK, Ü. HALDNA, K. ILMOJA

DETERMINATION OF ANIONS BY SINGLE-COLUMN ION CHROMATOGRAPHY. ESTIMATION OF BAKC-TYPE RESINS PERFORMANCE

BAKC-type anion exchanger resins of a low capacity (0.03—0.15 meq/g) have been prepared. The chromatographic performance of these resins was estimated using a non-suppressed ion chromatographic system with a 150×2 mm column and conductometric detector. The influence of three variables on the efficiency and selectivity of the separator column has been studied. The parameters varied were: eluent flow-rate (0.3—1.5 cm^3/min); eluent concentration (0.5—1.5 mM potassium phthalate; and resin capacity (0.035—0.151 meq/g). It has been found that column efficiency increases twice if eluent flow-rate drops from 1.5 to 0.3 cm^3/min. The concentration of the eluent used showed no remarkable influence on the column efficiency, but column selectivity increased with decreasing eluent concentration (about one and a half times in the range studied). The changes in resin capacity have not influenced column efficiency but higher selectivity values were obtained with higher resin capacity (0.151 meq/g).