

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

**Национальный исследовательский университет**

**Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Крылов В.А., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В.

**ВВЕДЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ЧАСТЬ 1. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОННАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ  
ЧАСТЬ 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Электронный учебно-методический комплекс  
(методические разработки к курсу лекций  
«Хроматографические методы анализа»)

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Аналитическая химия»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижний Новгород

2010

ВВЕДЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ЧАСТЬ 1. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ЧАСТЬ 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. Крылов В.А., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В. Электронный учебно-методический комплекс. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 91 с.

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия.

В первой части пособия изложены основные понятия и классификация хроматографических методов. Представлена терминология, используемая в хроматографии, и принципы разделения ионов в сорбционных процессах. Кроме этого, приводятся характеристики параметров удерживания ионов, селективности и эффективности колонки, разрешения хроматографических сигналов. Вторая часть пособия посвящена основам практической ионной хроматографии – одного из перспективных направлений современного инструментального анализа. Изложены основы целенаправленного выбора неподвижной и подвижной фаз, подавляющих систем и детекторов в ионной хроматографии. Большое внимание уделено вопросам повышения селективности и снижения пределов обнаружения различных ионов в объектах окружающей среды и технологических средах.

Электронный учебно-методический комплекс предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курс «Аналитическая химия».

## Содержание

Введение .....	4
1 Часть 1. Введение в хроматографические методы анализа. Ионный обмен и ионная хроматография .....	5
1.1 Основные понятия в хроматографии .....	5
1.2 Классификация хроматографических методов .....	5
1.3 Терминология и принципы разделения ионов в сорбционных процессах.....	7
1.3.1 Ионный обмен.....	8
1.3.2 Образование ионных пар .....	8
1.3.3 Ионная эксклюзия .....	9
1.4 Ионообменные равновесия.....	10
1.5 Хроматографические параметры удерживания .....	11
1.6 Селективность разделения .....	15
1.7 Разрешение хроматографических пиков и эффективность колонки .....	16
1.8 Оптимизация разрешения хроматографических пиков.....	19
1.9 Способы получения хроматограмм .....	21
2 Часть 2. Практическая ионная хроматография .....	25
2.1 Общая схема жидкостного хроматографа и назначение отдельных блоков.	25
2.2 Некоторые отечественные и зарубежные жидкостные хроматографы .....	28
2.3 Неподвижные фазы (сорбенты) в ионной хроматографии .....	29
2.3.1 Требования к сорбентам .....	29
2.3.2 Анионо- и катионообменники.....	36
2.4 Подвижные фазы (элюенты) .....	40
2.4.1 Анионная хроматография.....	41
2.4.2 Катионная хроматография.....	45
2.5 Способы компенсации фонового сигнала .....	47
2.5.1 Колоночная компенсация .....	47
2.5.2 Мембранная компенсация .....	49
2.6 Детекторы в ионной хроматографии.....	50
2.6.1 Требования к детекторам.....	50
2.6.2 Электрохимические детекторы.....	53
2.6.3 Спектроскопические детекторы .....	59
2.6.4 Другие детекторы .....	63
2.7 Некоторые методологические аспекты ионной хроматографии.....	64
2.8 Использование метода ионной хроматографии .....	72
Список рекомендуемой литературы.....	75
Приложение А Русско-английский словарь терминов по хроматографии .....	76
Приложение Б Сокращенные обозначения .....	83
Приложение В Специальные термины и величины в газовой хроматографии ..	84

## Введение

Хроматография – один из самых современных методов разделения и анализа многокомпонентных смесей. Его важные достоинства – высокая точность, чувствительность, возможность определения малых количеств веществ, сравнительная простота аппаратного оформления и возможность автоматизации, экспрессность, гибкость изменения условий разделения.

Среди хроматографических методов значительное место занимает ионная хроматография – относительно молодой, но очень эффективный «гибридный» метод анализа. С помощью этого метода определяют неорганические анионы, катионы щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, органические кислоты и основания. Ионная хроматография позволяет проводить анализ объектов окружающей среды на содержание токсичных и биогенных ионов.

Имеющаяся многочисленная литература по хроматографическим методам анализа, изданная за последние 10 лет, затрудняет правильное толкование и применение основных терминов и понятий, рекомендуемых к использованию номенклатурными правилами ИЮПАК по химии. Настоящее пособие составлено в соответствии с современными требованиями к терминологии и изложению основ хроматографического анализа. Первая часть пособия посвящена общим вопросам хроматографии, вторая – практическому применению ионной хроматографии как одному из важнейших способов хроматографического разделения и определения различных веществ в объектах окружающей среды и технологических средах.

# 1 Часть 1. Введение в хроматографические методы анализа. Ионный обмен и ионная хроматография

## 1.1 Основные понятия в хроматографии

Хроматография	– метод разделения смесей веществ, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.
Подвижная фаза	– поток жидкости или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы.
Неподвижная фаза	– твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется различное удерживание и разделение компонентов смеси.
Сорбент	– твердое вещество, жидкость или их смеси, способные удерживать газы, пары или растворенные вещества.
Адсорбент	– твердый сорбент, концентрирующий на своей поверхности газы, пары или растворенные вещества.
Абсорбент	– твердый или жидкий сорбент, растворяющий в своем объеме газы, пары или компоненты жидких смесей.
Сорбат	– вещество, удерживаемое сорбентом (в хроматографии – компоненты разделяемой смеси).
Элюент	– жидкость или газ, используемые в качестве подвижной фазы.
Элюат	– выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси.

## 1.2 Классификация хроматографических методов

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент – сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную, газотвердофазную и газомезофазную; жидкостная хроматография – жидкостно-

жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии. Распределительная хроматография основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах. В ионообменной хроматографии используют различную способность веществ к ионному обмену. Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом. Эксклюзионная хроматография (гель-хроматография, гель-проникающая хроматография) – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ. При этом используется неподвижная фаза, имеющая гелевую или жесткую пористую сетчатую структуру. Чем меньше размер молекул и доступнее для них поры неподвижной фазы, тем меньше скорость их движения.

Аффинная (биоспецифическая) хроматография основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существуют пары веществ, реагирующие в растворах с высокой избирательностью, например, антитело и антиген; фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор и т. п.

Лигандная (лигандообменная) – основана на разделении веществ, способных образовывать комплексы с поглощенными на катионите ионами металлов.

Этими видами не исчерпываются все механизмы разделения, например, существует осадочная хроматография, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом. Адсорбционно-комплексобразовательная – основана на образовании комплексных соединений различной устойчивости в неподвижной фазе или на поверхности сорбента.

Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна. Её используют в том случае, если известен доминирующий характер процесса сорбции. Вместе с тем, весьма часто разделение веществ протекает сразу по нескольким механизмам взаимодействия сорбент - сорбат.

По технике выполнения хроматографического процесса различают колоночную (насадочную и капиллярную) хроматографию и плоскостную (планарную). К последней относится бумажная хроматография, являющаяся разновидностью распределительной, в которой роль неподвижной фазы выполняет вода, адсорбированная волокнами целлюлозы. К плоскостной также относят тонкослойную хроматографию, в которой могут быть реализованы все виды хроматографии. Неподвижная фаза в этом случае представляет собой тонкий слой (чаще всего оксида кремния или оксида алюминия), закрепленный на пластинке из инертного материала (стекло, алюминиевая подложка).

По цели хроматографирования выделяют аналитическую хроматографию (идентификация веществ и количественное определение); препаративную хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); промышленную (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

### **1.3 Терминология и принципы разделения ионов в сорбционных процессах**

Ионообменная хроматография относится к жидкостно-твердофазной хроматографии, в которой подвижной фазой является жидкость (элюент), а неподвижной фазой – твердое тело (ионообменник). В основе метода ионообменной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Разделение происходит благодаря разному сродству к ионообменнику ионов, находящихся в смеси, что приводит к различным скоростям их перемещения по колонке.

Ионная хроматография представляет собой вариант колоночной ионообменной хроматографии.

Согласно рекомендациям ИЮПАК (1993 г.) термины ионообменная (ИОХ) и ионная (ИХ) хроматография определяются следующим образом. "Ионообменная хроматография основана на различии ионообменных взаимодействий для индивидуальных анализируемых веществ. Если ионы разделяются и могут быть детектированы с помощью кондуктометрического детектора или косвенного УФ - детектирования, то она называется ионной хроматографией".

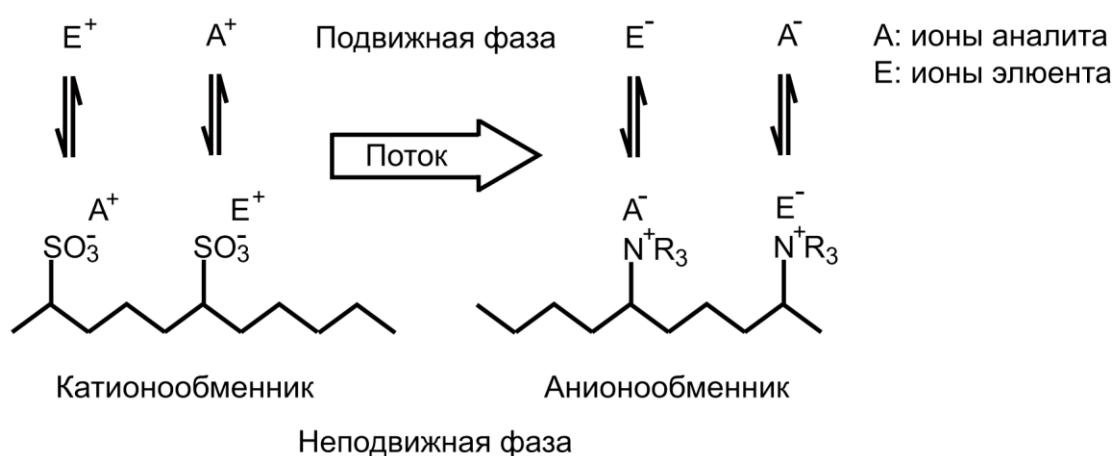
Современная (2005 г.) формулировка: "Ионная хроматография включает все высокоэффективные жидкостные хроматографические (ВЭЖХ) разделения ионов в колонках, объединенные с непосредственным детектированием в проточном детекторе и количественной обработкой полученных аналитических сигналов". Это определение характеризует ионную хроматографию безотносительно механизма разделения и метода детектирования и тем самым отделяет её от классического ионного обмена.

В ионной хроматографии применяются следующие принципы разделения:

- Ионный обмен.
- Образование ионных пар.
- Эксклюзия ионов.

### 1.3.1 Ионный обмен

Ионный обмен представляет собой обратимую гетерогенную реакцию эквивалентного обмена ионов, находящихся в фазе ионита (противоионов), на ионы элюента. Противоионы удерживаются функциональными группами ионита за счет электростатических сил. Как правило, в катионной хроматографии эти группы являются группами сульфоновых кислот; в случае анионной хроматографии – четвертичных аммониевых оснований. На рис. 1 представлена схема процесса обмена катионов и анионов. Ионы определяемого вещества обозначены как А, ионы элюента, конкурирующие с ними за обменные центры, - Е.



**Рис. 1.** Ионный обмен катионов ( $A^+$ ) и анионов ( $A^-$ ) на ионы элюента ( $E^+$  или  $E^-$ ) с участием катионообменника, содержащего функциональные сульфогруппы –  $SO_3^-$ , и анионообменника (группы четвертичного аммониевого основания  $-N^+R_3$ ).

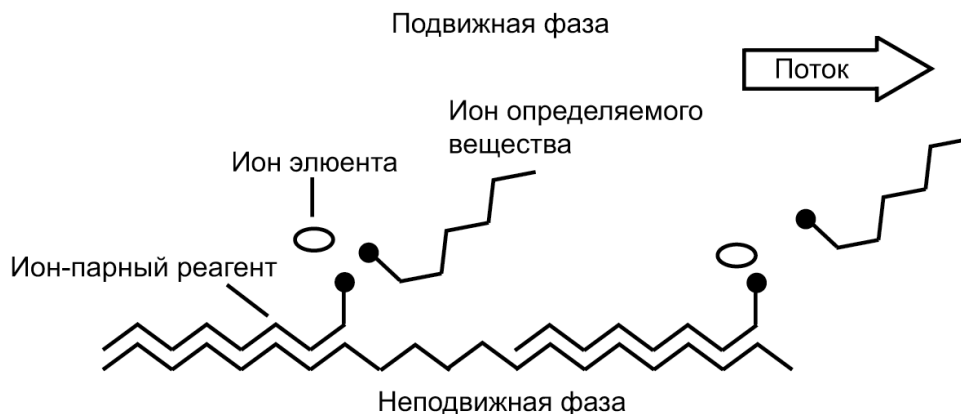
### 1.3.2 Образование ионных пар

Для реализации этого механизма разделения применяют ион-парные реагенты, которые добавляют в раствор элюента. Такие реагенты представляют собой анионные или катионные поверхностно-активные вещества, например, алкилсульфоновые кислоты или тетраалкиламмониевые соли.

Вместе с противоположно заряженными определяемыми ионами ионы этого ион-парного реагента образуют незаряженную ионную пару, которая может удерживаться на неподвижной фазе за счет межмолекулярных взаимодействий. Разделение осуществляется за счет различия констант образования ионных пар и степени их адсорбции на матрице сорбента. На рис. 2 показана статическая ионообменная модель в ион-парной



хроматографии после адсорбции реагента на неподвижной фазе. Этот принцип разделения применяется как для анионов, так и для катионов.

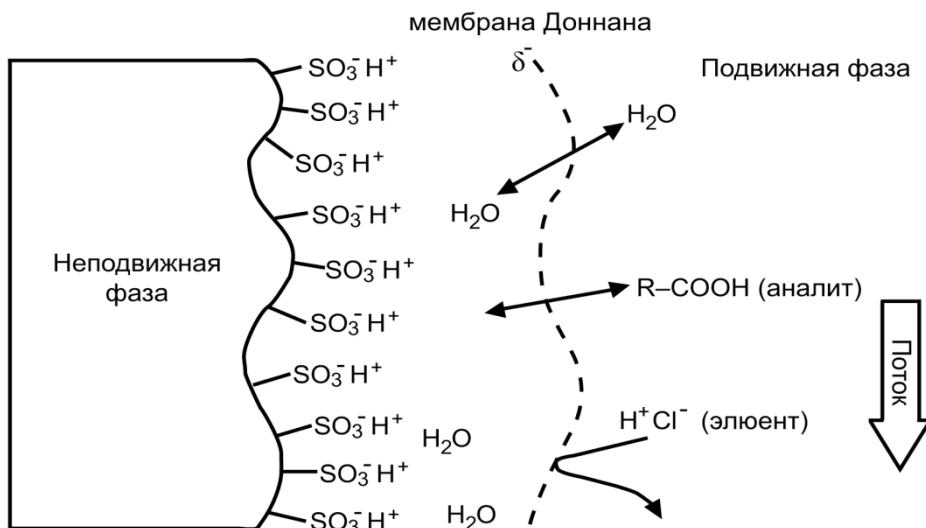


**Рис. 2.** Ионнообменная модель в ион-парной хроматографии.

### 1.3.3 Ионная эксклюзия

Ионноэксклюзионная хроматография (ИЭХ). в основном, применяется для разделения слабых кислот или оснований. Наибольшее значение ИЭХ имеет для определения карбоновых и аминокислот, фенолов, углеводов.

На рис. 3 показан принцип разделения с помощью ИЭХ на примере кислот R-COOH.



**Рис. 3.** Схема разделения карбоновых кислот R-COOH с использованием ионноэксклюзионной хроматографии.

В ионноэксклюзионной хроматографии в качестве неподвижной фазы часто применяют полностью сульфированный катионообменник, содержащий ионы водорода (противоионы). В водном растворе элюента сульфокислотные группы

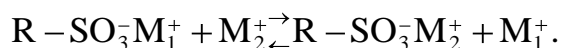
ионита гидратируются. Гидратная оболочка ограничивается воображаемой отрицательно заряженной мембраной (Доннановской мембраной). Мембрана проницаема только для недиссоциированных молекул (например, воды).

Органические карбоновые кислоты могут быть разделены, если в качестве элюента применяются сильные минеральные кислоты. Вследствие низких значений констант кислотности карбоновые кислоты присутствуют в таких растворах в недиссоциированной форме. Эти формы могут проходить через мембрану Доннана и адсорбироваться на неподвижной фазе.

## 1.4 Ионообменные равновесия

Ионообменный процесс представляет собой гетерогенную обратимую химическую реакцию.

Реакцию обмена двух однозарядных катионов  $M_1^+$  и  $M_2^+$  с участием сульфокислотного катионита ( $R-SO_3-M^+$ , где  $R$  – матрица ионообменника;  $SO_3^-$  – функциональная ионогенная группа;  $M^+$  – противоион) можно записать следующим образом:



Константа равновесия этой реакции (константа ионного обмена) имеет вид:

$$K_{M_2}^{M_1} = [\bar{M}_2^+][M_1^+]/[\bar{M}_1^+][M_2^+] \quad (1)$$

или

$$[\bar{M}_2^+]/[\bar{M}_1^+] = K_{M_2}^{M_1} \cdot [M_1^+]/[M_2^+] \quad (2)$$

Здесь  $[\bar{M}_1^+]$  и  $[\bar{M}_2^+]$  – равновесные концентрации ионов  $M_1^+$  и  $M_2^+$  в фазе ионита;  $[M_1^+]$  и  $[M_2^+]$  – равновесные концентрации ионов в растворе.

Константа ионного обмена характеризует способность ионообменника к обмену с теми или иными ионами из раствора. Если  $K_{M_2}^{M_1} > 1$ , то ион  $M_2^+$ , находящийся в растворе, имеет большее сродство к иониту, чем ион  $M_1^+$ . Направление процесса ионного обмена меняется ( $K_{M_2}^{M_1} < 1$ ), если  $M_1^+$  сорбируется лучше по сравнению с ионом  $M_2^+$ . При  $K_{M_2}^{M_1} = 1$  сродство ионов  $M_1^+$  и  $M_2^+$  к катиониту одинаковое.

Если обмениваются ионы, имеющие разные заряды ( $Z$ ), константа ионного обмена равна:

$$K_{M_2}^{M_1} = [\bar{M}_2^+]^{1/Z_{M_2}} \cdot [M_1^+]^{1/Z_{M_1}} / [\bar{M}_1^+]^{1/Z_{M_1}} \cdot [M_2^+]^{1/Z_{M_2}}. \quad (3)$$

При обмене ионов равного заряда отношение между концентрациями этих ионов практически не меняется с разбавлением раствора. В более разбавленных растворах ионы с большой величиной заряда сильнее удерживаются ионитом.

Этот эффект успешно используют для умягчения воды. Разбавленные растворы кальциевых и магниевых солей (жесткая вода) пропускают через колонку с катионитом в  $\text{Na}^+$  - форме. Низкая концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  благоприятствует их сорбции катионитом. В процессе регенерации ионита пропускают достаточно концентрированный раствор  $\text{NaCl}$ , при этом ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вытесняются из фазы катионита. Такие процессы применяют в химическом анализе, чтобы разделить ионы разного заряда, и для избирательного концентрирования следовых количеств ионов из разбавленных растворов. Порядок селективности на сульфокатионитах ( $\text{R-SO}_3\text{-H}^+$ ) следующий. Наиболее сильногидратированный ион  $\text{Li}^+$  слабо удерживается ионитом, а для наименее гидратированного иона  $\text{Cs}^+$  характерна значительная сорбция:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ .

Для карбоксильных катионитов ( $\text{R-COOH}^+$ ) порядок сродства обратный, причем существенное влияние на избирательность сорбции оказывает степень нейтрализации  $-\text{COOH}$  -групп (т.е. величина pH анализируемого раствора).

Для сорбции на сильнокислотных катионитах двухзарядных катионов щелочноземельных элементов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) наблюдается такая же закономерность, что и для однозарядных катионов.

Сложнее сравнивать сродство ионов, имеющих различные заряды, т.к. при разбавлении раствора ионообменное равновесие смещается.

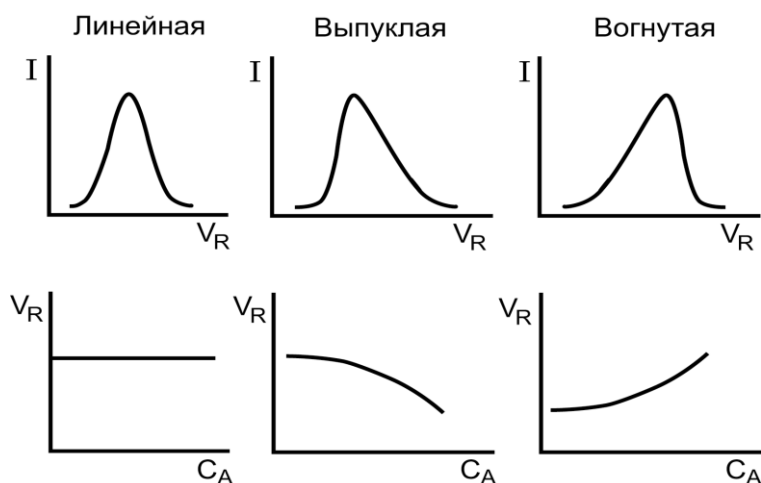
Для анионов такой вывод применять на практике сложнее. Известен следующий сорбционный ряд при использовании сильноосновных анионообменников ( $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ ):  $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ . Повышенной сорбцией характеризуются анионы сильных кислот с большим ионным радиусом и имеющие наименьший заряд. Чем больше размеры иона, тем в большей степени разрушается структура воды. Ионы с высоким зарядом и основным характером препятствуют такому процессу, поскольку они образуют водородные связи с молекулами воды или вступают в реакции гидролиза.

Таким образом, на ионообменное равновесие влияют многие факторы и количественная теория рассматривает доминирующие процессы с учетом конкурирующих реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования, термодинамических характеристик гидратации ионов, а также особенностей состава и структуры ионита.

## 1.5 Хроматографические параметры удерживания

Форма хроматографического пика и время (объем) удерживания зависят от типа изотермы ионного обмена. На рис. 4 представлены формы хроматографических пиков и зависимости удерживаемого объема ( $V_R$ ) от

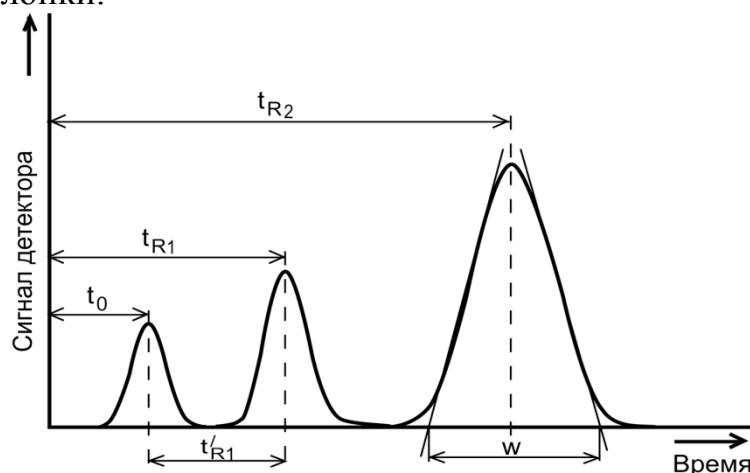
концентрации определяемого иона для различных типов изотерм ионного обмена.



**Рис. 4.** Форма хроматографического пика и зависимость удерживаемого объема ( $V_R$ ) от концентрации определяемого иона для различных типов изотерм ионного обмена.

В случае линейной изотермы пик симметричен, а объем удерживания не зависит от концентрации определяемого иона. Для выпуклой изотермы хроматографический пик имеет асимметричную форму с размытым задним фронтом (тылом); объем удерживания уменьшается с увеличением концентрации определяемого иона. Обратная картина наблюдается для вогнутой изотермы. В этом случае размыт передний фронт хроматографического пика и объем удерживания увеличивается. Из вышесказанного следует, что концентрации определяемых ионов должны находиться в области линейной изотермы ионного обмена.

На рис. 5 представлена хроматограмма смеси двух веществ. По оси абсцисс отложено время хроматографирования ( $t$ ), по оси ординат – величина сигнала детектора ( $I$ ), зависящая от концентрации веществ в растворе (элюате), вытекающем из колонки.



**Рис. 5.** Хроматограмма смеси двух веществ, полученная элюентным методом.

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют временем удерживания (элюирования)  $t_R$ . Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной ( $t_{п.ф.}$ ) – и неподвижной ( $t_{н.ф.}$ ) фазах:  $t_R = t_{п.ф.} + t_{н.ф.}$ . Величина  $t_{п.ф.}$  равна времени прохождения через колонку несорбируемого компонента ( $t_{п.ф.} = t_0$ ). Время удерживания  $t_R$  зависит от природы вещества и сорбента, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики "истинной" удерживающей способности следует ввести приведенное время удерживания  $t_R'$ :

$$t_R' = t_R - t_0. \quad (4)$$

Для характеристики удерживания часто используют понятие удерживаемого объема  $V_R$ . Он равен объему подвижной фазы, который необходимо пропустить, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = t_R \cdot F, \quad (5)$$

где  $F$  – объемная скорость потока элюента.

$V_{п.ф.}$  (или  $V_0$ ) включает в себя объем колонки, незанятый сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора. Исправленный (приведенный) удерживаемый объем равен:

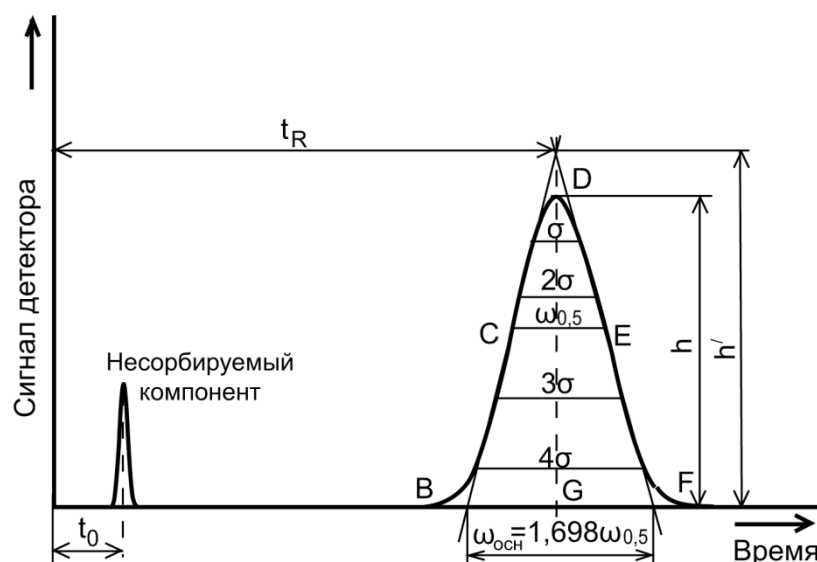
$$V_R' = V_R - V_0. \quad (6)$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока элюента, состав фаз, давление, температура) значения  $t_R$  и  $V_R$  достаточно хорошо воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ.

Безразмерный числовой параметр  $k$  – фактор удерживания позволяет провести сравнение различных хроматографических систем. Этот параметр дает информацию о том, насколько дольше вещество находится в сорбенте, чем в подвижной фазе:

$$k = t_R' / t_0. \quad (7)$$

Вспомогательными параметрами, используемыми при количественной обработке хроматограмм, являются ширина пика на половине высоты (полуширина пика)  $\omega_{0.5}$  или ширина пика в любой другой точке высоты, например, ширина в точке перегиба  $-2\sigma$  (рис. 6).



**Рис. 6.** К определению количественных параметров хроматографического пика. Выходная хроматографическая кривая (хроматограмма).

В количественном хроматографическом анализе измеряемыми величинами является площадь пика  $A$  – участок выходной хроматографической кривой, ограниченной контуром  $BCDEF$  (ветвями пика) и продолжением нулевой (базовой) линии  $BF$ . Кроме этого, высота пика  $h$  – отрезок  $GD$ , отвечающий максимальной амплитуде сигнала детектора (перпендикуляр, восстанавливаемый от продолжения базовой линии  $BF$  к вершине пика).

В условиях, обеспечивающих линейную изотерму сорбции, размывание хроматографической зоны вещества в колонке подчиняется нормальному (гауссову) распределению независимых величин. При этом на хроматограмме регистрируются симметричные (относительно точки с максимальной концентрацией) пики колоколообразной формы.

Кривая Гаусса описывается уравнением:

$$y = A \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x}{\sigma} \right)^2 \right] / \sigma \cdot \sqrt{2\pi}, \quad (8)$$

где  $y$  – высота точки на кривой (ордината), измеренная на расстоянии  $x$  от ординаты максимума (вершины пика);  $A$  – площадь;  $\sigma$  – стандартное отклонение гауссова пика. Стандартное отклонение  $\sigma$  отвечает ширине пика в точке, расположенной на расстоянии  $0.882h$  от основания ( $\omega_{0.882}$ ). Величина  $\sigma^2$  называется дисперсией хроматографического пика. Стандартное отклонение может быть также определено из соотношений, справедливых для гауссовых пиков:

$$2\sigma = \omega_{0.607}; \quad 3\sigma = \omega_{0.324}; \quad 4\sigma = \omega_{0.134}; \quad (9)$$

В хроматографическом анализе следует стремиться к получению хроматограмм с гауссовыми пиками. Сам факт асимметричности хроматографической полосы свидетельствует о нелинейной изотерме сорбции, что может служить причиной недостаточно полного разделения соседних зон и, как следствие, меньшей точности результатов количественного анализа.

Для определения принадлежности формы хроматографического пика к гауссовой можно использовать отнесение ширины пика при основании к полуширине пика. Для истинно гауссовых пиков должно соблюдаться равенство:

$$\omega_{\text{осн}} = 1.698 \omega_{0.5}. \quad (10)$$

В первом приближении можно считать пик гауссовым, если численное значение отношения находится в пределах 1.67-1.73.

## 1.6 Селективность разделения

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения  $D$ :

$$D = C_{\text{н.ф.}} / C_{\text{п.ф.}}, \quad (11)$$

где  $C_{\text{н.ф.}}$  и  $C_{\text{п.ф.}}$  – концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Объем удерживания вещества (иона) связан с его коэффициентом распределения уравнением:

$$V_R = D \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_0, \quad (12)$$

где  $V_{\text{н.ф.}}$  – объем неподвижной фазы (ионита).

Учитывая формулу (6), получаем:

$$V_R' = D \cdot V_{\text{н.ф.}}. \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) являются основными уравнениями равновесной хроматографии. Они показывают, что объем или время удерживания иона пропорциональны его коэффициенту распределения и объему ионита; чем выше коэффициент распределения иона, тем меньше скорость его перемещения по колонке.

Селективность является мерой взаимного распределения двух или более определяемых веществ (аналитов) в ходе хроматографического процесса. Хроматографическое разделение основывается на селективности сорбента и термодинамических свойствах аналитов по отношению к хроматографической системе. Таким образом, селективность является мерой относительного удерживания или относительной подвижности двух веществ.

Различие во временах удерживания можно представить как расстояние между центрами хроматографических полос, что соответствует величине  $\Delta V$ . Согласно уравнению (12):

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (D_2 \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_0) - (D_1 \cdot V_{\text{н.ф.}} + V_0) = (D_2 - D_1) \cdot V_{\text{н.ф.}}. \quad (14)$$

Таким образом, селективность зависит от различия коэффициентов распределения определяемых веществ. Если  $D_1 = D_2$ , то хроматографическое разделение невозможно.

Фактор удерживания (емкости) ( $k$ ) зависит от произведения коэффициента распределения ( $D$ ) и фазового объемного отношения:

$$k = D \cdot V_{\text{н.ф.}} / V_{\text{п.ф.}}, \quad (15)$$

где  $V_{н.ф.} / V_{п.ф.}$  – фазовое объемное отношение.

Фазовое отношение зависит от типа (набивная, капиллярная) колонки, её диаметра, площади поверхности, пористости сорбента и других факторов.

При малых величинах  $k$  вещество элюируется близко к  $t_0$  или в объеме  $V_0$  хроматографической системы. Если величина  $k$  большая, это означает, что пик становится широким. На практике приемлемый диапазон изменяется  $1 \leq k \leq 5$ .

Два вещества будут разделяться, если фактор разделения ( $\alpha$ )  $> 1$ . Его вычисляют по уравнению (16):

$$\alpha = t_{R(2)}' / t_{R(1)}' = k_1 / k_2 = D_2 / D_1. \quad (16)$$

Если  $\alpha = 1$ , тогда в данной хроматографической системе отсутствует термодинамическое различие в сорбционных характеристиках обоих компонентов и их нельзя разделить.

Время удерживания ( $t_R$ ) и фактор разделения ( $\alpha$ ) относятся к равновесным характеристикам хроматографического процесса, поскольку положения максимумов пиков определяются только равновесными свойствами системы. Следует отметить, что величина  $\alpha$  не зависит от скорости потока элюента и размеров колонки и поэтому является более фундаментальной характеристикой сорбентов и компонентов смеси по сравнению со временем удерживания. На фактор разделения влияют лишь те параметры, которые изменяют коэффициент распределения ( $D$ ): природа растворенного вещества, а также подвижной и неподвижной фаз.

## 1.7 Разрешение хроматографических пиков и эффективность колонки

Фактор разделения ( $\alpha$ ) не описывает качество разделительного процесса. Разрешение двух хроматографических пиков ( $R_s$ ) принимает во внимание не только места их расположения, но и учитывает величины ширины пиков  $\omega_1$  и  $\omega_2$ :

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (\omega_1 + \omega_2). \quad (17)$$

Если различие времен удерживания двух пиков сравнительно большое, а ширина оснований ( $\omega_1 + \omega_2$ ) мала, тогда разрешение пиков хорошее. Два вещества могут быть идентифицированы, если для них  $R_s = 0.5$ . Для удовлетворительного разделения  $R_s$  должно быть равно 1 ( $4\sigma$  – разделение;  $4\sigma$  – ширина основания гауссового пика). При выполнении количественного анализа стремятся к разрешениям  $R_s$  от 1.2 до 1.5. Величины  $R_s \geq 2$  ( $8\sigma$  – разрешение) следует избегать из-за большой продолжительности анализа.

Немаловажным фактором в хроматографии является эффективность хроматографической системы. Под эффективностью понимают её способность препятствовать размыванию пиков. Для объяснения такого процесса используют теорию теоретических тарелок и кинетическую теорию.

Теоретическая тарелка – это гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесного состояния между двумя фазами. Чем



больше теоретических тарелок в колонке, т.е. чем больше число раз устанавливается равновесие, тем эффективнее колонка. Количественной мерой эффективности является число теоретических тарелок  $N$  и высота  $H$ , эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$N = (t_R / \sigma)^2 = 16 \cdot (t_R / \omega_{\text{осн.}})^2 = 5.54 \cdot (t_R / \omega_{0.5})^2 \quad (18)$$

$$H = L / N, \quad (19)$$

где  $L$  – длина колонки,  $t_R$  – время удерживания,  $\sigma$  – стандартное отклонение гауссова пика,  $\omega_{0.5}$  – ширина пика на половине высоты,  $\omega_{\text{осн.}}$  – ширина пика при основании.

В случае высокоэффективной колонки размывание хроматографического пика небольшое, пики узкие. В идеальном случае  $H$  приближается к диаметру ( $d$ ) зерна сорбента. Чтобы сравнить эффективность двух колонок, лучше использовать приведенную высоту тарелки:  $h = H/d$ . При уменьшении величины  $H$  максимумы хроматографических пиков становятся более острыми.

Таким образом, теория теоретических тарелок дает возможность сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонок. Однако эта теория не позволяет выяснить зависимость  $N$  и  $H$  от скорости потока элюента, природы и зернения сорбента. Кроме того, позволяет выяснить природу факторов, вызывающих размывание.

### Кинетическая теория хроматографии

Вещества вводятся в колонку в виде узкой зоны, которая по мере ее движения с подвижной фазой по колонке становится все шире, т. е. размывается в результате диффузионных процессов. Мерой этого размывания в колонке является высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Установлено, что размывание полосы в хроматографической колонке обусловлено тремя причинами: наличием вихревой диффузии, молекулярной диффузии и сопротивления массопередаче.

Кинетическая теория хроматографии объясняет размывание хроматографических пиков, главным образом, этими тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + B / v + C \cdot v, \quad (20)$$

где  $A$ ,  $B / v$ ,  $C \cdot v$  – члены, учитывающие соответственно: неравномерность движения потока элюента (вихревая диффузия), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу;  $v$  – линейная скорость потока).

Чем меньше каждое из трех слагаемых, тем меньше будет и суммарное значение ВЭТТ и, следовательно, эффективнее колонка.

Вихревая диффузия – следствие изменения линейной скорости потока подвижной фазы по сравнению с ее средним значением. Величина  $A$  зависит от

структуры сорбента (наличие капиллярных полостей между частицами сорбента) и изменения по длине колонки:

$$A = 2\lambda d, \quad (21)$$

где  $\lambda$  – коэффициент гомогенности упаковки колонки (как правило,  $\lambda = 0.1 - 0.8$ );  $d$  – диаметр частиц сорбента. Величина  $A$  пропорциональна диаметру частиц сорбента и уменьшается с улучшением равномерности заполнения колонки сорбентом.

Плохая упаковка и каналобразование приводят к увеличению  $\lambda$ , а следовательно, к уширению полосы за счет вихревой диффузии. Для уменьшения размывания полосы необходимо равномерно заполнять колонку мелкими и по возможности однородными по дисперсности частицами.

Вихревая диффузия имеет место только в насадочных колонках. Общий поток элюента при попадании в колонку распадается на отдельные потоки между зернами. Микротоки движутся с разными скоростями. Это приводит к дополнительному размыванию.

Молекулярная (продольная) диффузия  $V/v$  обусловлена миграцией молекул, главным образом, в подвижной фазе и участков полосы с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше:

$$B = 2\gamma D_{п.ф.}, \quad (22)$$

$\gamma$  — коэффициент, учитывающий ограничение диффузии сорбентом колонки ( $\gamma < 1$ );  $D_{п.ф.}$  – коэффициент диффузии вещества в подвижной фазе.

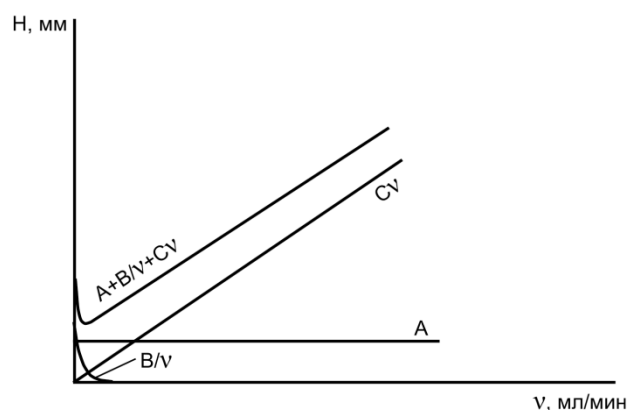
Величина  $B$  растет при использовании очень малых скоростей потока. При обычно используемых высоких скоростях  $B$  настолько мала, что ею можно пренебречь. Поэтому эффективность колонки возрастает ( $H$  уменьшается) при использовании подвижных фаз, в которых коэффициенты диффузии низки, и высокой линейной скорости потока.

Параметр  $Cv$  учитывает сопротивление массопереносу при непрерывном переходе вещества из подвижной фазы в неподвижную и обратно. Величина  $C$  включает две составляющие  $C = C_{п.ф.} + C_{н.ф.}$ .

$$C_{н.ф.} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d^2}{D_{н.ф.}}. \quad (23)$$

Величина  $C \cdot v$  уменьшается при уменьшении размера частиц (пропорционально квадрату диаметра частиц), более равномерном и плотном заполнении колонки сорбентом, менее вязком растворителе, меньших скоростях потока.

Если изобразить графически зависимость ВЭТТ от скорости подачи элюента, то она будет иметь вид, изображенный на рис. 7. На нем можно видеть и оценить вклад каждой из составляющих в величину ВЭТТ.



**Рис. 7.** Зависимость ВЭТТ от скорости потока элюента. Вклад в размывание пика разных факторов.

Таким образом, размывание в колонке уменьшается и эффективность повышается, когда применяется более мелкий сорбент, более равномерный по составу (узкая фракция), более плотно и равномерно упакованный в колонке, при использовании более тонких слоев неподвижной фазы, менее вязких подвижных фаз и оптимальных скоростей потока.

## 1.8 Оптимизация разрешения хроматографических пиков

Разрешение ( $R_s$ ) связано с основными параметрами процесса разделения ( $k$ ,  $\alpha$ ,  $N$ ):

$$R_s = \left( \frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k_2}{k_2 + 1} \right), \quad (24)$$

где  $k_2$  – фактор удерживания для второго пика,  $N$  - число теоретических тарелок,  $\alpha$  - фактор разделения.

Следовательно, величина  $R_s$  определяется совокупностью 3-х факторов, которые до некоторой степени можно рассматривать как независимые.

Следует отметить, что хотя из уравнения (24) очевидно меньшее влияние на разрешение эффективности колонки, чем факторов удерживания ( $k$ ) и разделения ( $\alpha$ ), тем не менее повышению эффективности колонки уделяется большое внимание. Это связано с тем, что для многокомпонентных смесей часто не удается подобрать условия, чтобы селективность была достаточной для разделения всех компонентов. В этом случае высокая эффективность колонки ( $N$ ) позволяет добиться хорошего разрешения ( $R_s$ ) для пар веществ с небольшим значением  $\alpha$ .

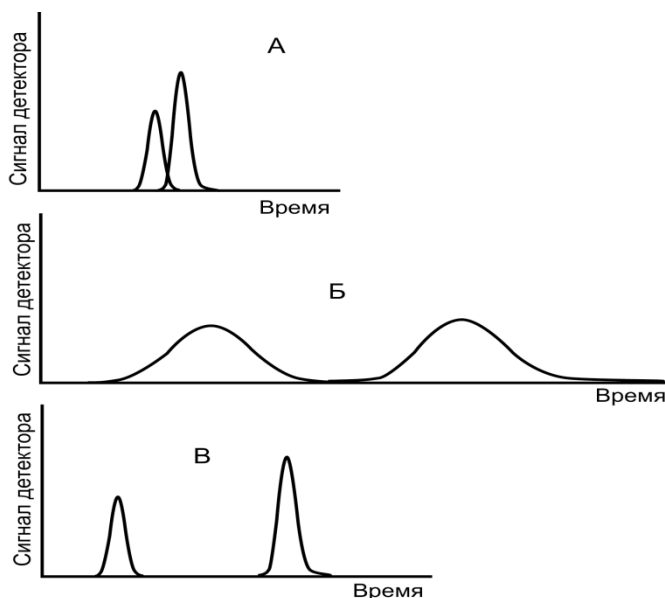
Параметр  $\alpha$ , зависящий от природы неподвижной и подвижной фаз, наиболее важен для оптимизации селективности, т.к. численное значение  $R_s$  весьма "чувствительно" к изменению фактора разделения  $\alpha$ . Если  $\alpha$  изменяется от 1.02 до 1.04, тогда  $R_s$  увеличивается в 2 раза.

Кроме параметра  $\alpha$  для повышения селективности желательно приведение фактора удерживания ( $k$ ) к определенным пределам:  $1 < k < 5$ . Величина  $k$ , в

отличие от  $\alpha$ , зависит от фазового отношения. Поэтому, если  $\alpha$  достигает максимального значения в тех же условиях, когда величина  $k$  слишком мала или слишком велика, оптимального разделения можно достичь путем изменения фазового отношения.

Если величины  $\bar{k}$  и  $\alpha$  позволяют использовать колонки со сравнительно небольшими значениями  $N$  (2500 – 10000 Т.Т./м), то это приводит к уменьшению времени анализа. В этой связи прибегать к существенному изменению величины  $\sqrt{N}$  для улучшения разделения нецелесообразно.

Влияние селективности и эффективности колонки на разделение показано на рис. 8. Кривые элюирования (А) характеризуют достаточно высокую эффективность, но неудовлетворительную селективность. Выходные кривые (Б) отвечают хорошей селективности, но низкой эффективности колонки. В случае (В) наблюдается как высокая эффективность, так и хорошая селективность разделения компонентов смеси.



**Рис. 8.** Влияние селективности и эффективности колонки на разделение двух компонентов смеси.

Таким образом, в отличие от других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, хроматография (в т.ч. ионообменная) – это динамический метод, обеспечивающий многократность актов сорбции – десорбции разделяемых компонентов, т.к. разделение происходит в потоке подвижной фазы. Этим обусловлена бóльшая эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции и экстракции в статических условиях (например, при перемешивании двухфазных систем).

Хроматография является наиболее часто используемым аналитическим методом, с помощью которого можно определять газообразные, жидкие или твердые вещества с молекулярной массой от единиц до  $10^6$ . Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, анионы, синтетические полимеры, белки и

др. Хроматографию применяют для мониторинга окружающей среды и контроля качества продукции современных технологий, в биохимии и биологии, в самых разных областях научных и прикладных исследований.

## 1.9 Способы получения хроматограмм

Существует три вида ионообменной хроматографии, различающихся способом проведения эксперимента и назначением: элюентная (или проявительная), фронтальная и вытеснительная.

### Элюентная ионообменная хроматография

Рассмотрим методику этого вида хроматографии на примере разделения смеси  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  - ионов с использованием сильноосновного анионита в  $\text{NO}_3^-$  - форме. Тогда в качестве элюента следует применять раствор  $\text{NaNO}_3$ . В верхнюю часть колонки вводят небольшой объем пробы, содержащей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$ , растворенных в элюенте. Затем через колонку пропускают элюент. Вытекающий из колонки элюат анализируют на содержание  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  - ионов.

На рис. 9 приведена хроматограмма разделения смеси указанных ионов. Следует отметить, что в результате хроматографирования компоненты смеси были получены не в виде индивидуальных веществ, а в виде смеси с нитратом натрия. Необходимость изменения концентрации элюента в процессе хроматографирования (градиентное элюирование) объясняется следующими обстоятельствами. Если использовать только 2М раствор  $\text{NaNO}_3$  (изократическое элюирование), тогда хроматографические пики хлорид- и бромид- ионов будут перекрываться и разделение будет неполным. Применение только 0.5М раствора  $\text{NaNO}_3$  смещает хроматографическую полосу иодида вправо и существенно размывает её, что затрудняет определение низких концентраций иодид-ионов.

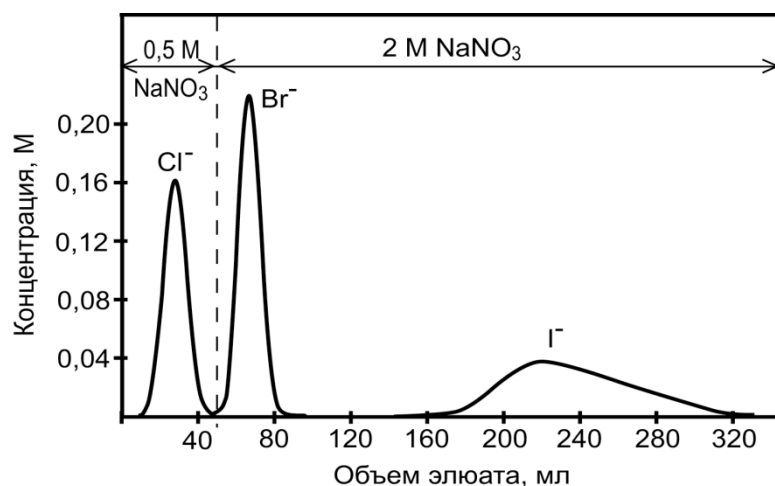
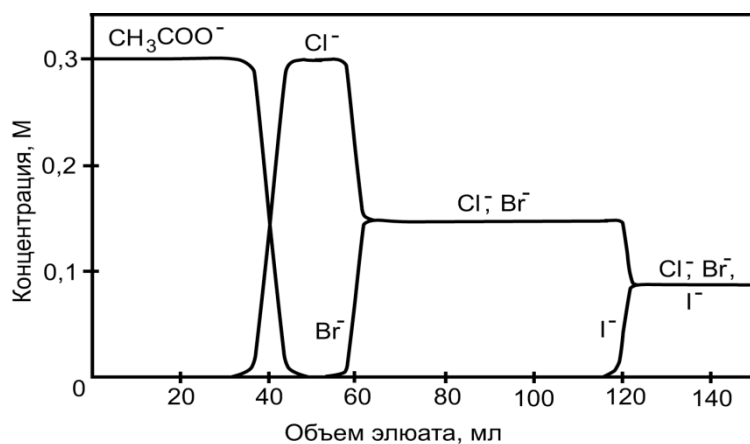


Рис. 9. Выходные кривые элюирования галогенид-ионов.

### Фронтальная ионообменная хроматография

Первым этапом проведения эксперимента в данном виде хроматографии является перевод ионита в форму того иона, у которого сорбционная способность выражена в меньшей степени, чем у любого из ионов смеси, подлежащей разделению. Затем через колонку пропускают раствор пробы. В колонку не подают никаких других растворов, кроме раствора разделяемой смеси. В отличие от элюентной хроматографии здесь проба поступает непрерывно.

На рис. 10 приведена хроматограмма фронтального разделения смеси хлорид-, бромид- и иодид- ионов на анионите в ацетатной форме. Так как коэффициент распределения ацетат- ионов меньше, чем любого из галогенид-ионов, он вытесняется из фазы ионита и его фронт продвигается по колонке, опережая хроматографические зоны  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , и  $\text{I}^-$ . Почти все ацетат- ионы вытиснятся из колонки, прежде чем в элюате появится какой-либо галогенид-ион. Вслед за ацетат- ионами по колонке перемещается фронт хлорид- ионов как наименее сорбируемых по сравнению с бромидом и иодидом. Теперь хлорид – ионы выполняют функцию вытеснителя. Поэтому концентрация бромид – ионов в элюате быстро увеличивается, в то время как содержание хлорида уменьшается. По истечении некоторого промежутка времени  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  - ионы выходят из колонки одновременно. С этого момента указанную смесь ионов вытесняют иодид- ионы. Вначале содержание иодида в элюате возрастает, а затем выходит на "плато" и в последних порциях элюента присутствую все три галогенид – иона. Необходимо отметить, что общая концентрация электролитов в элюате равна сумме первоначальных концентраций галогенид- ионов в хроматографируемом растворе пробы. Поэтому в конечном итоге элюат будет иметь тот же состав, что и анализируемый раствор.



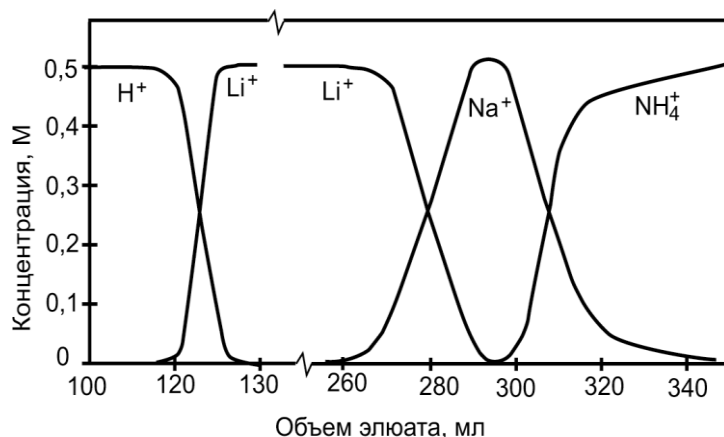
**Рис. 10.** Выходные кривые для галогенид-ионов, полученные методом фронтальной хроматографии.

Метод фронтальной хроматографии позволяет выделить раствор только одного наименее сорбируемого компонента смеси. В приведенном примере — только  $\text{Cl}^-$  - ионы.

### Вытеснительная ионообменная хроматография

Указанный вид хроматографии имеет сходство как с элюентным, так и с фронтальным методом. В начале ионит переводят в форму иона, имеющего коэффициент распределения меньший по сравнению с тем же параметром для любого из ионов разделяемой смеси. Затем в колонку вводят смесь компонентов, которые необходимо разделить. Фиксированный объем вводимой пробы в данном методе должен быть больше, чем в элюентной хроматографии. Оптимальным считается такое содержание компонентов, которое отвечает одной десятой обменной емкости ионита, находящегося в колонке.

После ввода пробы через колонку пропускают элюент. В качестве элюента используют раствор, в составе которого имеются ионы вытеснителя с большим коэффициентом распределения, чем у любого из ионов пробы. В качестве примера (рис. 11) можно рассмотреть разделение ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  (сернокислые соли) с использованием катионита в  $\text{H}^+$  - форме. После того, как содержание ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в растворе, пропущенном через колонку, составит  $\sim 20\%$  обменной емкости ионита, колонку промывают раствором сульфата аммония. Как правило, сульфокислотный катионообменник лучше сорбирует ионы  $\text{H}^+$ , чем  $\text{Li}^+$ . Однако, если ионный обмен протекает в присутствии сульфат – ионов происходит обращение селективности. Ионы  $\text{H}^+$  в фазе катионообменника образуют с  $\text{SO}_4^{2-}$  - ионами гидросульфат ( $\text{HSO}_4^-$ ) и равновесие ионного обмена сдвигается. Поэтому в рассматриваемой системе ионы  $\text{H}^+$  становятся наименее сорбируемыми и вытесняются с сорбента ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , передвигающимися по колонке вслед за ионами  $\text{Li}^+$ . Ион  $\text{NH}_4^+$ , имеющий наибольший коэффициент распределения из всех вышеназванных катионов, перемещается по колонке вслед за ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ .



**Рис. 11.** Выходные кривые при разделении ионов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> методом вытеснительной хроматографии.

По указанным причинам первые порции элюата содержат H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем её концентрация равна концентрации подаваемого в колонку раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ионы Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> образуют сначала смешанную зону, а затем постепенно разделяются, поскольку Li<sup>+</sup>, имеющий меньший коэффициент распределения, движется по колонке быстрее, чем ионы Na<sup>+</sup>.

Таким образом, после того как ионы H<sup>+</sup> будут вытеснены из колонки, в элюате начинают появляться ионы Li<sup>+</sup>. Можно собрать порции элюата, которые содержат только указанные ионы. После вытеснения всех ионов Li<sup>+</sup> в элюате появятся ионы Na<sup>+</sup>. Последними выходят из колонки ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Если объем пробы, введенный в колонку, будет небольшим, ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> окажутся в элюате раньше, чем из колонки выйдут ионы Li<sup>+</sup>. В таком случае получить раствор, содержащий только ионы Na<sup>+</sup>, не представляется возможным.

Из рассмотренных трех видов хроматографии только элюентная хроматография позволяет количественно разделять смеси на составляющие её компоненты. Второе преимущество этого способа заключается в том, что при серийных анализах проб не требуется регенерация колонки. В рассмотренном выше примере, анионит после разделения находится в исходной нитратной форме. В колонку вводятся небольшие объемы проб. Во всех фракциях элюата присутствует сравнительно высокое содержание элюента.

Вытеснительная хроматография, единственная из вышеприведенных видов хроматографии, позволяет выделить компоненты смеси в чистом виде. Поэтому этот вид хроматографии используется, главным образом, для препаративных целей. К недостаткам следует отнести необходимость регенерации колонки перед каждым последующим разделением.

Методом фронтальной хроматографии невозможно разделить компоненты смеси, но можно получить в чистом виде один наименее сорбируемый компонент.



## 2 Часть 2. Практическая ионная хроматография

Ионная хроматография (ИХ) – это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов с использованием ионитов низкой обменной емкости. Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено рядом ее достоинств. Среди них:

- возможность определять большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы;
- высокая чувствительность определения;
- высокая селективность и экспрессность;
- малый объем анализируемой пробы;
- широкий диапазон определяемых концентраций;
- возможность использования различных детекторов и их комбинаций, что позволяет обеспечить селективность и малое время определения;
- возможность полной автоматизации определения;
- во многих случаях полное отсутствие предварительной пробоподготовки.

### 2.1 Общая схема жидкостного хроматографа и назначение отдельных блоков

Для обеспечения анализа многокомпонентных смесей с высокой чувствительностью жидкостный хроматограф должен иметь в своем составе ряд блоков (рисунок 12).

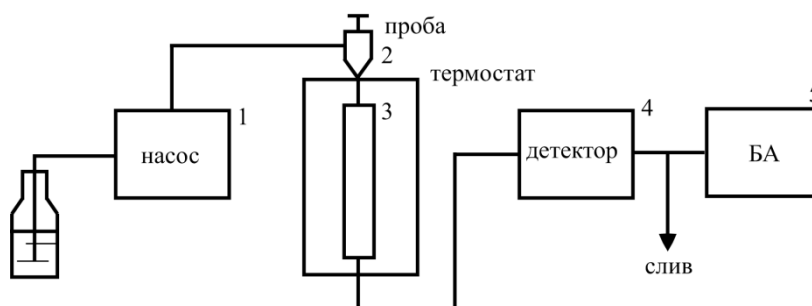


Рис. 12. Общая схема жидкостного ионного хроматографа.

В его состав входят пять обязательных блоков:

1. насос для подачи подвижной фазы (элюента) через колонку;
2. дозатор для введения пробы в колонку;
3. разделительная (аналитическая) колонка;
4. детектор - устройство для получения аналитического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента;
5. блок автоматики служит для преобразования аналитического сигнала в форму, необходимую для автоматического управления и расчета концентрации искомого аналита.

В состав хроматографа для удобства работы и расширения его аналитических возможностей могут входить дополнительные устройства. В том числе:

- Устройство подготовки подвижной фазы. Перед использованием элюент фильтруют (обычно через металлокерамический фильтр с размером пор 0.2-0.5 мкм) и дегазируют (вакуумированием или пропусканием через элюент инертного газа, например, азота).
- Термостат. Для стабилизации условий разделения, чтобы получить воспроизводимые времена удерживания и амплитуды хроматографических пиков желательно термостатирование колонок (и кондуктометрического детектора). Обычно температура термостата 20 - 30°C ( $\pm 0.3 - 0.5^\circ\text{C}$ ). Вместе с тем, некоторые жидкостные хроматографы не имеют термостатов, так как колебания температуры в пределах 1 - 2°C сказывается незначительно.
- Постколоночный реактор. Иногда трудно найти подходящий способ прямого детектирования выходящих из колонки компонентов с низким пределом обнаружения (например, при определении ионов переходных элементов). В этом случае после колонки помещается реактор, в котором смешивается раствор реагента и элюат, содержащий разделенные ионы металлов. При этом получают интенсивно окрашенные соединения, регистрируемые спектрофотометрическим детектором.
- Автоматический дозатор (автосамплер). Автоматический дозатор необходим в случае многократного повторения анализа большого числа образцов. При этом используется одна и та же хроматографическая система. После окончания анализа (выхода последнего пика) осуществляется ввод следующей пробы. Сами пробы предварительно заливаются в ампулы, которые устанавливаются на специальном столике. Насос засасывает пробу из ампулы и прокачивает ее через пробоотборную петлю дозатора. При повороте крана-дозатора петля промывается элюентом и проба попадает в колонку.
- Градиентное устройство. Его применяют для разделения смесей, содержащих большое число компонентов, времена удерживания которых существенно различаются. Тогда в процессе хроматографирования с целью улучшения разделения и ускорения анализа изменяют состава элюента по определенному закону.

Все основные узлы жидкостного хроматографа связаны между собой гидравлическими линиями (насос - дозатор - детектор). Для этих целей обычно используются капилляры из отожженной (для придания гибкости) нержавеющей стали внутренним диаметром 0.2-0.3 мм. Однако если в качестве элюентов применяют растворы минеральных кислот, коррозионная стойкость нержавеющей стали недостаточна. Происходит реакции ионов железа, марганца, никеля, кобальта с компонентами подвижной фазы, что вносит существенные помехи при определении ионов этих металлов в пробе. В этом

случае капилляры выполняются из титан-циркониевых сплавов. В последнее время за рубежом получили распространение капилляры из полиэтерэтеркетона (PEEK).

Сорбенты, используемые в ИХ, должны характеризоваться высокой скоростью массопередачи, что достигается, главным образом, уменьшением размера частиц сорбента. Тогда необходимый расход подвижной фазы (до 2 мл/мин) может быть реализован при давлении 50 – 200 атм. Отсюда – соответствующее требование к герметичности гидравлических (капиллярных) линий, разъемных соединений и бесперебойной (непульсирующей) работе насоса.

Для обеспечения экспрессности разделения колонки в ионной хроматографии имеют небольшие размеры. Чем меньше колонка, тем меньше должен быть объем вводимой пробы. При этом уменьшается и объем растворителя, содержащего определяемый компонент.

Суммируя вышеприведенные рекомендации, можно сформулировать общие требования к ионному хроматографу. В таблице 1 представлены характеристики "типичной" хроматографической колонки (а отсюда и характеристики прибора в целом).

**Таблица 1.** Основные характеристики "типичной" хроматографической колонки для ИХ

<b>Параметр</b>	<b>Величина</b>
Размер частиц сорбента, мкм	5 – 7
Длина колонки, мм	100 – 250
Внутренний диаметр, мм	3 – 5
Эффективность (число теоретич. тарелок), тыс.	10 – 15
Расход элюента, мл/мин	0.1 – 2
Средний объем зоны хроматографического пика, мл – при факторе удерживания $K = 1$ – при $K = 10$	0.1 0.5
Рабочее давление на входе в колонку, атм	50 – 200
Продолжительность анализа, мин (5 – 10 компонентов)	10 – 20

Успех ионообменной хроматографии обусловлен не только синтезом перспективных сорбентов, но и применением высококачественных колонок, учитывающих особенности процессов разделения ионов. Наиболее важным является создание максимального однородного слоя сорбента и сведение к минимуму "мертвых" объемов в колонке и соединительных разъемах.

Аналитическая колонка представляет собой трубку из нержавеющей стали или титана, заполненную сорбентом и закрытую с обеих сторон фильтрами (2 – 5 мкм) для предотвращения высыпания сорбента. Для получения высокой эффективности колонок необходимо соблюдение некоторых условий:

– внутренняя поверхность колонок должна быть полированной;

- гранулы сорбента должны быть сферическими и однородными по размеру;
- стенки колонки должны быть достаточно прочными, чтобы выдержать давление до 200 – 300 атм;
- между торцом колонки и фильтром не должна быть "мертвого" объема.

Учитывая уникальные свойства сорбентов, конструкцию колонок, тщательность их набивки и тестирования, стоимость колонок может составлять 5 – 10 % от стоимости жидкостного хроматографа.

## 2.2 Некоторые отечественные и зарубежные жидкостные хроматографы

Отечественная промышленность выпускает несколько типов жидкостных хроматографов, предназначенный для определения большого числа неорганических и органических ионов, молекулярных форм веществ в различных питьевых, природных и сточных водах, а также в других объектах.

В перечень российских жидкостных хроматографов входят:

- ионный хроматограф "Цвет-100" (ООО "ЦветХром", г. Дзержинск Нижегородской обл.);
- жидкостный портативный хроматограф "Цвет-404" с электрохимическим детектором, который применяется для определения примесей фенолов и аминокислот в химической промышленности, при анализе загрязнений окружающей среды (ОАО "Цвет", г. Дзержинск Нижегородской обл.);
- жидкостный хроматограф "Цвет-4000", в дополнительный комплект которого входят электрохимический детектор, селективный к фенолам и иодид- ионам; спектрофотометрический детектор для определения органических и неорганических соединений, поглощающих в диапазоне от 200 до 700 нм; кондуктометрический детектор для неорганических ионов и детектор лазерный флуориметрический, используемый для анализа веществ различной природы, поглощающих излучение лазера при 325 нм (ОАО "Цвет");
- жидкостные хроматографы серии "Хромос ЖХ" (ЖХ-301), которые позволяют реализовать все многообразие методов жидкостной хроматографии: изократический и градиентный варианты, ионную и обращенно-фазовую хроматографию с различными типами детекторов (ЗАО "Химаналитсервис", г. Дзержинск Нижегородской обл.);
- жидкостный хроматограф "Цвет Яуза-01-АА" с амперометрическим детектором, который предназначен для определения суммарного содержания антиоксидантов (искусственных фенольных соединений) в различных продуктах питания (ОАО "НПО Химавтоматика", г. Москва);
- высокоэффективные жидкостные хроматографические системы "Стайер": ионный хроматограф "Стайер-СД" с кондуктометрическим детектированием; ионный хроматограф "Стайер-А" (для определения следовых количеств неорганических и органических ионов); изократические

хроматографы "Стайер UV/VIS" (со спектрофотометрическим детектором) и "Стайер-FLUOR" (флуориметрическое детектирование), которые предназначены для определения органических соединений в продуктах питания, а также контроля технологических процессов в энергетике, фармацевтической, химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. Производитель "Аквилон" (г. Москва).

Вышеуказанные жидкостные хроматографы характеризуются пределами обнаружения искомых аналитов от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-1}$  мг/л. Лучшие параметры по этому показателю имеют хроматографы "Стайер-А" и "Хромос ЖХ".

Среди зарубежных разработок необходимо отметить следующие. Корпорация "Dionex" (США) разработала высокоэффективные интегрированные системы для ионной хроматографии: ICS-1000, ICS-1500, ICS-2000 и ICS-3000; в последних двух реализован принцип безреагентной ионной хроматографии (RFIC). Применение безреагентной ионной хроматографии обеспечивает генерацию элюента и саморегулируемое подавление фонового сигнала, что значительно улучшает воспроизводимость и точность результатов анализа. Фирма "Shimadzu" предлагает жидкостные хроматографы "LC-20 Prominence" и "LC-2010" со спектрофотометрическими детекторами, характеризующимися низким уровнем шумов и высокой чувствительностью. Этой же фирмой разработан жидкостной хроматомасс-спектрометр "LCMS-IT-TOF". Он отличается высоким разрешением ( $R > 10^4$ ) и точностью; чувствительность – несколько пикограмм при соотношении сигнал/шум 50:1. Хорошо зарекомендовали себя в работе многофункциональные ионные хроматографы фирмы "Metrohm" (Швейцария): "844 UV/VIS Compact", "861 Compact IC", "881/882 Compact IC".

Приведенные в вышеуказанном перечне зарубежные хроматографы отличает использование высокоэффективных колонок (число теоретических тарелок 20 – 50 тыс.) и систем детектирования с низким уровнем шумов, применение современных способов подавления фонового сигнала и автоматической генерации элюента. Чувствительность анализа с использованием таких хроматографов по сравнению с отечественными, как правило, выше на 1-2 порядка.

## **2.3 Неподвижные фазы (сорбенты) в ионной хроматографии**

### **2.3.1 Требования к сорбентам**

Выбор неподвижной фазы имеет большое значение при проведении любого хроматографического разделения. Синтез сорбентов для ионной хроматографии затруднен, поскольку к ним предъявляется довольно много требований:

– сорбент должен иметь низкую ионообменную емкость (0.001-0.1 мэкв/г). Чтобы обеспечить низкий фоновый сигнал в ионной хроматографии используют элюенты (растворы кислот, солей, оснований) с концентрацией менее 0.01 М. Для эффективного разделения с помощью таких элюентов требуются низкоемкостные ионообменные сорбенты;

– диаметр зерен сорбента не должен превышать 20 мкм (обычно он равен 5–10 мкм). Только в этом случае можно достичь высокой эффективности разделения.

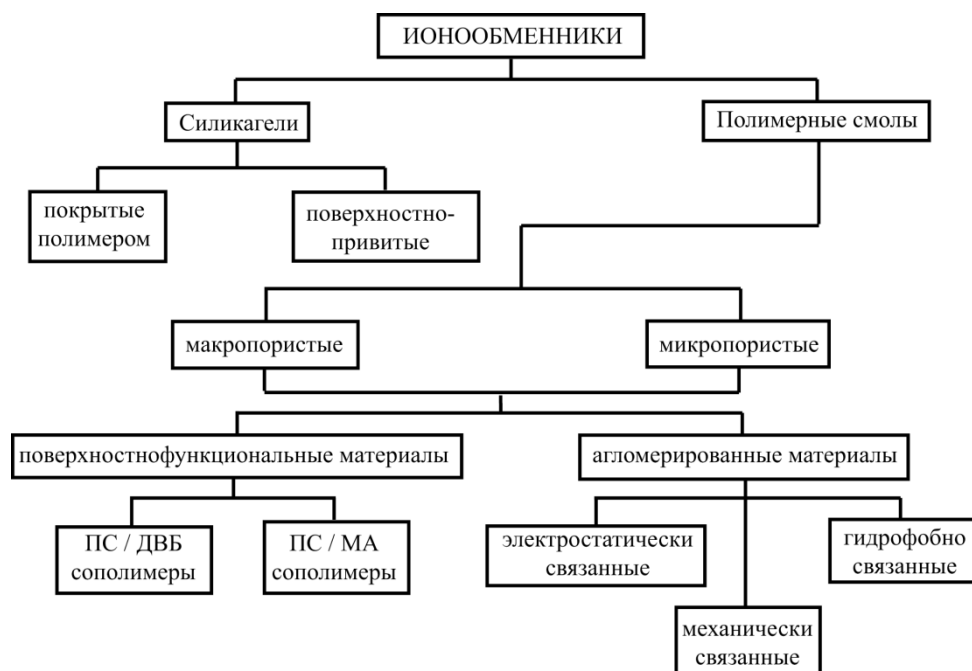
– зерна сорбента должны обладать высокой механической прочностью и устойчивостью к давлению, которое возникает при работе с мелкодисперсной неподвижной фазой;

– сорбент должен обладать высокой химической устойчивостью по отношению к элюирующему раствору. Он должен сохранять стабильность в широком интервале рН.

Для использования в ионной хроматографии пригоден широкий круг различных органических и неорганических сорбентов. На их поверхности имеются функциональные группы, которые способны к обмену ионов. В ионной хроматографии в качестве сорбентов могут применяться следующие вещества:

- Модифицированные органические полимерные смолы.
- Модифицированные силикагели.
- Неорганические соли (например, полифосфаты).
- Стекла.
- Цеолиты.
- Оксиды металлов (например,  $Al_2O_3$ ).
- Производные целлюлозы.

На практике чаще используют модифицированные органические полимерные смолы и силикагели. Схематично обзор неподвижных фаз, которые применяются в ионной хроматографии, приведен на рисунке 13.



**Рис. 13.** Наиболее распространенные неподвижные фазы в ионной хроматографии  
 ПС – поверхностно-связанные; ДВБ – дивинилбензол; МА – метилметакрилат.

### **Практика выбора сорбентов и критерии их качества**

Хроматографические носители – сорбенты подбирают так, чтобы в процессе хроматографирования можно было бы обеспечить наибольшее различие в термодинамических свойствах разделяемых компонентов, с одной стороны, и максимально быстрое достижение равновесия в каждом акте хроматографического разделения, с другой. Чем строже выполняются эти требования, тем выше разрешающая способность хроматографии.

Хроматографическая система должна обеспечивать:

- высокую эффективность разделения (это условие диктует верхний предел размеров зерен сорбента, величину коэффициентов диффузии ионов внутри сорбента);
- экспрессность анализа (в условиях ионной хроматографии требование экспрессности анализа приводит к необходимости снижать емкость разделяющего ионообменника);
- воспроизводимость результатов анализа (ионообменники должны быть стойкими к физическому разрушению и химическим воздействиям в процессе эксплуатации);
- надежность и полноту анализа (должно быть исключено взаимовлияние компонентов, все разделяемые ионы должны участвовать в ионном обмене преимущественно в линейной области изотермы сорбции, т.е. сорбенты должны иметь функциональные группы с умеренной селективностью и доступные для любого компонента смеси);

- низкие пределы обнаружения ионов (чувствительность системы зависит от количества разделяющего сорбента: для увеличения чувствительности объем сорбента стремятся уменьшить).

Из описания равновесия и кинетики ионохроматографических процессов следуют рекомендации относительно физико-химических свойств сорбентов.

**1. Заряд и природа функциональных групп.** Знак заряда определяет вид ионита: "-" соответствует катиониту, "+" соответствует аниониту. Как правило, функциональные группы - это либо анионы моноосновных кислот, либо однозарядные катионы соответствующих оснований. По степени диссоциации функциональные группы бывают сильно-, средне- или слабокислотными или -основными для катионитов и анионитов соответственно. По избирательности взаимодействия с ионами (т.е. по величине констант ионного обмена) иониты могут быть селективными к определенным группам ионов (например, если константа обмена превышает 100) и умеренно селективными к большому ряду ионов. Например, все слабокислотные катиониты селективны к иону водорода, слабоосновные аниониты - к гидроксид-иону. Напротив, сильнокислотные катиониты или высокоосновные аниониты являются умеренно селективными по отношению к большому числу ионов: к катионам щелочных, щелочноземельных, переходных металлов; анионам карбоновых кислот, неорганических бескислородных и кислородсодержащих кислот и т.п.

Как правило, селективность ионообменных сорбентов определяется двумя факторами. С одной стороны, при обычном типе обмена (например, катионы на катионите) селективность может быть обусловлена точным соответствием размеров пор сорбента размеру радиуса гидратированного иона элемента: ионы с большими радиусами не входят в объем зерна ионита (ситовой эффект), а ионы слишком малых размеров характеризуются меньшей энергией сорбции. Такой эффект проявляется тем в большей степени, чем меньше набухаемость сорбента.

С другой стороны, селективность ионообменных сорбентов может быть обусловлена и химическим взаимодействием компонентов с функциональными группами ионита, например комплексообразованием металлов, появлением помимо ионной дополнительной координационной связи с атомами функциональных групп.

**2. Основа сорбента.** Сорбенты для ионной хроматографии получают модифицированием кремнезема, сополимера стирол-дивинилбензола и полиметакрилата. Свойства сорбентов во многом определяются их матрицей.

Хотя матрица полимерного ионита или другая основа сорбента неорганической природы не участвует непосредственно с межионном взаимодействии, используемом в ионной хроматография, тем не менее они придают сорбенту свойства твердой фазы, что в гетерофазном процессе имеет существенное значение, в том числе и при установлении равновесия ионного обмена. На равновесные свойства сорбента оказывают влияние эластичность или жесткость каркаса ионита в области, насыщенной функциональными



группами, что в свою очередь связано с количеством сшивающего агента. Действительно, гидратные оболочки ионов стремятся увеличить объем вмещающего полимера, который в силу определенной жесткости связей противодействует этому процессу, что отражается на величинах характеристик равновесия - констант ионного обмена.

Большое значение имеет матрица сорбента при определении гидрофобных сильноудерживаемых ионов. Для их определения следует использовать сорбенты с менее гидрофобными матрицами. Показано, что при определении сильно удерживаемых катионов щелочноземельных металлов, а также неорганических анионов ( $\Gamma$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ) лучше использовать сорбенты на основе кремнезема или полиметакрилата. На этих сорбентах ионы удерживаются слабее, чем на стирол-дивинилбензольных. Это объясняется различной гидрофобностью матрицы, которая возрастает в ряду: кремнезем < полиметакрилат < стирол-дивинилбензол. Поэтому для определения гидрофобных ионов надо выбирать менее гидрофобные матрицы.

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

Сорбенты на основе кремнезема устойчивы лишь при рН 2 - 7, поэтому их применяют только в одноколоночном варианте с нейтральными элюентами. Сорбенты на полимерной основе устойчивы при рН 1 - 13, поэтому их можно использовать как в одноколоночном, так и в двухколоночном вариантах.

**3. Обменная ёмкость.** Способность к ионному обмену обеспечивается наличием в сорбентах химически активных групп с подвижными обмениваемыми ионами. Их концентрацию в мэкв/г (или мэкв/мл) сорбента называют полной обменной емкостью (ПОЕ) ионита.

Основным критерием выбора обменной емкости сорбента является относительное удерживание определяемых ионов. Для определения слабо удерживаемых ионов нужны сорбенты с большей емкостью, а для определения сильно удерживаемых - с меньшей. Количественно оценить емкость сорбента необходимую для быстрого и селективного разделения, можно по уравнению:

$$t'_R = K_{и.о.} \cdot \frac{Q \cdot V_s}{C_{эл.} \cdot F}, \quad (25)$$

где  $t'_R$  - приведенное (исправленное) время удерживания,  $K_{и.о.}$  - константа ионного обмена,  $Q$  - удельная обменная емкость сорбента,  $V_s$  - объем сорбента,  $C_{эл.}$  - концентрация элюирующего иона,  $F$  - объемная скорость расхода элюента.

На практике изменение обменной емкости сорбента для оптимизации используют редко. Чаще оптимальные условия находят изменением состава и свойств элюента.

**4. Зернение сорбента.** Эффективность разделения зависит от размера частиц сорбента. Чем меньше размер частиц, тем выше эффективность. С другой стороны, эффективность разделения зависит от однородности фракции сорбента. Чем меньше различие в размере частиц, тем меньше «вихревая» диффузия и выше эффективность. Добиться однородности фракции при очень малом размере частиц (~5 мкм) очень сложно. Оптимальный размер частиц сорбентов для ионной хроматографии от 10 до 20 мкм с дисперсией по фракции не более  $\pm 20\%$ . Использование таких сорбентов позволяет добиться высокой эффективности разделения при относительно невысоком давлении.

В качестве разделяющих, как правило, используют колонки длиной от 50 до 250 мм и диаметром 3 - 5 мм. Увеличивая длину колонки, можно повысить эффективность разделения, поскольку увеличится число теоретических тарелок приходящихся на колонку. Однако следует помнить, что при этом увеличатся времена удерживания ионов вследствие увеличения объема сорбента. Иначе говоря, при увеличении длины колонки надо пропорционально увеличивать концентрацию элюирующего иона или использовать более сильный элюент.

**5. Коэффициент диффузии** - один из важнейших кинетических параметров. Он зависит как от свойств диффундирующих ионов, так и от свойств твердой фазы – пористости (распределения пор в зернах сорбента по протяженности и диаметру канала), извилистости поровых каналов. Высокой эффективности разделения соответствуют большие величины коэффициентов диффузии. Поэтому в качестве разделяющих сорбентов предпочтительны макропористые полимерные иониты с не очень большими значениями локальных коэффициентов распределения для рассматриваемых ионов.

**6. Строение ионитов.** Существует ряд ионообменников, удовлетворяющих большинству из приведенных выше требований. Они успешно применяются в ионной хроматографии. Функциональные группы таких сорбентов имеют умеренную селективность по отношению к широкому кругу катионов и анионов (сульфогруппы, фосфорнокислые группы, четвертичные аммониевые основания) и располагаются в тонком поверхностном слое сорбентов, что удовлетворяет требованию к структуре зерен. Зерна, преимущественно сферической формы, имеют размеры от  $7 \pm 2$  до  $30 \pm 5$  мкм. Выбор таких мелких зерен способствует быстрому протеканию внешней диффузии. Материалы, используемые для приготовления сорбентов, например сополимер стирола с дивинилбензолом (С/ДВБ), силикагель (СГ), пористое стекло, полиметилметакрилатный гель (ПМА), выдерживают давление до 10 - 20 МПа, а давление в ионных хроматографах обычно не превышает 10 МПа. Емкость сорбентов 1 - 50 мкэкв/мл, что обычно обеспечивает длительность анализа не более чем 20 мин.

Известны три принципиально различных способа получения разделяющих сорбентов для ионной хроматографии, функциональные группы которых расположены в поверхностном слое:

- 1) химическая прививка функциональных групп к поверхности полимерной основы сорбента с предварительной маскировкой внутренней части зерна (фирма "Biotronik") или без таковой ("Wescan");
- 2) механическое приклеивание субмикронных частиц ионита к поверхности инертного носителя ("Dionex");
- 3) нанесение тонкого активного слоя на инертную основу с последующей химической прививкой функциональных групп к активному слою (МГУ, "Vydak", "Toyo Soda"). В качестве основы для получения таких сорбентов обычно используют сополимер стирола с ДВБ различной степени сшивки, полиметилметакрилатный гель, силикагель с площадью поверхности порядка  $10^2$  м<sup>2</sup>/г, пористое стекло.

По первому способу на основе сополимера стирола с ДВБ 4% сшивки фирма "Dionex" (США) получает сульфокатионит, а фирмы "Biotronik" (Германия) и "Wescan" (США) на той же основе получают высокоосновный поверхностно-привитой анионит. По второму способу фирма "Dionex", Институт химии АН Эстонии готовят разделяющий анионит, причем во втором случае вместо сополимера берут полиметилметакрилатный гель с размером частиц 25-40 мкм. В обоих случаях активный слой формируется из субмикронных (0.1-0.5 мкм) частиц высокоосновного анионита. По третьему способу на основе гидрофобизированного силикагеля ("Vydak", США) и пористого стекла ("Toyo Soda", Япония) получают катиониты и аниониты для одноклоночного варианта ионной хроматографии. По первому способу в Институте макромолекулярных соединений АН Чехии синтезирован анионит, обладающий повышенной селективностью к ионам нитрата и бромида. Его получают путем аминирования и иодметилирования полиметилметакрилатного геля. Сорбент такого типа - "Aniex" выпускается фирмой "Вагос" (Эстония). Методики получения указанных сорбентов для ионной хроматографии по понятным соображениям освещены в литературе недостаточно полно, поэтому приводить их здесь вряд ли целесообразно.

При использовании сильноокислых или сильнощелочных сред предпочтительна основа из сополимера стирола с ДВБ. Наименее надежен и воспроизводим в этом смысле вышеописанный второй способ. Сополимер является активной основой, что затрудняет его использование в третьем способе. Следовательно, для получения химически стойких воспроизводимых сорбентов наиболее предпочтителен первый способ с основой из сополимера.

Поверхностно-привитые иониты (ППИ) по основным параметрам удовлетворяют требованиям к разделяющим сорбентам для ионной хроматографии. Их достоинства - доступность функциональных групп, расположенных в тонком приповерхностном слое зерен; поэтому

внутридиффузионные процессы протекают быстро. При таком расположении функциональных групп достигается также малая емкость слоя ионита.

Центрально-привитые иониты (ЦПИ) – сравнительно новый тип сорбента для хроматографии.

Зерно ЦПИ в центральной части имеет ядро с ионообменными функциональными группами, которое окружено слоем полимера, инертного по отношению к обмениваемым ионам. Полимерный слой вокруг ядра должен, во-первых, придать зерну необходимую жесткость и достаточно большие размеры, чтобы предотвратить чрезмерное гидродинамическое сопротивление слоя, во-вторых, обеспечить быстрый транспорт ионов к ионообменному ядру и равномерно распределить поток ионов на границе с ядром, в-третьих, уменьшить емкость слоя сорбента до требуемых значений.

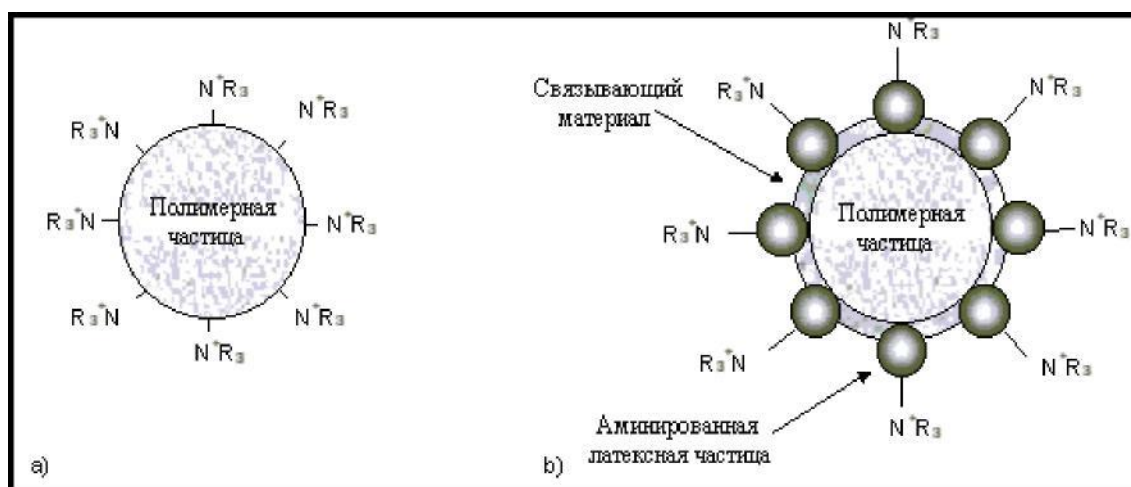
Первое и третье свойства появляются автоматически, если частицы ионита покрыть полимерным (или иным, достаточно прочным) слоем необходимой толщины и не имеющим сродства к разделяемым ионам. Чтобы иметь возможность быстро транспортировать ионы к ядру, инертная оболочка должна представлять собой пористую гидрофильную мембрану. Наиболее приемлем в принципиальном плане для создания ЦПИ способ, заключающийся в химической модификации поверхностного слоя зерна. Если взять в качестве исходного материала ионит, подходящий по свойствам для ядра, а по размерам, соответствующий зернам будущего сорбента, и удалить функциональные группы из поверхностного слоя определенной толщины, то таким способом можно приготовить ЦПИ.

Для получения центрально-привитого анионита КАНК Аст (ГЕОХИ РАН) в качестве исходного вещества был использован тонкоизмельченный анионит АВ-17 большой обменной емкости (3.5 мэкв/г) на основе сополимера стирола с ДВБ. Снижение емкости сорбента до 0.05 мэкв/г достигается в результате его обработки раствором концентрированной серной кислоты в течение 2 ч при температуре 150 °С.

### **2.3.2 Анионо- и катионообменники**

В настоящее время в ионной хроматографии применяются два типа неподвижных фаз: ионообменники с функциональными группами на поверхности и объемно-пористые ионообменники. В первом типе материалов функциональные группы расположены непосредственно на поверхности полимера или в его порах; объемно-пористые материалы имеют очень маленькие частицы (также с функциональными группами на поверхности), которые присоединены к центральной частице, имеющей большие размеры. Это присоединение может быть осуществлено либо за счет механических, либо за счет гидрофобных или электростатических взаимодействий. На рисунке 14

показаны два варианта примеров для этих двух типов материалов, применяемых в качестве анионообменников.



**Рис. 14.** Структура анионообменников с поверхностными функциональными группами (а) и объемно-пористых ионообменников с механическим связыванием (б).

Объемно-пористые насадочные колоночные материалы обладают большой хроматографической эффективностью, поскольку диффузионные пути сохраняются очень короткими, благодаря большому расстоянию между функциональными группами и материалом основания; именно это способствует большой скорости массопереноса. Однако, химическая стабильность этих разделительных фаз значительно меньше, чем стабильность материалов с поверхностными функциональными группами.

Обычно используемые в анионной хроматографии функциональные группы получают превращением якорных (закрепленных одним концом) групп с помощью подходящего амина. Этот процесс генерирует аммониевые ионы, которые зафиксированы на поверхности полимера. Функциональные группы, содержащие атомы азота, в подавляющем большинстве случаев, являются почти единственными, которые используются для разделений анионов в ионной хроматографии. Это объясняется, главным образом, их хорошей химической стабильностью и почти неограниченным числом возможных заместителей у атома азота.

Аммониевые группы генерируются на поверхности полимера конвертированием якорной группы с помощью действия амина.

Алкильные остатки у положительно заряженного атома азота могут варьироваться в широком диапазоне. В простейшем случае происходит образование  $R-N$  и первичного иона аммония. Однако при высоких величинах рН этот ион может депротонироваться и терять свой заряд. Для этого типа насадочного материала обменная емкость зависит от рН элюента, именно поэтому они называются слабоосновными. Если проводится последовательное замещение алкильными группами, то сначала образуются вторичные и затем третичные аммониевые группы; эти группы также могут подвергаться

депротонизации. Только тогда, когда все радикалы состоят из алкильных групп, обменная емкость или заряд не зависят от величины рН элюента и получается сильноосновный четвертичный анионообменник. В хроматографии обычно стремятся к независимости от рН обменной емкости, именно по этой причине используются только полностью алкилированные материалы. Для специальных хроматографических применений, таких как анализ белков или методики с предварительным концентрированием образца, часто используются слабоосновные иониты.

В катионной хроматографии применяются как материалы на основе силикагеля, так и материалы на основе полимеров. В противоположность анионной хроматографии (щелочные элюенты), условия работы в катионной хроматографии позволяют использовать силикагели.

Катионообменники на основе силикагеля делятся на различные классы материалов: катионообменники с прямым присоединением функциональных групп и катионообменники с полимерным покрытием.

Первые из вышеуказанных катионитов обладают хорошей хроматографической эффективностью. Однако из-за большого различия величин констант ионного обмена катионов щелочных и щелочноземельных элементов они непригодны для одновременного определения таких ионов. В случае силикагелей с полимерным покрытием, силикатная поверхность покрывается «предполимером», который затем иммобилизуется с помощью поперечной сшивки. На практике многочисленные типы ионитов могут быть получены с помощью последующего введения функциональных групп.

Существует большое число ионообменников на основе силикагеля. Одним из наиболее частых приложений является одновременное разделение щелочных и щелочноземельных металлов; также возможно разделение ионов переходных и тяжелых металлов. Тем не менее, некоторые недостатки препятствуют универсальному использованию ионообменников, основанных на силикагелях:

- При  $\text{pH} < 2$  связь между кремниевой матрицей и функциональными группами становится значительно слабее. Это приводит к постепенному "уносу" функциональных групп и потере обменной емкости.

- При  $\text{pH} > 7$  значительно увеличивается растворимость силикагеля. Этот процесс приводит к потере механической стабильности насадочного материала колонки. При этом происходит "проседание" частиц колонки и, соответственно, образование мертвого объема в начальной зоне колонки.

В катионообменниках на основе органических полимеров в качестве матриц в основном применяются смолы, которые получены сополимеризацией стирола и дивинилбензола. Ограничения, упомянутые выше для силикагелей, для этих материалов отсутствуют. Смолы могут использоваться во всем диапазоне рН от 0 до 14, они также инертны по отношению к фторидам. Хотя их устойчивость к разрушению под воздействием высокого давления меньше устойчивости силикагелей, тем не менее, за исключением нескольких

полиметакрилатных смол, их устойчивость в общем вполне достаточна для практических целей.

Помимо смол с непосредственно введенными функциональными группами, в настоящее время также доступны пелликулярные катионообменники. Они обладают двухслойной структурой, поскольку невозможно получить полностью аминированные частицы субстрата. Именно поэтому полностью сульфированные частицы субстрата вначале окружаются аминированным слоем и затем слоем сульфированных латексных частиц. Фиксация проводится за счет электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Небольшой диаметр латексных частиц позволяет уменьшить диффузионные пути и, соответственно, ускорить процессы обмена и получить высокую эффективность для разделительных колонок с таким типом насадки. Недостатком пелликулярных материалов является их чувствительность к действию органических растворителей, а также подвижных фаз с высокой ионной силой, поскольку в этом случае происходит постепенное вытеснение латексных частиц. Возможно одновременное определение щелочных и щелочноземельных металлов при использовании модифицированного варианта материала, в котором ковалентно присоединен аминированный слой. Однако различие в селективности для ионов калия, магния и кальция превышает необходимые величины, так что для проведения анализа требуется относительно большое время опыта.

Наименование и некоторые свойства полимерных ионообменников для ионной хроматографии приведены в таблице 2.

Типы и наименования колонок для решения конкретных аналитических задач методом ионной хроматографии можно найти на сайтах официального дилера в России американской корпорации "Dionex" ([www.spektronika.ru](http://www.spektronika.ru)) и швейцарской фирмы "Metrohm" ([www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)).

**Таблица 2.** Полимерные ионообменники для ионной хроматографии

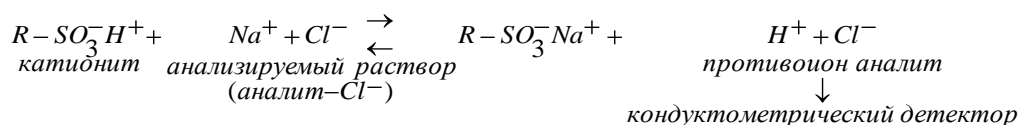
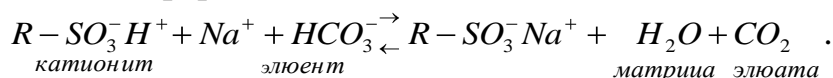
Наименование	Диаметр частиц, мкм	Функциональная группа	Ионообменная емкость, ммольэкв/г	Степень сшивки, %
АльтексОА-1000	12	$-(\text{SO}_3)^-$	—	—
Альтекс Анион НС	12	$-(\text{NH}_3)^+$	3	—
Аминекс А-27	6–15	$-(\text{NH}_3)^+$	3.2	8
Аминекс А-28	7–11	$-(\text{NH}_3)^+$	3.2	8
AN-X	11	—	4	2, 4, 8, 12
Аминекс А-5	11–15	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}$	5	8
Аминекс А-7	7–11	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Аминекс А- 8	5–8	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Аминекс А- 9	11–12	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8

Бекман АА –15	11	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Бекман АА – 20	11	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Гамильтон НА	7–10	$-(\text{SO}_3)^-$	5	4, 6, 8, 10
Гамильтон НС	7–10	$-(\text{NR}_3)^+\text{Cl}$	5.2	2– 35
Даррум ДС А	14	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Даррум ДС 6А	11	$-(\text{SO}_3)^-$	5	8
Ионекс SB	5–20	$-(\text{SO}_3)^-$	3	7
Ионекс SA	10	$-(\text{NR}_3)^+\text{Cl}$	3	8
Ионопак	10	$-(\text{SO}_3)^-$	3–5	–
Сферон ДЕАЕ	10,16,20	$-(\text{SO}_3)^-$	1.5	–
Сферон микро С300	10,16,20	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	2.0	–
Сферон В300	10,16,20	$-\text{COOH}$	1.5	–
Хромэкс	11–12	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}$	4	2, 4, 8, 12
Хромэкс катион	11	$-(\text{SO}_3)^-$	4	8, 12

## 2.4 Подвижные фазы (элюенты)

Если в ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием в качестве элюентов используют растворы сильных электролитов, тогда для снижения их фоновой электропроводности после разделяющей (аналитической) колонки устанавливают вторую колонку – подавляющую (компенсационную). В этом случае ионы, получающиеся за счет реакций обмена анионов (или катионов) элюента на подавляющей колонке (заполненной соответственно катионитом или анионитом с  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  - противоионами), образуют воду или другой слабопроводящий элюат. Последний содержит определяемые аналиты в форме свободных сильных кислот или оснований. Такой вариант получил название двухколоночной ионной хроматографии.

Ниже в качестве примера рассмотрен принцип химического подавления в анионной хроматографии при элюировании  $\text{Cl}^-$  - ионов раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Подавляющая колонка заполнена сульфокатионитом большой обменной емкости в  $\text{H}^+$ -форме.



Важными достоинствами двухколоночной ионной хроматографии являются низкие пределы обнаружения ионов и линейность градуировочной зависимости в широком интервале их концентраций.



Элюенты, используемые в двухколоночной ионной хроматографии, должны отвечать двум основным требованиям. Во-первых, они должны быстро и селективно разделять определяемые ионы в разделяющей колонке. Во-вторых, после прохождения подавляющей системы элюент должен превращаться в соединение, электропроводность которого максимально отличается от электропроводности определяемого иона. Как правило, элюент подбирают такой, чтобы время удерживания наиболее сорбируемого определяемого иона не превышало 20—25 мин. Выбор элюента зависит от числа и характера определяемых ионов. Концентрация элюентов для двухколоночной ионной хроматографии обычно колеблется от 1 до 10 мМ. Низкая концентрация элюента связана, во-первых, с низкой емкостью разделяющих ионообменников, поэтому для селективного разделения необходимы элюенты низкой концентрации, а, во-вторых, с временем работы подавляющей системы: чем меньше концентрация элюента, тем больше время работы подавляющей системы между регенерациями.

### 2.4.1 Анионная хроматография

Наиболее распространенными элюентами в двухколоночной ионной хроматографии анионов являются разбавленные растворы солей слабых кислот. Эти элюенты используют для определения анионов сильных кислот, рК которых ниже 5. При этом в подавляющей системе элюент переводят в малодиссоциированную кислоту, имеющую низкую электропроводность, а определяемые анионы — в сильную кислоту, имеющую высокую электропроводность.

Для определения анионов слабых кислот, рК которых выше 6, в качестве элюентов используют разбавленные растворы солей сильных кислот. В этом случае в подавляющей системе определяемый анион переводят в малодиссоциированную кислоту, а элюент — в сильную кислоту с высокой электропроводностью. Детектирование проводят по уменьшению кондуктометрического сигнала.

Выбор оптимального элюента обусловлен в первую очередь тем, какие ионы нужно определить.

Традиционно считается, что для разделения наиболее подходят элюенты, элюирующие ионы которых имеют несколько большую сорбционную способность, чем наиболее прочно удерживаемый компонент анализируемой смеси. По сорбционной способности ионы условно можно разделить на три группы: слабо-, средне- и сильноудерживаемые. Количественную оценку удерживания можно провести по константам ионного обмена элюирующих ионов относительно какого-либо иона, принятого за "стандартный". Этому же принципу придерживаются и при характеристике элюентов по их элюирующей силе.

В таблице 3 приведены элюенты, используемые в двухколоночной ионной хроматографии анионов.

**Таблица 3.** Элюенты, используемые в двухколоночной ионной хроматографии анионов

Элюент	Элюирующий анион	Элюирующая способность
NaOH	OH <sup>-</sup>	низкая
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	низкая
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	средняя
NaHCO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	средняя
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NaOH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	высокая
NaNO <sub>3</sub> / NaOH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	средняя
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	средняя
Аминокислота	H <sub>2</sub> NR <sup>-</sup> COO <sup>-</sup>	зависит от свойств кислоты

Уравнение, описывающее изократическое элюирование (состав и скорость подачи элюента не меняются), упрощенно выглядит следующим образом [1]:

$$\log K = -(A/E)\log C_{\text{эл.}} + b, \quad (26)$$

где K – фактор удерживания, A и E – величины зарядов определяемого и элюирующего ионов; b – постоянная величина, пропорциональная константе ионного обмена и емкости колонки; C<sub>эл.</sub> – концентрация элюирующего иона.

В двухколоночном варианте ионной хроматографии при определении слабоудерживаемых анионов (фторид, нитрит, хлорид, сульфид, анионы монокарбоновых кислот и др.) наиболее оптимальными элюентами, обеспечивающими высокую селективность разделения, служат растворы гидрокарбоната, бората и гидроксида натрия.

Для разделения анионов, обладающих средней сорбционной способностью (нитрат, сульфат, сульфит, дигидрофосфат, анионы дикарбоновых кислот и др.), целесообразно использовать элюенты со средней элюирующей силой. К таким элюентам относятся растворы, содержащие в качестве элюирующих ионы карбоната, гидрофталата, фенолята и др. Некоторые из этих элюентов позволяют селективно разделять и отдельные группы слабоудерживаемых анионов.

Следует отметить, что быстрое и селективное разделение смеси, содержащей слабо- и среднеудерживаемые анионы, достигается только в том случае, если смесь содержит не более четырех слабоудерживаемых компонентов, а их сорбционные свойства достаточно различаются.

При определении сильноудерживаемых анионов (иодид, тиоцианат, сульфат, полифосфаты, анионы дикарбоновых и трикарбоновых кислот и др.) целесообразно использовать элюенты, обладающие высокой элюирующей силой – растворы с высокой концентрацией карбонат-ионов, тирозина, фталата, салицилата и др.

Следует отметить, что деление элюентов по их элюирующей силе весьма условно, поскольку некоторые из перечисленных элюентов являются эффективными при разделении как слабо-, так и средне- и сильноудерживаемых ионов. Как видно из вышеприведенного уравнения, элюирующая сила элюента обусловлена не только сорбционными характеристиками элюирующих ионов, но и зависит от их концентрации. Изменяя концентрацию элюента, можно регулировать его элюирующую силу. На этом принципе основано градиентное элюирование.

Так как основой большинства применяющихся в ионной хроматографии элюентов служат соли слабых кислот и оснований, то регулировать их элюирующую силу можно, изменяя рН растворов. Наглядным примером увеличения элюирующей силы элюента с ростом его рН может служить использование растворов карбонатов для разделения анионов. Раствор гидрокарбоната является слабым элюентом и служит для разделения слабоудерживаемых анионов. Повышение рН раствора приводит к увеличению содержания в нем карбонат-ионов, обладающих высокой элюирующей силой. В смешанной гидрокарбонат-карбонатной форме элюент служит для разделения среднеудерживаемых ионов, а карбонатная форма элюента, существующая при высоких значениях рН, элюирует сильно удерживаемые анионы. Изменение элюирующей силы элюента в зависимости от величины рН его раствора может служить основой градиентного способа ионохроматографического анализа.

Вместе с тем, использование карбонатного элюента вызывает ряд сложностей, связанных с детектированием аналитов на фоне раствора угольной кислоты.

К таким сложностям относится наличие на хроматограмме отрицательных водного и карбонатного пиков, затрудняющих определение слабоудерживаемых анионов, а также узкий диапазон линейности градуировочного графика, связанный с подавлением диссоциации угольной кислоты в зоне определяемого аниона, и ряд других. Многие из указанных сложностей можно устранить, используя в качестве элюентов растворы аминокислот. В этом случае детектирование осуществляется на фоне деионизованной воды, что повышает чувствительность определения.

При использовании элюентов с низкой электропроводностью кондуктометрический детектор присоединяют непосредственно к разделяющей колонке. Такой вариант называется одноколоночной ионной хроматографией.

Элюенты, используемые в одноколоночной ионной хроматографии, должны быстро и селективно разделять определяемые ионы, иметь низкую электропроводность и максимальное различие величин эквивалентной электропроводности элюирующего и определяемого ионов. Элюенты, отвечающие этим требованиям, могут быть использованы и в системах с косвенным УФ-детектированием.

Для определения анионов способом одноколоночной ионной хроматографии в качестве элюентов обычно выбирают растворы органических

кислот или их солей. Анионы этих кислот имеют высокое сродство к разделяющему сорбенту, поэтому быстрое и селективное разделение достигается при низких концентрациях элюирующего иона. Большинство органических кислот, используемых в качестве элюентов в одноколоночной ионной хроматографии анионов, приведено в таблице 4.

**Таблица 4.** Органические кислоты, используемые в качестве элюентов в одноколоночной ионной хроматографии анионов

Кислота *
<input type="checkbox"/> Сульфаниловая
<input type="checkbox"/> Никотиновая
<input type="checkbox"/> Пиколиновая
<input type="checkbox"/> Лимонная
<input type="checkbox"/> Янтарная
<input type="checkbox"/> Фумаровая
<input type="checkbox"/> Сульфосалициловая
<input type="checkbox"/> <i>n</i> -Аминобензойная
<input type="checkbox"/> Бензолсульфоная
<input type="checkbox"/> 3,5-Диоксибензойная
<input type="checkbox"/> Дипиколиновая
<input type="checkbox"/> 2,4-Диоксибензойная
<input type="checkbox"/> 1,3,5-Бензолтрикарбоновая
<input type="checkbox"/> Фталевая
<input type="checkbox"/> Бензойная
<input type="checkbox"/> Салициловая
<input type="checkbox"/> <i>n</i> - Нитробензойная

\* - кислоты расположены в порядке возрастания их элюирующей способности.

Для элюирования можно использовать растворы как солей, так и кислот, которые частично диссоциированы в водном растворе. Однако при использовании растворов некоторых ароматических кислот (фталевой, бензойной, салициловой) на хроматограмме появляется дополнительный, системный пик. Изучение природы этого пика показало, что его появление связано с неионообменной сорбцией недиссоциированных молекул слабой органической кислоты на матрице сорбента, а также нарушением сорбционного равновесия в колонке в результате изменения рН в зоне определяемого аниона. Положение пика на хроматограмме зависит от способности недиссоциированных молекул кислоты, используемой для элюирования, сорбироваться на матрице, и от концентрации этих молекул.

Сильнее всего сорбируются гидрофобные молекулы ароматических кислот, в то же время анионы этих кислот практически не сорбируются. Поэтому при использовании в качестве элюентов солей органических кислот отрицательные пики отсутствуют.

Все вышесказанные элюенты эффективны при определении анионов сильных кислот и кислот средней силы и не годятся для определения анионов слабых кислот, таких как цианид, борат, арсенит и силикат, существующих в растворе только при больших величинах рН. Для определения таких анионов в качестве элюента используют гидроксиды натрия или калия. Поскольку гидроксид-ион имеет бóльшую эквивалентную электропроводность, чем другие анионы, детектирование проводят по отрицательным пикам. Иными словами, при прохождении зоны образца через детектор наблюдается снижение электропроводности, равное разности между проводимостью определяемого аниона и эквивалентно вытесненного гидроксида. Разделение необходимо проводить на полимерных сорбентах, поскольку силикагель в щелочной среде разрушается.

## 2.4.2 Катионная хроматография

В двухколоночной ионной хроматографии катионов, как и при определении анионов, используют два варианта детектирования.

В первом из них, наиболее распространенном, элюент в подавляющей системе переводят в соединение с низкой электропроводностью, а определяемые катионы — в соединения с высокой электропроводностью. Этот вариант детектирования используют для определения катионов щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов. В качестве элюентов используют разбавленные растворы сильных кислот, а также солей слабых оснований, серебра, бария, свинца, цинка. Для определения слабо удерживаемых катионов щелочных металлов пригодны элюенты с низкой элюирующей силой, а для определения сильно удерживаемых катионов щелочноземельных и переходных металлов необходимы элюенты с высокой элюирующей силой.

Во втором варианте детектирования элюент переводят в соединение с высокой электропроводностью, а определяемый катион — в соединение с низкой электропроводностью. Этот вариант применяют для определения катионов слабых оснований, в частности аминов.

Элюенты, используемые в двухколоночной ионной хроматографии катионов, приведены в таблице 5.

Следует отметить, что двухколоночный вариант применяют, в основном, для определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов, используя растворы сильных кислот или солей слабых оснований в качестве элюентов.

Слабые элюенты применяют при разделении моновалентных катионов, характеризующихся невысокими константами обмена, например катионов щелочных металлов, некоторых аминов. Такими элюентами, как правило, служат разбавленные растворы минеральных кислот, соли некоторых слабоудерживаемых катионов, например лития, моноаминов, аминокислот и др.

**Таблица 5.** Элюенты, используемые в двухколоночной ионной хроматографии катионов

Элюент	Элюирующий катион	Элюирующая способность
HNO <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>	низкая
AgNO <sub>3</sub>	Ag <sup>+</sup>	средняя
Фенилендиамин × 2HCl	ФДАН <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	высокая
BaCl <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	высокая
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	высокая
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / HNO <sub>3</sub> ,	Zn <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup>	высокая
KCl / HCl	K <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	средняя
Аминокислота + HCl	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> RCOOH	зависит от свойств кислоты

К элюентам со средней элюирующей силой, используемыми при разделении алифатических аминов и катионов некоторых двухвалентных металлов, можно отнести растворы солей некоторых среднеудерживаемых моноаминов, диаминов и аминокислот.

Определение сильноудерживаемых катионов, например щелочноземельных и переходных металлов, осуществляется с применением в качестве элюентов растворов, содержащих двухзарядные катионы этилендиамина, фенилендиамина, аргинина, гистидина, диаминопропионовой кислоты, некоторых двухвалентных металлов.

При определении катионов щелочных металлов и аммония способом одноколоночной ионной хроматографии, как правило, используют разбавленные (~ 1 мМ) растворы азотной или соляной кислот.

Поскольку эквивалентная электропроводность ионов водорода наибольшая, детектирование проводят по уменьшению электропроводности элюента при прохождении через детектор зоны определяемого катиона.

Для определения катионов щелочноземельных и переходных металлов в качестве элюентов, применяют соли этилен- или фенилендиамина. В этом случае, как и при определении анионов, на хроматограмме появляется дополнительный пик. Связано это, по-видимому, с сорбцией и десорбцией диамина матрицей катионообменника при перемещении зоны определяемого катиона по колонке. Для повышения селективности разделения и сокращения времени определения двухзарядных катионов в качестве элюентов используют диаммониевые соли с комплексообразующим анионом винной, α-оксиизомасляной и других кислот. Комплексообразующий анион смещает ионообменное равновесие, частично образуя либо незаряженный, либо меньшего заряда комплекс. Это приводит к уменьшению коэффициента распределения иона металла и времени его удерживания. Соответствующий анион, а также концентрацию и pH элюента следует выбирать таким образом, чтобы связь ионов в комплексе была достаточно слабой. Если устойчивость

комплекса высока, то время удерживания катионов будет слишком мало и разделение не произойдет.

В настоящее время для детектирования анионов переходных и тяжелых металлов часто используется способ постколоночной дериватизации. Основа такого способа заключается в том, что после выхода из колонки элюат смешивается с металлохромным реагентом в постколоночном реакторе. Этот реагент взаимодействует с определяемыми ионами металлов с образованием окрашенных комплексов. В качестве таких реагентов часто применяются азокрасители.

## **2.5 Способы компенсации фонового сигнала**

Компенсационная (подавляющая) система является составной частью системы детектирования и предназначена для обеспечения максимального различия кондуктометрических сигналов элюента и определяемого иона. Широко используют два способа компенсации: колоночную и мембранную. На раннем этапе развития двухколоночной ионной хроматографии использовали колоночную компенсацию. Однако ряд недостатков этой системы вызвал необходимость совершенствовать компенсационную систему, что привело к созданию мембранной системы компенсации.

### **2.5.1 Колоночная компенсация**

Реакция подавления, т.е. перевода элюента и определяемого иона в соединения, сильно различающиеся по электропроводности, осуществляется в колонке, заполненной ионообменником высокой емкости. Эта колонка устанавливается после разделяющей перед кондуктометрическим детектором. При определении анионов компенсационную (подавляющую) колонку заполняют катионообменником высокой емкости в Н-форме. В большинстве случаев в компенсационной колонке элюент переводят в малодиссоциированную кислоту, а определяемые анионы в сильные кислоты. При определении анионов слабых кислот наблюдается "обратная" картина: элюент переводят в сильную кислоту, а анионы — в слабые кислоты. При определении катионов компенсационную колонку заполняют анионообменником высокой емкости в ОН-форме. При этом элюент образует воду или малодиссоциирующее основание, а определяемые катионы — сильно проводящие основания.

Для подавления используют сорбенты на полимерной основе (чаще всего стирол-дивинилбензольной), что позволяет работать как с кислотными, так и со щелочными элюентами (рН 1 - 13). Это особенно важно для определения анионов, где используют щелочные элюенты с рН более 8.

В процессе работы компенсационная колонка постепенно отрабатывается, т.е. сорбент переходит из водородной или гидроксильной в солевую форму. Полностью отработанная колонка перестает выполнять функции компенсационной системы и ее необходимо регенерировать. Это один из недостатков колоночной системы компенсации, поскольку надо прерывать выполнение анализов либо для проведения регенерации, либо для установки другой компенсационной колонки. Поэтому в современных приборах устанавливают две компенсационные колонки, одна из которых находится в работе, а другую в это время регенерируют. Регенерацию проводят пропусканием через колонку 2М раствора  $H_2SO_4$  или 0.5М раствора NaOH и последующим промыванием колонки водой. Время работы между регенерациями компенсационных колонок размером 250×6 мм составляет 6 - 10 ч, в зависимости от концентрации элюента и емкости смолы.

Определяемые анионы и катионы не должны удерживаться на компенсационной колонке. Для анионов сильных кислот и катионов сильных оснований это требование соблюдается, и компенсационная колонка не вносит дополнительного вклада в удерживание. По-иному ведут себя анионы слабых кислот, а точнее молекулы малодиссоциированных слабых кислот, которые образуются в результате реакции обмена в компенсационной колонке. Вследствие мембранного эффекта Доннана эти молекулы могут проникать в глубь зерен катионообменника и удерживаться на компенсационной колонке. Степень удерживания слабых кислот зависит от величин их  $pK_a$ , размера и степени отработанности компенсационной колонки. Этот эффект наблюдается для анионов многих органических кислот, нитрита, фосфата, цианида, карбоната, бората и фторида. Удерживание на компенсационной колонке сказывается на высотах хроматографических пиков анионов слабых кислот. Чем больше время работы компенсационной колонки, тем больше высота пиков. Поэтому количественное определение анионов слабых кислот в двухколоночной варианте с компенсационной колонкой лучше проводить по площадям, а не по высотам пиков.

Эксклюзивное удерживание угольной кислоты в неотработанной части компенсационной колонки приводит к появлению так называемого «карбонатного» отрицательного пика на хроматограммах, полученных с карбонатным элюентом. Наличие этого пика и особенно зависимость его положения на хроматограмме от степени отработанности компенсационной колонки снижает воспроизводимость определения таких анионов, как  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$  и некоторых органических анионов. Несмотря на ряд недостатков, системы колоночной компенсации широко используют. В то же время знание недостатков этой системы подавления необходимо для правильного ее использования.



## 2.5.2 Мембранная компенсация

Недостатки колоночной системы компенсации, связанные с размыванием хроматографических зон, необходимостью регенерации компенсационной колонки и эксклюзионным удерживанием некоторых анионов слабых кислот на компенсационной колонке, можно устранить, используя мембранную систему компенсации. Эту систему начали использовать с 1981 г.

Принцип действия мембранной системы компенсации показан на рисунке 15. Элюент и определяемые анионы в виде солей направляют после разделяющей колонки внутрь тонкой трубки, стенки которой изготовлены из катионообменного материала.

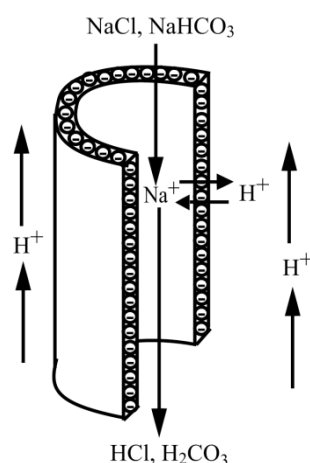


Рис. 15. Схема мембранного подавления.

Снаружи мембранной трубки противотоком непрерывно подается регенерирующий раствор серной кислоты. Через стенки трубки происходит обмен ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ , и на выходе элюент превращается в слабую кислоту, а определяемые анионы — в сильные кислоты. При этом анионы регенеранта, элюента и анализируемого образца в силу доннановской эксклюзии не могут проникать через стенку такой трубки.

Процесс переноса частицы через мембрану включает три стадии:

- 1) конвективный перенос частицы внутри трубки,
- 2) диффузия частицы в неподвижном двойном электрическом слое на поверхности мембраны,
- 3) диффузия частицы непосредственно через мембрану.

В случае ламинарного потока через незаполненную трубку скоростьопределяющим будет диффузионный процесс, и обмен между катионами элюента и регенеранта будет происходить медленно. Для достижения полного обмена нужно уменьшать скорость подачи элюента.

В 1985 г. фирма Dionex создала новую систему компенсации, названную микромембранным подавителем (MMS) (мембранной компенсацией). Принцип действия MMS изображен на рисунке 16.

В отличие от трубчатой системы компенсации в микромембранной используют тонкие ионообменные пластины, закрывающие с двух сторон пластину на которую по тонкому каналу подается элюент. Снаружи ионообменные пластины омываются раствором регенеранта. Преимуществом микромембранной системы является малый объем, высокая эффективность ионного обмена и возможность использования для градиентного элюирования. Сравнительные характеристики различных систем компенсации приведены в таблице 6. Микромембранная система компенсации была разработана для определения как анионов, так и катионов.

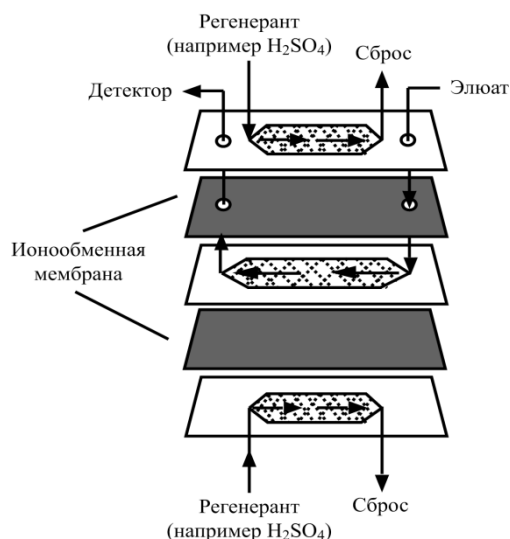


Рис. 16. Схема микромембранной системы подавления.

Таблица 6. Сравнительная характеристика систем компенсации

Характеристика	Колоночная (1975 г.)	Мембранная (1981 г.)	Микромембранная (1985 г.)
Возможность непрерывной регенерации	нет	да	да
Чувствительность	высокая	высокая	высокая
Емкость	высокая	низкая	высокая (в 10 - 15 раз выше, чем для мембранной)

## 2.6 Детекторы в ионной хроматографии

### 2.6.1 Требования к детекторам

Для обнаружения разнообразных форм веществ в ионной хроматографии применяются различные методы детектирования, главным образом, электрохимические и спектрофотометрические. Наиболее общая

классификация детекторов делит их на два класса: селективные и неселективные. Отклик селективного детектора прямо пропорционален концентрации (или количеству) искомого аналита. Неселективные детекторы реагируют на изменение одного из физико-химических свойств элюата, которое вызывается различным содержанием определяемого вещества. В таблице 7 дана оценка селективности и пределов обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) некоторых типов детекторов.

**Таблица 7.** Оценка селективности и пределов обнаружения детекторов различных типов

Вид детектора	Измеряемый параметр	Селективность	Минимально определяемая масса, г
Кондуктометрический	Электропроводность	Низкая	$10^{-9} - 10^{-10}$
Амперометрический	Ток окислителя или восстановителя электрохимически активных соединений	Высокая	$10^{-9} - 10^{-11}$
Спектрофотометрический	Оптическая плотность при оптимальной длине волны	Высокая	$10^{-9} - 10^{-10}$
Флуориметрический	Интенсивность флуоресцентного излучения аналита	Очень высокая	$10^{-11} - 10^{-12}$
Масс-спектрометрический	Величина ионного тока	Очень высокая	$10^{-12} - 10^{-13}$

Выбор подходящего детектора должен соответствовать аналитическим задачам (таблица 8).

**Таблица 8.** Способы детектирования в ионной хроматографии в зависимости от свойств определяемых ионов

Анионы	pK <sub>a</sub>	Детектор	Катионы	Детектор
Неорганические ионы: I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> и некоторые другие	pK <sub>a</sub> <7	Кондуктометрический или амперометрический	Ионы щелочных и щелочноземельных металлов	Кондуктометрический
Хелаты, полифосфаты, полифосфонаты	pK <sub>a</sub> <7	Кондуктометрический или фотометрический с постколоночной реакцией	Амины (число атомов углерода меньше 6)	Кондуктометрический (pK <sub>b</sub> < 7) или фотометрический
Органические ионы: формиат, цитрат, бутират и некоторые другие	pK <sub>a</sub> <7	Кондуктометрический или фотометрический	Ионы переходных и тяжелых металлов	Фотометрический с постколоночной реакцией
Комплексы металлов	pK <sub>н</sub> <7	Кондуктометрический, фотометрический, амперометрический	Ионы аминокислот	Фотометрический или флуоресцентный с постколоночной реакцией
Электроактивные ионы, органические ионы, меркаптаны	pK <sub>a</sub> >7	Амперометрический		
Ионы неорганических слабых кислот: HS <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	pK <sub>a</sub> >7	Кондуктометрический, фотометрический, амперометрический		
Неорганические ионы: I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . Некоторые органические ионы и ПАВ.	pK <sub>a</sub> <1	Кондуктометрический	Амины, пурины и ионы некоторых других веществ	Кондуктометрический, фотометрический, амперометрический

К детекторам предъявляют следующие основные требования.

1. Высокая чувствительность. Желателен отклик детектора на одну часть (или меньше) определяемого вещества в  $10^6$  частях элюента.
2. Такая конструкция ячейки детектора, чтобы зона определяемого вещества не размывалась при прохождении через детектор.
3. Линейная зависимость величины сигнала детектора от концентрации определяемого вещества в широком диапазоне концентраций.
4. Высокая стабильность фонового сигнала.
5. Малое время отклика, что позволяет быстро и точно регистрировать определяемое вещество.
6. Стабильность сигнала детектора при изменении скорости подачи элюента и температуры.

## 2.6.2 Электрохимические детекторы

### Кондуктометрическое детектирование

Универсальным и наиболее часто используемым в ионной хроматографии является кондуктометрический детектор, работа которого основана на непрерывном измерении электропроводности ( $G$ ,  $\text{Ом}^{-1}$  или сименс,  $\text{См}$ ;  $G = 1/R$ ), проходящего через него раствора.

Простейшая схема кондуктометрического детектора приведена на рисунке 17.

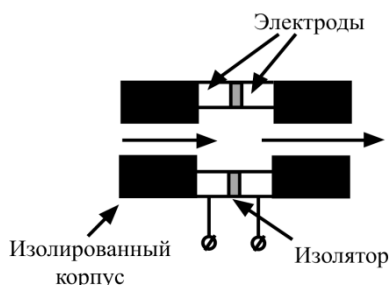


Рис. 17. Схема кондуктометрического детектора.

Удельная электропроводность  $\kappa$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  или  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) определяется как:

$$\kappa = \frac{G \cdot l}{S}, \quad (27)$$

где  $l$  – расстояние между электродами,  $S$  – площадь электродов.

Постоянная кондуктометрической ячейки описывается соотношением:

$$K = l/S; \quad (28)$$

Поэтому  $\kappa = G \cdot K. \quad (29)$

Величину  $K$  рассчитывают, исходя из измеренной электропроводности раствора заданной концентрации  $KCl$  с известной электропроводностью.

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  ( $m^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \Gamma\text{-экв}^{-1}$ ,  $m^2 \cdot \text{См} \cdot \Gamma\text{-экв}^{-1}$  или  $\text{см}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \Gamma\text{-экв}^{-1}$ ) зависит от концентрации вещества в растворе ( $C$ ,  $\Gamma\text{-экв}$  на  $1000\text{см}^3$ ):

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}. \quad (30)$$

Измеряемая ( $G$ ) и эквивалентная ( $\lambda$ ) электропроводности раствора связаны уравнением:

$$G = \frac{\lambda \cdot C}{1000K}. \quad (31)$$

Электропроводность раствора соли  $KtAn$  с концентрацией  $C_{KtAn}$  выражается формулой:

$$G_{KtAn} = \frac{C_{KtAn} \cdot (\lambda_{Kt} + \lambda_{An})}{1000K}. \quad (32)$$

В ионной хроматографии соблюдается принцип электронейтральности и эквивалентности ионного обмена: общее число эквивалентов катионов и анионов, участвующих в обмене, равно. Поэтому при элюировании однозарядного аниона ( $S^-$ ) элюентом (катион  $E^+$ , анион  $E^-$ ) электропроводность элюата равна:

$$G_{S^-} = \frac{[C_E \cdot \lambda_{E^+} + (C_E - C_S) \cdot \lambda_{E^-} + C_S \cdot \lambda_{S^-}]}{1000K}, \quad (33)$$

где  $\lambda_{E^+}$  и  $\lambda_{E^-}$  - эквивалентные электропроводности катиона и аниона элюента;  $\lambda_{S^-}$  - эквивалентная электропроводность элюируемого аниона;  $C_E$  и  $C_S$  - концентрации элюента и определяемого аниона.

При элюировании катионов  $S^+$  ионом элюента  $E^+$  электропроводность элюата равна:

$$G_{S^+} = \frac{[C_E \cdot \lambda_{E^+} + (C_E - C_S) \cdot \lambda_{E^-} + C_S \cdot \lambda_{S^+}]}{1000K}, \quad (34)$$

где  $\lambda_{E^+}$  - эквивалентная электропроводность катиона элюента.

Следовательно, электропроводность элюата зависит от эквивалентной электропроводности элюирующих и определяемых ионов и от их концентрации.

При  $C \rightarrow 0$  ("бесконечное разбавление") величина  $\lambda$  стремится к предельному значению  $\lambda^0$ :

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (35)$$

где  $\lambda_+^0$  и  $\lambda_-^0$  - предельные электропроводности (или предельные подвижности) ионов.

Предельные электропроводности некоторых ионов в воде при 25°C приведены в таблице 9.

**Таблица 9.** Предельные электропроводности ( $\lambda^0$ ) некоторых ионов в воде (25°C)

Анионы	$\lambda_i^0, \text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$	Катионы	$\lambda_i^0, \text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$
OH <sup>-</sup>	198	H <sup>+</sup>	350
1/2 CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85	K <sup>+</sup>	74
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73
Br <sup>-</sup>	78	1/2 Pb <sup>2+</sup>	71
I <sup>-</sup>	77	1/3 La <sup>3+</sup>	70
Cl <sup>-</sup>	76	1/3 Fe <sup>3+</sup>	68
1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74	1/2 Ba <sup>2+</sup>	64
1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72	1/2 Ca <sup>2+</sup>	60
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	1/2 Sr <sup>2+</sup>	59
1/3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	58
SCN <sup>-</sup>	66	1/2 Cu <sup>2+</sup>	55
HCOO <sup>-</sup>	55	1/2 Mg <sup>2+</sup>	53
F <sup>-</sup>	54	1/2 Co <sup>2+</sup>	53
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45	1/2 Zn <sup>2+</sup>	53
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41	Na <sup>+</sup>	50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	36	Li <sup>+</sup>	39
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33

Таким образом, изменение удельной электропроводности элюата ( $\alpha$ ) пропорционально (в области низких содержаний) концентрации определяемого вещества:

$$\Delta\alpha = \frac{(\lambda_S^0 - \lambda_E^0) \cdot C_S}{1000}, \quad (36)$$

где индексы S и E соответствуют определяемому иону и иону элюента.

Если в анионной хроматографии используется прямое детектирование, то чувствительность детектирования зависит от разности эквивалентных проводимостей анионов анализируемого вещества и элюента. Для хлорида в качестве анионов анализируемого вещества и анионов карбоната в качестве элюента получаются следующие уравнения:

$$\alpha_{\text{макс.}} \approx C_{\text{аналит}} \cdot (\lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^0) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (76 - 72) \approx C_{\text{аналит}} \cdot 4.$$

При замене карбонатного элюента на фталатный (без применения подавления):

$$\alpha_{\text{макс.}} \approx C_{\text{аналит}} \cdot (\lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{фталат}^{2-}}^0) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (76 - 38) \approx C_{\text{аналит}} \cdot 38.$$

С использованием системы подавления (обмен катионов элюента на ионы H<sup>+</sup>) для определения Cl<sup>-</sup>:

$$\alpha_{\text{макс.}} \approx C_{\text{аналит}} \cdot (\lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (76 + 350) \approx C_{\text{аналит}} \cdot 426.$$

Из этих оценочных вычислений можно сделать вывод о том, что для анионов прямое кондуктометрическое детектирование характеризуется меньшей чувствительностью по сравнению с детектированием после проведения химического подавления фоновой электропроводности.

Аналогичным образом выполняются оценочные расчеты для катионной хроматографии. Например, для случая, если определяемыми ионами являются ионы  $\text{Na}^+$ , а катионами элюента ионы  $\text{H}^+$ . Для прямого кондуктометрического детектирования ( $\text{NaCl}/\text{HCl}$ ) получаются следующие уравнения:

$$\alpha_{\text{макс.}} \approx C_{\text{аналит}} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}^+}^0) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (50 - 350) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (-300).$$

При использовании химического подавления (обмен анионов элюента  $\text{Cl}^-$  на  $\text{OH}^-$ ):

$$\alpha_{\text{макс.}} \approx C_{\text{аналит}} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0) \approx C_{\text{аналит}} \cdot (50 + 198) \approx C_{\text{аналит}} \cdot 248$$

Это означает, что характеристика чувствительности при прямом детектировании по электропроводности для катионов лучше, чем для детектирования после химического подавления.

Вместе с тем, необходимо отметить, что современные кондуктометрические детекторы включают электронные схемы компенсации фонового сигнала.

Использование прямого кондуктометрического детектирования в двухколоночной ионной хроматографии катионов ограничивается определением щелочных и щелочноземельных металлов. В случае щелочных металлов применяют детектирование на фоне деионизованной воды с растворами  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  в качестве элюентов и подавлением фонового сигнала на анионообменнике в  $\text{OH}^-$ -форме. Катионы щелочноземельных металлов детектируют на фоне растворов слабых оснований (этилендиамин, фенилендиамин).

Для определения анионов слабых кислот ( $\text{pK}_a > 7$ ) в двухколоночной ионной хроматографии используют косвенное кондуктометрическое детектирование. В этом варианте элюирование проводят растворами солей сильных кислот (содержащих хлорид, сульфат или фосфат) с добавлением гидроксида для создания щелочной среды. В подавляющей колонке, заполненной катионообменником в  $\text{H}^+$ -форме, элюент переводят в сильную кислоту, а определяемые анионы — в слабую. Детектирование проводят по уменьшению фоновой электропроводности при прохождении через детектор зоны определяемого аниона.

Косвенное кондуктометрическое детектирование может быть использовано и для определения катионов слабых оснований. Элюентом может служить раствор хлорида натрия с добавлением соляной кислоты для создания кислой среды, а подавляющая колонка должна быть заполнена анионообменником в  $\text{OH}^-$ -форме. Детектирование будет осуществляться по уменьшению фонового сигнала гидроксида натрия при прохождении слабого основания через детектор.



При проведении косвенного детектирования необходимо помнить о возможности удерживания слабых кислот на катионообменнике в Н-форме по эксклюзионному механизму. Для устранения этого нежелательного явления следует использовать либо короткие подавляющие колонки, либо мембранную систему подавления.

Помимо кондуктометрического к электрохимическим относятся амперометрический, кулонометрический и потенциометрический детекторы. Эти детекторы, как правило, реагируют на один или несколько ионов и поэтому относятся к селективным.

### Амперометрическое детектирование

Амперометрические детекторы применяют для определения электроактивных веществ, способных окисляться или восстанавливаться на электродах. Возникающий ток электролиза фиксируется детектором.

Зависимость величины диффузионного тока электролиза ( $i$ ) от концентрации электроактивных частиц ( $c$ ) и скорости расхода элюента ( $F_r$ ) выражается уравнением:

$$i = k \cdot n \cdot F \cdot c \cdot F_r^\alpha. \quad (37)$$

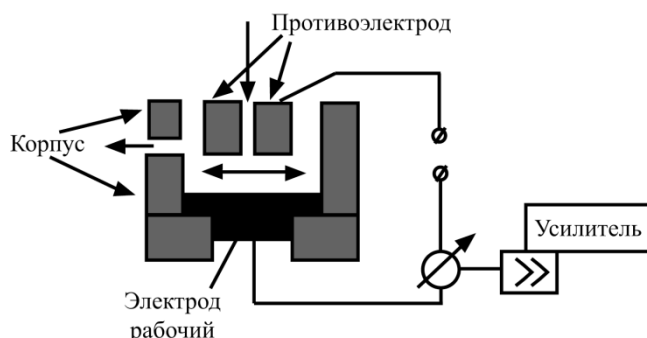
Здесь  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,  $F$  — число Фарадея,  $k$  — константа, зависящая от вязкости жидкости, коэффициента диффузии электроактивных частиц и геометрии электрода. Величина  $\alpha$  для стационарного электрода в потоке колеблется от 1/3 до 1/2.

Поскольку величина тока зависит от концентрации электроактивных частиц в элюенте, амперометрические детекторы с успехом используют для определения различных веществ, в частности ионов. Способность вещества окисляться или восстанавливаться зависит от его окислительно-восстановительного потенциала, поэтому амперометрические детекторы являются селективными. Селективность можно изменить, подбирая оптимальный потенциал электродов ячейки.

Амперометрические детекторы характеризуются высокой чувствительностью, они позволяют определять нанограммовые массы ионов. Достоинствами этих детекторов является широкий интервал определяемых концентраций (4 - 5 порядков величины) и малый объем ячейки (1 мкл). Они просты, дешевы и надежны. К недостаткам этих детекторов следует отнести специфичность, что существенно ограничивает их использование. Кроме того, амперометрические детекторы чувствительны к изменению скорости потока элюента и значениям рН, что снижает воспроизводимость результатов.

В проточных амперометрических ячейках обычно используют три электрода: рабочий, сравнения и вспомогательный. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный элемент или хлоридсеребряный электрод.

Вспомогательный электрод изготавливают из платины или нержавеющей стали. Окисление или восстановление определяемых веществ проходит на рабочем электроде, потенциал которого измеряют с помощью электрода сравнения. Выбор материала рабочего электрода очень важен, поскольку он во многом определяет возможности детектора. В настоящее время используют твердые рабочие электроды (углеродный, платиновый, золотой или серебряный). Схема проточной ячейки представлена на рисунке 18.



**Рис. 18.** Схема проточной амперометрической ячейки.

Для повышения воспроизводимости и селективности детекторов, а также устранения нежелательной зависимости величины тока от скорости подачи элюента применяют детекторы, работающие в импульсном или дифференциальном импульсном режиме.

Амперометрическое детектирование используется для определения сульфид-, сульфит-, цианид-, иодид- и селенит- ионов. Важным является его применение для определения антиоксидантов (фенолов, аминов и их производных).

Наряду с амперометрией для детектирования электроактивных частиц в хроматографии используют кулонометрию при постоянном потенциале. Ячейка потенциостатического кулонометрического детектора сходна с ячейкой амперометрического детектора с твердым электродом.

В отличие от амперометрического детектора, где в соответствующий продукт превращается лишь 1 - 10% электроактивных частиц, в кулонометрических детекторах конверсия электроактивных частиц осуществляется полностью. Это достигается за счет применения электродов с большой поверхностью и ячеек с эффективным массопереносом частиц к электроду. Кулонометрический детектор менее чувствителен к изменениям скорости потока и температуры элюента, чем амперометрический. Определение ионов кулонометрическим детектором можно проводить, исходя из площади хроматографического пика, не используя градуировочного графика. Однако кулонометрические детекторы сложны в изготовлении, обслуживании и эксплуатации. Их электроды легко загрязняются и трудно очищаются.

Существует два способа использования кулонометрических детекторов при постоянном потенциале. Один из них — "первичная" кулонометрия, когда элюент из разделяющей колонки подается непосредственно в ячейку детектора.

При этом определяются все электроактивные частицы, находящиеся в элюенте. Этот подход использован для определения большого числа неорганических анионов. Другой способ — это "вторичная" кулонометрия с использованием постколочной реакции между определяемыми ионами и селективным реагентом для перевода этих ионов в электроактивные частицы.

Определение ионов потенциометрическим детектором осуществляется с помощью ионоселективных электродов. Принцип действия этих электродов основан на измерении потенциала, возникающего на электродах при погружении их в анализируемый раствор. Величина потенциала зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе.

Основная проблема, возникающая при создании ячейки проточного потенциометрического детектора, заключается в миниатюризации ионоселективного электрода. Объем ячейки должен быть не более 10 мкл, но в то же время должен быть обеспечен хороший контакт электрода с элюатом и быстрое время отклика детектора на изменение концентрации определяемого иона.

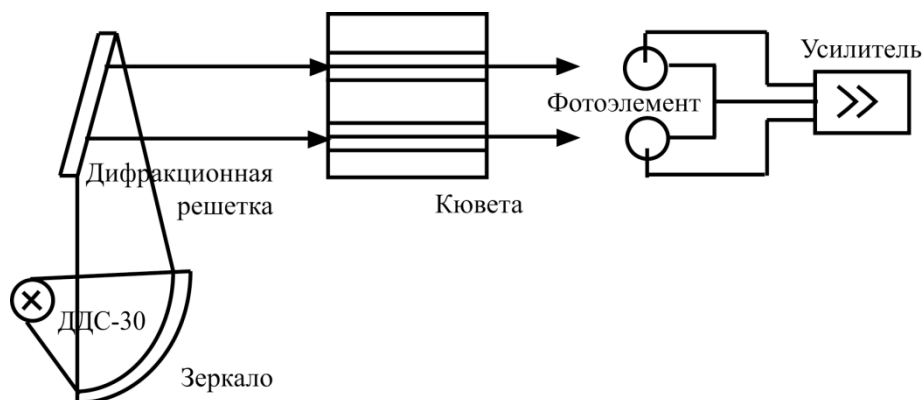
Потенциометрические детекторы характеризуются высокой чувствительностью и воспроизводимостью. Но специфичность и сложность конструкции этих детекторов ограничивают возможности их применения.

### 2.6.3 Спектроскопические детекторы

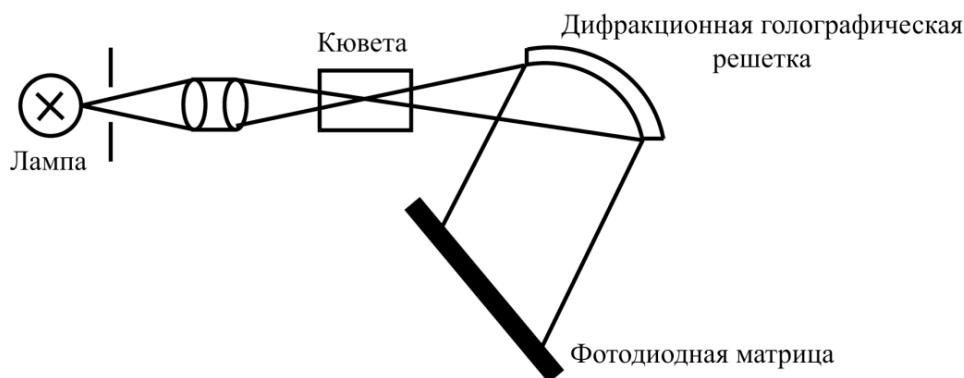
#### Спектрофотометрическое (фотометрическое) детектирование

Спектрофотометрические детекторы бывают следующих видов: фильтровые (использующие интерфильтры; линии ртути 254, 313, 365, 404, 434, 546 нм); с переменной длиной волны (от 200 до 700 нм) и с фотодиодной матрицей.

Схемы спектрофотометрического детектирования для наиболее широко распространенных приборов приведены на рисунках 19 и 20.



**Рис. 19.** Схема спектрофотометрического детектора с переменной длиной волны (от 200 до 700 нм).



**Рис. 20.** Схема спектрофотометрического детектора с фотодиодной матрицей.

Зависимость сигнала детектора от концентрации подчиняется основному закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (38)$$

где  $A_{\lambda}$  – оптическая плотность раствора при длине волны  $\lambda$ , нм;  $\varepsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент светопоглощения ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ );  $c$  – концентрация определяемого вещества ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ );  $l$  – толщина поглощающего слоя (см).

При прохождении раствора элюента через спектрофотометрический детектор его сигнал будет определяться уравнением:

$$A_{\lambda,E} = \varepsilon_{\lambda,E} \cdot c \cdot l. \quad (39)$$

При прохождении зоны определяемого вещества сигнал будет равен:

$$A_{\lambda,S} = \varepsilon_{\lambda,E} \cdot l \cdot (c_E - c_S) + \varepsilon_{\lambda,S} \cdot l \cdot c_S. \quad (40)$$

Изменение сигнала выражается соотношением:

$$\Delta A_{\lambda} = A_{\lambda,S} - A_{\lambda,E} = (\varepsilon_{\lambda,S} - \varepsilon_{\lambda,E}) \cdot l \cdot c \quad (41)$$

Таким образом, изменение сигнала детектора при прохождении определяемого вещества пропорционально концентрации этого вещества, что позволяет использовать спектрофотометрический детектор в хроматографическом анализе.

Существует три способа спектрофотометрического детектирования: прямой, косвенный и с постколоночной спектрофотометрической реакцией.

Прямое спектрофотометрическое детектирование проводят по увеличению сигнала детектора при прохождении через него зоны определяемого вещества. При этом способе поглощение определяемого иона должно быть выше, чем элюирующего. Поэтому длину волны детектора выбирают таким образом, чтобы разность поглощений определяемого и элюирующего ионов была максимальной.

Наиболее эффективным этот способ детектирования может быть при определении органических ионов, особенно ароматических соединений, для которых характерно существенное поглощение в УФ области. В качестве элюентов в этом случае можно использовать растворы неорганических солей,

как правило, слабо поглощающих в этой области спектра. Прямое спектрофотометрическое детектирование также используют для определения неорганических анионов, поглощающих в УФ области (таблица 10).

**Таблица 10.** Пределы обнаружения некоторых неорганических анионов в УФ области с различными элюентами. Элюенты: растворы А - 10 мМ НС1; В - 3 мМ NaHCO<sub>3</sub> / 2.4 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; С - 6 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Анион	Длина волны, нм	Элюент	Предел обнаружения, мкг/мл	Анион	Длина волны, нм	Элюент	Предел обнаружения, мкг/мл
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	200	А	1	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	195	В	0.3
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	200	А	2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	195	В	0.1
Br <sup>-</sup>	195	В	0.1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	195	В	0.1
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	195	В	0.2	S <sup>2-</sup>	200	А	0.4
Cl <sup>-</sup>	192	В	2	SCN <sup>-</sup>	195	С	0.2
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	195	В	4	SeCN <sup>-</sup>	195	С	0.4
Г	195	С	0.2	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	195	В	0.5
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	195	В	0.08	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	195	В	2·10 <sup>1</sup>

По сравнению с кондуктометрическим прямое спектрофотометрическое детектирование позволяет повысить селективность и чувствительность определения нитрита, нитрата и бромида.

При косвенном спектрофотометрическом детектировании определение проводят по уменьшению сигнала детектора при прохождении через него зоны определяемого вещества. Этот способ используют для определения ионов, поглощение которых ниже поглощения элюирующего иона.

Важное значение для косвенного детектирования имеет правильный выбор элюента. Элюент должен эффективно разделять определяемые ионы и в то же время его оптическая плотность должна находиться в интервале 0.2 – 0.8, где точность спектрофотометрического измерения максимальна.

Для определения неорганических анионов косвенным методом в качестве элюентов используют 1·10<sup>-3</sup>М растворы фталата натрия и 1·10<sup>-4</sup>М сульфобензоата натрия. При определении щелочных и щелочноземельных металлов элюентом служит ~1·10<sup>-3</sup>М раствор сульфата меди(II), а при совместном определении катионов и анионов - 5·10<sup>-3</sup>М раствор нитрата меди(II). Чувствительность определения неорганических анионов в варианте косвенного спектрофотометрического детектирования приблизительно на порядок выше, чем при использовании кондуктометрического детектирования без подавляющей колонки.

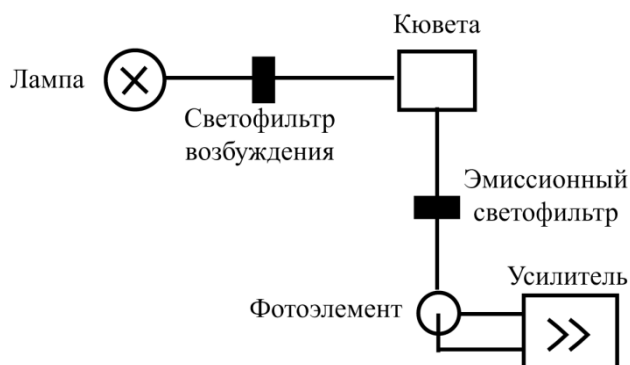
Постколоночную реакцию проводят для повышения чувствительности и селективности определения. Чаще всего прием используют при определении катионов металлов. Постколоночная спектрофотометрическая реакция — это реакция, с помощью которой разделенные на колонке катионы металлов

переводят в сильно поглощающие, чаще всего, окрашенные соединения. Для этого в элюат, прошедший через колонку, вводят спектрофотометрический реагент. Реагент и элюент перемешиваются в смесительной камере, которая устанавливается между колонкой и детектором. Элюент после колонки поступает в камеру с одной стороны, а спектрофотометрический реагент — с другой. Мертвый объем такой камеры не превышает 2 мкл, что обеспечивает эффективное перемешивание и препятствует размыванию хроматографических зон.

Постколоночные реакции должны быть быстрыми, собственное поглощение спектрофотометрического реагента — слабым или вовсе отсутствовать, а поглощение соединения металла с реагентом - максимальным. Как правило, реакцию проводят при большом избытке реагента. Постколоночные реакции с ксиленовым оранжевым и арсеназо III используют для определения редкоземельных металлов, а с пиридилазорезорцином - для определения переходных металлов.

### Флуоресцентное детектирование

Этот детектор обладает наиболее высокой чувствительностью. Принцип его действия показан на рисунке 21.



**Рис. 21.** Схема действия флуориметрического детектора.

Флуоресцентное детектирование является очень чувствительным и реализуется, если определяемые вещества содержат хромофорные группировки, которые могут возбуждаться под действием света и флуоресцировать. Это в основном относится к органическим веществам с расширенной  $\pi$ -электронной системой. Поэтому типичные приложения метода могут быть найдены в областях клинического и органического анализа. Для практического использования в области ионной хроматографии флуоресцентное детектирование применяется в немногих специальных случаях, поскольку только некоторые определенные ионы, такие как  $\text{Ce}^{3+}$ , доступны для непосредственного флуоресцентного детектирования. Ионы, не обладающие флуоресценцией, могут детектироваться только после проведения реакций получения флуоресцирующих производных. Трудной задачей является

разработка систем элюирования для детектирования этим методом из-за его высокой чувствительности к воздействию различных загрязнителей. Кроме этого, линейный диапазон в этом методе детектирования относительно мал (часто он составляет интервал менее двух порядков) из-за эффектов самопоглощения или гашения флуоресценции.

### Рефрактометрия

Еще одним оптическим методом детектирования является *дифференциальное рефрактометрическое детектирование*. В англоязычной литературе этот детектор обычно называют RI детектором (RI - коэффициент преломления). Это весьма неселективный детектор, который пригоден для универсального использования, поскольку измеряемой, количественной величиной является изменение показателя преломления элюента, вызванное присутствием анализируемого вещества. Однако высокая температурная чувствительность коэффициента преломления означает, что этот метод подвержен влиянию мешающих факторов. При условии, что сохраняется термостабильность системы, этот метод имеет линейный диапазон детектирования в три порядка. Поскольку простые неорганические ионы имеют низкие показатели преломления, их можно определять только косвенным методом детектирования. Для этих целей используются элюенты, к которым добавлены соединения с сильной оптической рефракцией.

#### 2.6.4 Другие детекторы

Так называемые *комбинированные методики* представляют собой связывание или стыковку хроматографической системы с независимым аналитическим методом, обычно со спектрометрией. В последние годы значимость этих методов значительно возросла. Хотя стыковка газовой хроматографии с масс-спектрометрией (GOMS) является установившимся и хорошо разработанным вариантом работы, стыковка ВЭЖХ систем со спектрометрическими методами создает значительные технические трудности. Для анализа органических соединений с помощью классической ВЭЖХ в литературе описаны различные варианты стыковки хроматографа с масс-спектрометром (LC-MS), ИК спектрометром с Фурье преобразованием (LC-FTIR) и с ядерным магнитным резонансным спектрометром (LC-NMR).

Особенностью ионной хроматографии (ИХ) является применение атомных спектрометрических детекторов. Примерами этого являются атомно-эмиссионная спектрометрия (IC-IPC-AES) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (IC-IPC-MS). Результатом использования этих вариантов детектирования является получение весьма интересных данных за счет высокой чувствительности и специфичности определений. Именно по этой причине,

несмотря на относительно высокую стоимость этих вариантов детектирования, такие комбинированные системы применяются для анализа ионных форм образцов.

В завершении обзора детектирующих систем следует отметить, что выбор детектора зависит от числа определяемых ионов, их концентрации и желаемого времени анализа. Для определения большого числа ионов в одном образце необходим универсальный детектор. Если нужно определять несколько ионов, близких по своим свойствам, задачу можно решить с помощью селективного детектора. В ряде случаев для повышения селективности и уменьшения времени анализа используют комбинации универсальных и селективных детекторов.

## 2.7 Некоторые методологические аспекты ионной хроматографии

### Разработка и описание условий анализа

- Для решения конкретной задачи любыми методами, в том числе способом ионной хроматографии, необходимо использовать литературные данные. Вместе с тем, не всегда можно воспроизвести известную методику (кроме ГОСТ и стандартов). Причинами могут быть неидентичность аппаратуры, сорбентов, недоступность реактивов и т.д., недостаточная полнота описания методик. Часто и проблема похожа, но в опубликованной работе речь идет о других примесях, концентрациях, отличается пробоподготовка. Повышение эффективности колонки является разумным способом улучшения разделения только для достаточно сложных смесей. Для простых по составу смесей более правильным путем улучшения разделения является оптимизация селективности, позволяющая создавать более скоростные методики разделения.
- Величины удерживания. Надо стремиться к необходимому (не избыточному) разделению за минимальное время. Оптимальные величины фактора удерживания  $k = 2-4$ . При уменьшении концентрации сильного элюента фактор удерживания незначительно увеличивается, а разделение несущественно улучшается. Если при  $k \approx 3$  разделение неудовлетворительное, то следует изменить состав элюента или существенно улучшить эффективность колонки. При определении примесей фактор удерживания для основного вещества должен быть  $\approx 1$ .

В начальной части хроматограммы обычно наблюдаются ложные пики различной природы. Поэтому при выборе состава элюента необходимо руководствоваться следующим правилом. Ни один интересующий хроматографический пик не должен характеризоваться фактором удерживания  $k < 0.2$ .

Рекомендуется такой подход. Первоначально подбирают такой состав элюента, при котором величины фактора удерживания разделяемых ионов



будут в пределах 0.1 – 0.5. В этом режиме хроматографируют искусственную смесь, а затем реальный образец. Принимая во внимание хроматограмму искусственной смеси делают вывод о том, насколько надо уменьшить элюирующую силу подвижной фазы, чтобы достичь оптимальных величин  $k$ . Хроматограмма реального образца, полученная в первоначальном режиме, позволяет выявить наличие сильно сорбирующихся примесей, которые могли бы быть "потеряны" при анализе, если использовать более слабую по элюирующей способности подвижную фазу.

### **Концентрация определяемых ионов**

Диапазон определяемых концентраций зависит от двух факторов: области линейности градуировочного графика и области линейности изотермы сорбции.

Теоретически кондуктометрический сигнал линейно зависит от концентрации определяемого иона в очень широком диапазоне концентраций (5 - 6 порядков). Однако на практике этот диапазон гораздо уже, особенно для кондуктометрического детектирования на фоне слабых кислот или оснований. В этом случае для определения больших концентраций ионов нельзя пользоваться градуировочным графиком, не проверив его диапазон линейности.

В двухколоночной ионной хроматографии для расширения диапазона линейности градуировочного графика детектирование лучше проводить либо на фоне очень слабых кислот или оснований ( $pK > 9$ ), либо на фоне деионизованной воды.

С линейностью изотермы сорбции связана зависимость времени удерживания иона от его концентрации. Если изотерма нелинейна, время удерживания зависит от концентрации определяемого иона. Это затрудняет и качественную идентификацию и определение. Поэтому важно знать область линейности изотермы, т. е. диапазона концентраций, где время удерживания постоянно. Ширина этого диапазона зависит от удерживания иона. Чем сильнее удерживается ион, тем уже область линейности изотермы сорбции. Поэтому особенно важно знать область концентраций, где время удерживания постоянно для сильно удерживаемых ионов. Было установлено, что область линейности изотермы сорбции перхлората зависит от гидрофобности матрицы сорбента. Для сорбента ХИКС-1 с менее гидрофобной полиакрилатной матрицей область линейности изотермы шире, чем для сорбента Biotronk со стирол-дивинилбензольной матрицей. Следовательно, для определения сильно удерживаемых ионов лучше использовать сорбенты с менее гидрофобными матрицами (полиметакрилат или кремнезем).

### Колонки для концентрирования

В некоторых случаях даже при оптимизации всех условий ионохроматографического определения необходимо предварительное концентрирование. Существует два пути снижения пределов обнаружения.

Один из них состоит в увеличении объема вводимой пробы за счет увеличения длины петли-дозатора. Замена обычной для ионной хроматографии петли объемом 50—200 мкл на петлю объемом 1000 мкл позволяет снизить предел обнаружения в 5—20 раз. Однако использование большой петли существенно увеличивает ширину и площадь водного пика и затрудняет определение слабо удерживаемых анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_2^-$  и др.).

Более распространенный способ — предварительное концентрирование образца на специальной колонке, которую называют концентрирующей, или колонкой для концентрирования. Эту колонку устанавливают в приборе вместо петли-дозатора. Анализируемый раствор в необходимом объеме с помощью насоса пропускают через концентрирующую колонку, заполненную ионообменником низкой емкости. Для концентрирования используют короткие колонки (длиной 50 мм), заполненные тем же сорбентом, что и в разделяющей колонке. Определяемые ионы сорбируются в ней. Если объем образца, пропущенного через колонку, равен 10 мл, то предел обнаружения снижается в 50—200 раз. Затем через колонку с помощью насоса пропускают элюент, который переносит сорбированные ионы в разделяющую колонку. Следует отметить, что разделение ионов начинается уже в концентрирующей колонке, поэтому селективность определения повышается.

### Пробоподготовка

Подготовка проб преследует цели:

- перевод образца в растворитель, совместимый с используемым элюентом;
- удаление компонентов и механических примесей, отрицательно влияющих на работу хроматографа;
- предварительное отделение таких компонентов, которые не представляют интереса либо затрудняют анализ;
- обогащение пробы определяемыми компонентами;
- перевод компонентов пробы в форму, способствующую селективному разделению, а также чувствительному и селективному детектированию.

Обычно навеску растворяют в растворителе, фильтруют. Растворитель, как правило, - подвижная фаза, что обеспечивает воспроизводимость результатов.

Нельзя использовать для растворения пробы растворители, обладающие большей элюирующей силой, чем подвижная фаза (искажение формы хроматографических пиков, осадки и т.д.).

Поскольку ионная хроматография - метод анализа микрокомпонентов, то содержание определяемых ионов в пробе не должно превышать некоторой величины, которая в значительной мере зависит от концентрации элюирующего раствора. Желательно, чтобы соотношение концентраций определяемого и элюирующего ионов было не больше 0.1. Превышение этой величины иногда приводит к нелинейной зависимости регистрируемого сигнала от содержания компонента в вводимой пробе. Однако не следует забывать, что это соотношение весьма условно. Нижняя граница проводимого разбавления пробы задается пределом обнаружения метода.

Можно выделить три варианта количественных соотношений между определяемыми компонентами в анализируемом объекте: первый — все компоненты в пробе находятся в макроколичестве, второй - в микроколичестве и третий - часть компонентов находится в микро-, а часть в макроколичестве.

Как правило, разбавление проб требуется при ионохроматографическом анализе таких объектов, как геотермальные, озерные, морские и сточные воды, растворы электролитических ванн, рассолы и др. При анализе образцов с микроколичествами определяемых ионов разбавление не требуется. В отдельных случаях, когда содержание компонентов в пробе ниже предела обнаружения метода, необходимо проводить другую процедуру пробоподготовки – концентрирование.

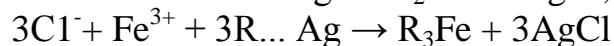
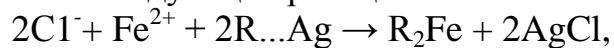
Более сложной задачей оказывается анализ объектов, содержащих часть определяемых компонентов в макро-, а часть - в микроколичестве. Если ионы, содержащиеся в пробе в макроколичестве, можно определить, проведя предварительное разбавление, то прямое определение ионов, содержащихся в микроколичестве, очень часто становится практически невозможным из-за снижения их концентраций в вводимой пробе ниже пределов их обнаружения методом ионной хроматографии с применением кондуктометрического детектирования. Попытка прямого определения микроколичеств какого-либо иона на фоне макроколичеств других компонентов, как правило, заканчивается неудачей.

Простым и доступным способом устранить мешающее влияние одного компонента на определение другого методом ионной хроматографии является использование стадии пробоподготовки, включающей проведение реакций ионного обмена, осаждения или комплексообразования. Такая пробоподготовка позволяет удалить мешающие или, наоборот, локализовать нужные компоненты, не вводя при этом в пробу никаких веществ, затрудняющих определение искомых ионов. Этот процесс можно осуществлять как в статическом, так и в динамическом вариантах.

Приведем несколько примеров.

Для устранения мешающего влияния макроколичеств ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cl^-$  на определение ионов  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $SO_4^{2-}$  перед вводом пробы в хроматограф ее пропускают через картридж (небольшую колонку), заполненный

сильнокислотным катионообменником в Ag-форме. При этом в патроне протекают следующие реакции ионного обмена и осаждения:



Однократная промывка патрона обеспечивает практически полное вымывание определяемых ионов и удаление мешающих компонентов.

При определении содержания катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в концентрированных растворах серной и фосфорной кислот было установлено, что их ионохроматографическому определению мешает большой избыток ионов водорода, присутствующих в пробе. Для удаления их избытка в пробу, разбавленную предварительно в 100 раз, вносили навеску сильноосновного анионообменника высокой емкости в OH-форме, который обменивает гидроксид-ионы на анионы сульфата или фосфата, тем самым снижая концентрацию ионов водорода в пробе:



Сорбент добавляли к пробе до тех пор, пока величина pH не достигла 2. Только после этого пробу вводили в хроматограф.

Для устранения матричного влияния большого количества противоионов на определение анионов разработана мембранная система, позволяющая удалять катионы металлов из состава вводимой пробы, заменяя их на ионы водорода.

Использование комплексообразующих ионообменников при пробоподготовке позволяет селективно извлекать определяемые компоненты из пробы. После извлечения эти компоненты десорбируют и полученный раствор вводят в хроматограф. Иногда десорбцию определяемых ионов проводят, включая в систему ионного хроматографа вместо петли дозатора колонку, с помощью которой осуществляли извлечение. Катионы щелочноземельных металлов извлекали хелатообразующим сорбентом с иминодиацетатными функциональными группами. Аналогичный способ извлечения микроколичеств определяемых катионов из раствора пробы широко используют при определении тяжелых металлов в морской воде. Желаемой чувствительности определения можно достичь, пропуская через колонку, заполненную хелатообразующим сорбентом, практически неограниченный объем анализируемого раствора. Комплексообразующие реагенты широко используют для устранения мешающего влияния макрокомпонентов при ионохроматографическом определении катионов переходных и щелочноземельных металлов. Наиболее известные "маскирующие" агенты, которые предварительно добавляют в пробу для селективного связывания в инертный комплекс мешающих проведению анализа катионов: нитрилотриуксусная (НТА), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), сульфосалициловая (ССК) и др. кислоты. Комплексообразующие реагенты используют также для перевода определяемых компонентов пробы в более удобную для определения ионную форму. Примером может служить

определение катионов переходных и некоторых тяжелых металлов в виде их анионных комплексов с ЭДТА. Для образования таких комплексов реагент добавляют в пробу, в случае необходимости нагревают или варьируют рН. После образования комплекса пробу вводят в хроматограф.

При переводе определяемых компонентов в нужную ионную форму используют и реакции окисления. Особенно распространен такой способ пробоподготовки при ионохроматографическом определении оксоанионов вольфрама, молибдена, мышьяка, теллура, ванадия, хрома.

Важный элемент пробоподготовки - фильтрация пробы для удаления микрочастиц и высокомолекулярных соединений. Для фильтрации, особенно биологических объектов, целесообразно применять мембранные фильтры, способные задерживать белки и другие соединения. Такая пробоподготовка позволяет избежать загрязнения сорбента в разделяющей колонке. Аналогичный эффект дает использование в ионохроматографической системе предколонки, которая помещается непосредственно перед аналитической колонкой.

В заключение отметим, что главная цель пробоподготовки - наиболее полный перевод определяемых компонентов в удобную для разделения и последующего детектирования ионную форму. Необходимо учитывать весь комплекс физико-химических свойств анализируемого объекта, что определяет многообразие способов пробоподготовки.

### **Селективное поглощение ионов в процессе анализа**

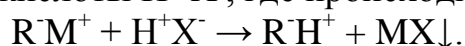
Мешающее влияние одних компонентов на определение других можно устранить в процессе ионохроматографического анализа. Способ заключается в проведении постколоночных реакций, осуществляемых непосредственно перед детектированием. В результате этого увеличивается разрешающая способность метода, повышается достоверность идентификации компонентов смеси и расширяется число анализируемых объектов.

Рассмотрим подробно простой вариант применения этого способа при анализе смесей анионов, в основе которого лежат постколоночные реакции ионного обмена и осаждения. При проведении анализа смеси ионов по двухколоночной схеме ионной хроматографии рассматриваемый способ предлагает пропускать выходящий раствор дополнительно через систему поглощающих колонок, заполненных катионитами в форме некоторых металлов, после чего повторно измерять электропроводность. Для обработки поглощающих колонок используют соли металлов, образующих с удаляемыми из элюата анионами нерастворимые соединения.

Каждая из поглощающих колонок (анион-поглотитель, АП) представляет собой небольшую колонку из титана или нержавеющей стали диаметром 4 мм длиной 50-100 мм, содержащую 1.0-1.5 мл сульфокатионита КУ-2 (или Dowex-

50) зернением 30-70 мкм. Емкость катионита (1.5-1.8 мгэкв/мл) отработана по катиону  $M^+$ , образующему с удаляемыми анионами  $X^-$  нерастворимые соли. Например, если через колонку с катионитом пропустить 30-40 мл 0.1М раствора  $Hg(NO_3)_2$  получим АП ( $Hg^{2+}$ ), который позволит удалить анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ . Если пропустить такое же количество  $AlCl_3$ , получим  $M^{n+}$  ( $Al^{3+}$ ) при этом удаляются анионы  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ . Если  $M^{n+} = Ag^+$ , то  $X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.

Принцип работы АП сходен с принципом работы подавительной колонки и заключается в том, что удаляемый анион  $X^-$ , как и все анионы после подавительной колонки, поступает на вход АП в виде сильной или средней по силе кислоты  $H^+X^-$ , где происходит реакция



Образующееся нерастворимое вещество  $MX$  не определяется по электропроводности во второй ячейке. Остальные анионы образуют хорошо диссоциирующие соединения с  $M^+$  и без изменений определяются второй ячейкой кондуктометра.

Отличительной особенностью реакции в АП от нейтрализации элюента в подавительной колонке является ее направленность на удаление из элюата строго определенных анионов пробы, а не элюента, как в случае подавительной колонки. Следует отметить, что реакция не приводит к "засорению" АП, так как за один опыт образуется всего  $\sim 10$  мкг соли  $MX$ ,

Кроме того, образующиеся в АП частицы  $MX$  имеют субмикронные размеры и не задерживаются фильтром. Из тех же оценок следует, что поглощающей колонки до следующего насыщения катионита ионами  $M^+$  хватает на  $10^4$  опытов.

Таким образом, применение поглощающих колонок позволяет расширить число смесей, анализируемых методом ионной хроматографии, за счет возможности определять анионы типа  $A^-$ , удерживаемые разделяющей колонкой в такой же степени, как и анионы типа  $X^-$  (удаляемые АП).

Помимо времени удерживания в методике идентификации компонентов пробы появляется новый признак - способность компонента к удалению при помощи соответствующего АП. В основе метода селективного поглощения мешающих определению ионов могут лежать и другие реакции преобразования элюата, например, окислительно-восстановительные, комплексообразования. Для реализации селективного поглощения ионов могут быть использованы и ионообменные мембранные системы.

Примером способа постколоночного преобразования элюата с целью повышения селективности разделения неорганических и органических анионов может служить ионная эксклюзия. Способ представляет собой комбинацию ионной и ион-эксклюзионной хроматографии. Хроматографическая система в этом случае состоит из последовательно соединенных разделяющей анионной колонки, мембранной подавительной системы и колонки, заполненной катионообменником в  $H^+$ -форме. В качестве элюента используют раствор смеси

карбоната и гидрокарбоната натрия. На ионообменной мембране происходит подавление фонового сигнала и соответственно перевод карбоната в угольную кислоту, которая далее является элюентом в ион-эксклюзионном варианте. Такой способ позволяет добиться селективного разделения анионов  $F^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$ .

### Обработка результатов

Принципиальная схема обработки хроматограмм приведена на рисунке 22.

Все проводимые при этом операции могут выполняться вручную либо с помощью средств автоматизации различных классов. Ручная и автоматизированная обработка данных содержит много общих операций, однако они отличаются по способу измерения площади пика. Последняя, при ручной обработке, измеряется как произведение высоты пика на ширину на половине высоты, а при автоматизированной - методом численного интегрирования. Операции, выполняемые при обработке хроматограмм:

- проведение базовой линии,
- выявление моментов начала и конца пиков,
- выявление максимумов пиков,
- измерение площади (или высоты) пиков,
- идентификация пиков по временам удерживания,
- количественная обработка результатов анализа.

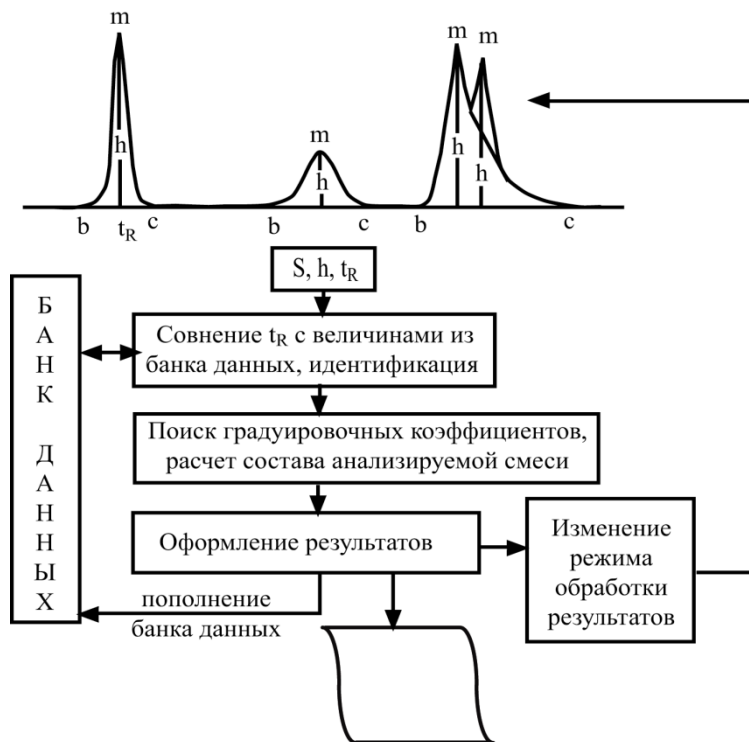


Рис. 22. Схема обработки хроматограмм.

Интегрирующие системы позволяют автоматически проводить базовую линию, измерить времена удерживания и площади пиков. Времена удерживания сравниваются с банком данных, на основании чего проводится идентификация пика и выбор величин градуировочных коэффициентов. Измеренные площади пиков и взятые из базы данных коэффициенты служат для расчета состава исследуемой смеси. На долю оператора обычно остаются лишь функции контроля и оптимизации параметров интегрирования, а также оформление результатов. Многие современные модели хроматографов одновременно представляют и графическое изображение хроматограммы.

Компьютерное обеспечение хроматографа позволяет практически беспредельно расширить круг операций с полученными данными. На их базе можно организовать большие банки данных, проводить статистический анализ результатов множества определений, автоматический поиск оптимальных условий. Одна и та же хроматограмма может обрабатываться многократно, появляется возможность эффективного диалога с оператором, учета его опыта и интуиции. Кроме того, персональные компьютеры способны взять на себя функции управления всеми узлами хроматографа.

Практически все современные отечественные и зарубежные хроматографы снабжены встроенными компьютерами с соответствующим программным обеспечением.

## **2.8 Использование метода ионной хроматографии**

Основное применение ионной хроматографии:

- определение анионов в объектах окружающей среды и технологических средах;
- определение катионов в водных экосистемах и продуктах различных производств;
- комплексное решение аналитических задач в области биологии, медицины, ядерной физики и др.

Определяемые компоненты сложных смесей чаще всего следующие:

- анионы неорганических кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и др.);
- оксоанионы хлора, брома, иода и некоторых металлов;
- оксиды азота, серы и фосфора;
- моно- и дикарбоновые кислоты;
- катионы щелочных, щелочноземельных и переходных элементов;
- анионные и катионные комплексы металлов;
- алифатические и ароматические амины; фенолы и их производные.

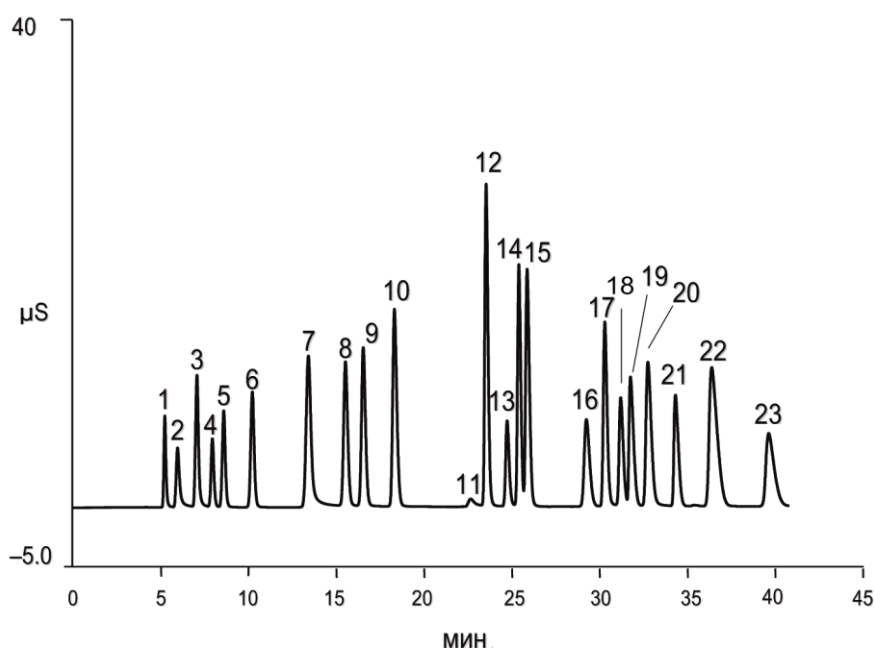
Наиболее важной областью сегодняшнего применения анионной хроматографии является рутинный анализ водных систем; этот вид анализа особенно жизненно важен при исследовании питьевой воды, т.е. относится, в основном, к экологическим проблемам, связанным с окружающей средой. Кроме этого, анионная хроматография используется для ультраследового



анализа химических реагентов, которые требуются в полупроводниковой промышленности и ядерных технологиях.

Для ионохроматографического определения катионов существуют альтернативные атомные спектрометрические методы, например, ICP-AES/MS (атомизация в индуктивно связанной плазме – атомно-эмиссионная спектроскопия / масс - спектрометрия). Поэтому ценность катионной хроматографии значительно ниже по сравнению с анионной хроматографией. Однако катионная хроматография получила широкое распространение при определении катионов щелочных и щелочноземельных элементов, а также аммонийного азота при анализе питьевой воды. С целью установления свойств ионных соединений именно ионная хроматография, в сочетании с элементоселективным детектированием является незаменимым инструментом исследований.

Иллюстрацией современных возможностей ионной хроматографии может служить рисунок 23, на котором приведена хроматограмма для смеси, содержащей 23 аниона. Корпорацией "Dionex" был использован принцип безреагентной ионной хроматографии (RFIC), который обеспечивает генерацию элюента и эффективное подавление фонового сигнала.



**Рис. 23.** Хроматограмма смеси анионов с использованием RFIC.

Колонка: IonPac® AG19, AS19, 4 x 250 mm; Элюент: раствор гидроксида калия: 10 мМ от 0 до 10 мин, 10 – 58 мМ от 10 до 40 мин; Элюент: EGC II KOH картридж с CR-ATC;

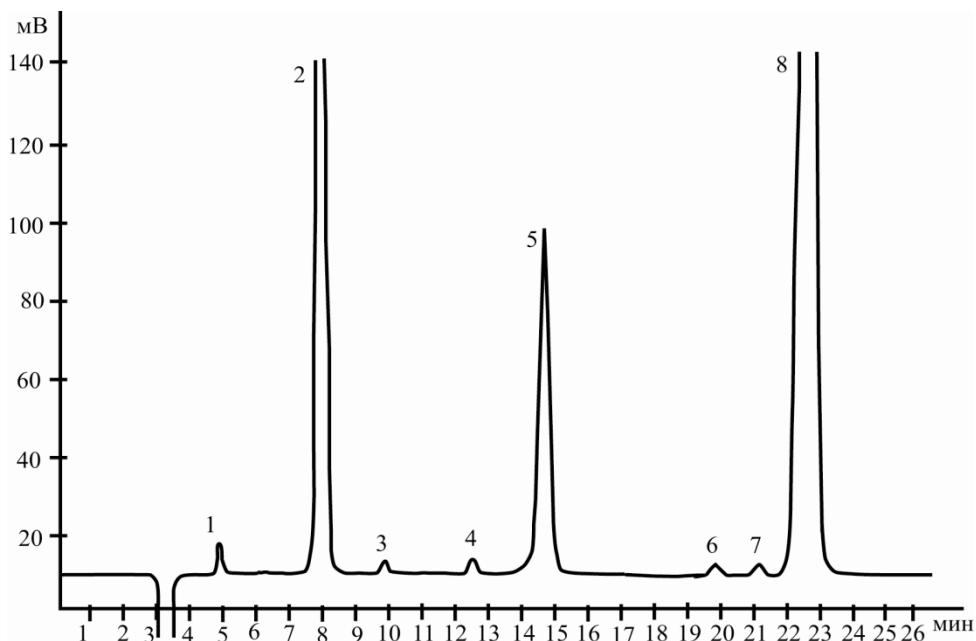
Скорость потока: 1.0 мл/мин; Объем петли: 25 мкл;

Температура: 30 °С;

Подавитель: ASRS® ULTRA II, 4 мм; AutoSuppression® режим рециркуляции, 300 мА ;

Пики: 1 – фторид (2); 2 - ацетат (10); 3 - формиат (10); 4 - хлорит (10); 5 - бромат (20); 6 - хлорид (6); 7 - нитрит (15); 8 - хлорат (25); 9 - бромид (25); 10 - нитрат (25); 11 - карбонат (-); 12 - сульфат (25); 13 - малонат (25); 14 - селенат (25); 15 - оксалат (25); 16 - иодид (30); 17 - тиосульфат (25); 18 - хромат (25); 19 - фосфат (30); 20 - фумарат (30); 21 - арсенат (30); 22 - тиоцианат (30); 23 - перхлорат (30 мг/л).

Результаты анализа речной воды представлены на рисунках 24 и 25.



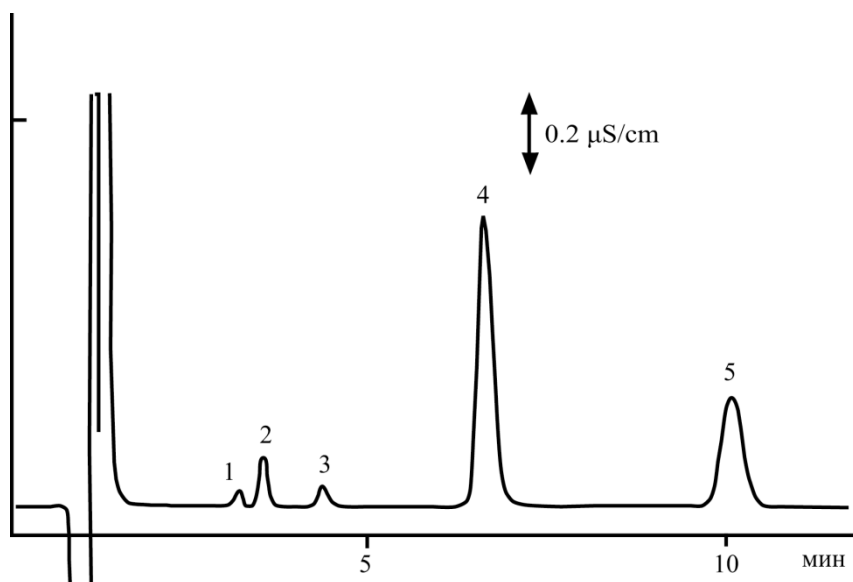
**Рис. 24.** Хроматограмма анионного состава речной воды

Колонка: Metrosep A Supp 5 – 250.

Анионы: 1 – фторид (0.07); 2 – хлорид (6.1); 3 – нитрит (0.05); 4 – бромид (0.08); 5 – нитрат (3.68); 6 – фосфат (0.01); 7 – сульфит (0.09); 8 – сульфат (20.5 мг/л).

Элюент: раствор, содержащий  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ /ацетон/изопропанол; 1.0/3.2 ммоль/л / 2/0.5 %.

Объем пробы: 20 мкл.



**Рис. 25.** Хроматограмма катионного состава речной воды. Элюент: раствор, содержащий винную/дипиколиновую кислоты 4.0/1.0 мМ.

Катионы: 1 - натрий (0.07); 2 - аммоний (0.26); 3 – калий (0.32); 4 – кальций (4.2); 5 – магний (1.0 мг/л).

## Список рекомендуемой литературы

- 1 Долгоносов А.Н., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222с.
- 2 Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.М. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. 224с.
- 3 Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199с.
- 4 Eith С., Kolb M., Seudert A. Практическая ионная хроматография. Herisau – Москва, Switzerland – Россия, 2005. 178с.
- 5 Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. М.: Изд-во МГУ, 2007. 204с.
- 6 Орлов В.И., Аратсков А.А. Теоретические основы ВЭЖХ. Дзержинск: Научно-техническая компания "Синтеко", 1997. 41с.
- 7 Сборники научно-информативной терминологии. Вып. 114: Хроматография. Основные понятия. Терминология / Отв. ред. В.А. Даванков. Комитет научной терминологии РАН в области фундаментальных наук. Научный совет по хроматографии. М. 1997. 48с.
- 8 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Учебник для ВУЗов / Под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высшая школа, 2002. 351с.
- 9 Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399с.
- 10 Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375с.
- 11 Столяров Б.В. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография: Уч. пособие. С.-Пб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 612с.
- 12 Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288с.

**Приложение А**

**Русско-английский словарь терминов по хроматографии  
(рекомендации ИЮПАК)\***

Русский вариант	Английский вариант
Адсорбат, адсорбированное вещество	Absorbate
Адсорбент	Adsorbent
Адсорбционная хроматография	Adsorption chromatography
Адсорбция	Adsorption
Адсорбционная емкость	Adsorption capacity
Адсорбционная способность	Adsorbability
Аналитическая колонка	Analytical column
Анионит, анионообменник	An ion-exchanger (anion-exchange resin)
Анионный обмен	Anion-exchange
Анионообменная мембрана	Anion-exchange membrane
Аффинная хроматография	Affinity chromatography
Бумажная хроматография	Paper chromatography
Время пребывания (в пробе)	Resident time
Время разрешения	Resolving time
Время удерживания	Retention time
Вымывать (элюировать)	Elute
Высаливающая хроматография	Salting-out chromatography
Высота пика	Peak height
Газ-носитель	Carrier gas
Газовая хроматография	Gas chromatography
Газожидкостная хроматография	Gas-liquid chromatography
Газо-твердофазная хроматография	Gas-solid chromatography
Гель-проникающая хроматография	Gel-permeation chromatography
Градиентная хроматография	Gradient chromatography
Градиентное элюирование	Gradient eluation
Деминерализованная вода	Demineralized water
Детектирование	Detection
Детектор	Detector
Детектор по проводимости	Conductivity detector
Детектор по сечению ионизации	Cross-section detector
Детектор по теплопроводности	Thermal conductivity detector
Детектор электронного захвата	Electron capture detector
Жидкая проба	Liquid sample
Жидкая фаза	Liquid phase
Жидкостная хроматография	Liquid chromatography

Приложение А (продолжение)

Жидкостно-адсорбционная хроматография	Solid-liquid chromatography
Жидкостная гель-хроматография	Liquid-gel chromatography
Жидкостная неподвижная фаза	Liquid stationary phase
Жидкость-жидкостная хроматография	Liquid-liquid chromatography
Жидкостно-твердофазная хроматография	Liquid-solid chromatography
Заместительная хроматография	Displacement chromatography
Значение $R_s$	$R_s$ value
Изотерма	Isotherm
Изотерма ионного обмена	Ion-exchange isotherm
Изотерма сорбции	Sorption isotherm
Индекс удерживания	Retention index
Инжектор пробы	Sample injector
Интегральные хроматограммы	Integral chromatograms
Интегральный детектор	Integral detector
Интенсивность пика	Peak intensity
Ионная хроматография	Ion chromatography
Ионный обмен	Ion-exchange
Ионогенные группы	Inorganic groups
Ионообменная емкость	Ion-exchange capacity
Ионообменная колонка	Ion-exchange column
Ионообменная мембрана	Ion-exchange membrane
Ионообменная реакция	Ion-exchange reaction, exchange reaction
Ионообменная хроматография	Ion-exchange chromatography
Ионообменник	Ion-exchange
Ионы определяемого компонента	Analyte ions
Ион-парная хроматография	Ion-pair chromatography
Калиброванная петля (дозатора)	Loop
Капиллярная колонка	Capillary column (open tubular column)
Капиллярная хроматография	Capillary (open-tube) chromatography
Капиллярная хроматография (хроматография в открытой трубке)	Filament chromatography
Катионный обмен	Cation exchange
Катионообменник	Cation exchanger (cation exchange resin)
Качественный хроматографический анализ	Qualitative chromatographic analysis
Кинетические факторы	Kinetic factors

Приложение А (продолжение)

Количественный хроматографический анализ	Quantitative chromatographic analysis
Колонка	Column
Колоночная хроматография	Column chromatography
Компенсационная колонка	Compensating column
Компонент	Component
Константа образования	Frequency
Константа распределения	Distribution constant; partition constant
Концентрация	Concentration
Концентрирование	collection
Коэффициент емкости	Capacity factor
Коэффициент разделения	Separation coefficient
Коэффициент распределения	Distribution coefficient; portion coefficient
Коэффициент селективности	Selectivity coefficient
Кран дозатор	Injection valve, sample-valve
Кривая вымывания (элюирования)	Elution curve
Лазерный фотоионизационный детектор	Laser photo ionization detector
Лигандообменная хроматография	Ligand exchange chromatography
Линейность сигнала детектора	Detector linearity
Максимум пика	Peak maximum
Матрица	Matrix
Матричные эффекты	Matrix effects
Межфазная граница	Interface
"Мертвое время"	Dead time
"Мертвый объем"	Dead volume, void volume
Мешающее влияние (помеха)	Interference
Мешающий компонент	Interferent
Микрокомпонент	Microcomponent
Молекулярная хроматография	Molecular chromatography
Набивка	Packing
Насадка (сорбент)	Packing material
Насадочная колонка	Packed column
Насыщение	Saturation
Неподвижная фаза	Stationary phase
Непосредственное соединение хроматографа с компьютером	On-line connection of chromatograph and computer
Носитель	Carrier
Обменная емкость	Exchange capacity
Обнаружение, детектирование	Detection

Приложение А (продолжение)

Образец	Specimen
Обращенно - фазовая хроматография	Reversed-phase chromatography
Объем введенной пробы	Injection volume
Объем колонки	Column volume
Объем неподвижной фазы	Liquid volume, volume of the stationary-phase
Объем, отвечающий пику элюирования	Peak elution volume
Объем удерживания (несорбируемого компонента)	Hold-up volume
Объем удерживания	Retention volume
Объем элюирования	Elution volume
Объемная скорость потока, расход	Flow rate
Объемное соотношение фаз	Phase volume ratio
Осадочная хроматография	Precipitation chromatography
Основание пика	Peak base
Основной пик	Base peak
Относительное удерживание	Relative retention
Отношение сигнал/шум	Signal/noise ratio
Отношение фаз	Phase ratio
Параметры удерживания	Retention parameters
Перекрывающиеся пики	Overlapped peaks
Петля для ввода пробы	Sampling loop
Пик	Peak
Пик вымывания (элюирования)	Elution peak
Плазменный ионизационный детектор	Plasma ionization detector
Плазменно-ионизационный детектор	Flame ionization detector
Пламенно-фотометрический детектор	Flame photometric detector
Пламенно-эмиссионный детектор	Flame emission detector
Пламенный детектор	Flame detector
Площадь пика	Peak area
Поглощение (абсорбция)	Absorption
Подвижная фаза	Mobile phase
Получение производного (дериватизация)	Derivatization
Полуширина пика/ширина пика на половине высоты	Peak width at half height
Потоковый детектор	Detector flow-sensitive
Предел обнаружения	Detection limit, limit of detection
Предел определения	Limit of determination

Приложение А (продолжение)

Предел получения количественных оценок	Limit of quantification
Препаративная хроматография	Preparative scale chromatography
Приведенный объем удерживания	Adjusted retention volume
Проба (образец)	Sample
Проникающая хроматография	Permeation chromatography
Проявительная (элюентная) хроматография	Elution chromatography
Равновесие Доннана	Donnan equilibrium
Разделение	Separation
Разделительная способность	Separation power
Размер колонки	Column dimension
Размер пор	Pore size
Размер (объем) пробы	Sample size
Размер частиц	Particle size
Размывание	Broadening
Размывание в колонке	Column dispersion
Разрешающая способность колонки	Column resolution
Разрешение	Resolution
Разрешение пиков	Peak resolution
Распределительная хроматография	Partition chromatography
Регенерация колонки	Column regeneration
Свободный объем	Interstitial volume
Селективное вымывание (элюирование)	Selective elution
Скорость потока	Flow-rate
Сорбент	Sorbent
Сорбционное равновесие	Sorption equilibrium
Сорбционные свойства	Sorption properties
Сорбция	Sorption
Спектрофотометрический детектор	Spectrophotometric detector
Степень разделения	Separation factor
Ступенчатое элюирование	Stepwise elution
Теоретическая тарелка	Theoretical plate
Термоионный детектор	Thermoionic detector
Термоионный ионизационный детектор	Thermoionic-ionization detector
Тонкослойная хроматография	Thin-layer chromatography
Удерживаемый объем	Hold-up volume
Удерживание	Retention
Уровень шумов	Noise level weight



Приложение А (продолжение)

Фактор разделения	Separation factor
Фактор удерживания ( $R_f$ )	Retention factor ( $R_f$ )
Фронтальная хроматография	Frontal chromatography
Характеристики (параметры) колонки	Column parameters
Химическая связанная (привитая) фаза	Bonded phase
Характеристики колонки	Column performance
Хроматограмма	Chromatogram
Хроматография	Chromatography
Хроматографическая колонка	Chromatographic column (tube)
Хроматографический анализ	Chromatographic analysis
Хроматографическое разделение	Chromatographic separation
Хроматография	Chromatography
адсорбционная	adsorption
аффинная	affinity
в тонком слое (тонкослойная)	thin-layer
водная эксклюзионная	aqueous size exclusion
высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ)	high performance liquid (HPLC)
вытеснительная	displacement
газо-адсорбционная (газо-твердофазная)	gas-solid
газовая	gas
газо-жидкостная	gas-liquid
гельпроникающая (ситовая)	gel-permeation
градиентная, в тонком слое	gradient thin-layer
жидкостная	Liquid
жидкостная адсорбционная	liquid-adsorption, liquid solid
жидкость-гелевая	liquid-gel
жидкостно-жидкостная	liquid-liquid
ионная	ion
ионообменная	ion-exchange
ион-парная	ion-pair
капиллярная	capillary
колоночная	column
лигандообменная	ligand exchange
на бумаге (бумажная)	paper
обращенная	reversed
осадочная	precipitation
плоскостная	planar
препаративная	preparative

Приложение А (продолжение)

проточная	continuous flow
проявительная	elution
распределительная	partition
сверхкритическая	supercritical
с градиентным элюированием	gradient
изократическим элюированием	isocratic
с ионным взаимодействием	ion-interaction
с комплексообразованием	complexation
нормальными фазами	normal phase, direct phase
с обращением потока	backflush HPLC
с обращенными фазами	reversed-phase
фронтальная	frontal
флюидная	fluid
эксклюзионная	exclusion, size exclusion
экстракционная	extraction
Число эффективных теоретических тарелок	Effective theoretical plate number
Чувствительность	Sensitivity
Чувствительность детектора	Detector sensibility
Ширина пика	Peak width
Шум детектора	Detector noise
Эквивалентная высота теоретической тарелки	Height equivalent to a theoretical plate
Эксклюзионная хроматография	Exclusion chromatography
Экстракционная хроматография	Extraction chromatography
Электрохимический детектор	Electrochemical detector
Элюат	Eluate
Элюент	Eluent
Элюирующая хроматография	Elution chromatography
Эффективность	Performance
Эффективность колонки	Column performance, column efficiency
Эффективность разделения	Separation efficiency

\* - Литература: Указатель основных терминов по хроматографии на русском и английском языках / Под ред. К.И. Сакодынского, В.Ю. Зельвенского, Б.Н. Колокова и В.В. Бражникова. – М.: ВИНТИ, 1991. – 58 с.

– Журналы аналитической химии:

- 2001. Т. 56, № 8. С. 883 – 892.
- 2001. Т. 56, № 9. С. 992 – 1000.
- 2001. Т. 56, № 11. С. 1217 – 1227.
- 2001. Т. 56, № 12. С. 1310 – 1319.
- 2002. Т. 57, № 1. С. 101 – 110.
- 2002. Т. 57, № 2. С. 206 – 215.
- 2002. Т. 57, № 4. С. 434 – 443.
- 2002. Т. 57, № 5. С. 550 – 558.

Сокращенные обозначения

Англ.	Русс.	Термин
HPLC	ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
IC	ИХ	Ионная хроматография
IC-CD	ИХ-КД	Ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием
IC-PCR	ИХ-ПКР	Ионная хроматография с постколоночным реактором
IC-UV/VIS	ИХ-УФ/Вид	Ионная хроматография со спектрофотометрическим детектированием в ультрафиолетовой или видимой областях спектра
IC-ICP-MS	ИХ-ИСП МС	Ионная хроматография, детектирование масс-спектрометрическое с индуктивно-связанной плазмой
IC-AES	ИХ-ИСП-АЭС	Ионная хроматография, детектирование атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой

## Приложение В

### Специальные термины и величины в газовой хроматографии (приведенные термины и символы рекомендованы Международной организацией теоретической и прикладной химии (ИЮПАК)) \*

Английский вариант	Русский вариант	Комментарии
<b>А</b>		
$\alpha$ : Separation factor	Фактор разделения двух соседних пиков	$\alpha = k_2/k_1$
$A_p$ : Peak area.	Площадь пика	
Average carrier gas linear velocity ( $\bar{u}$ )	Средняя линейная скорость газа-носителя	Средняя скорость газа-носителя, с которой молекулы газа проходят через колонку. $\bar{u} = L/t_M$
<b>В</b>		
$\beta$ : Phase ratio.	Фазовое отношение (отношение фаз)	Отношение объемов подвижной и неподвижной фаз. Чем больше толщина пленки, тем больше время удерживания сорбата; $\beta = V_G/V_L = d_c/4d_f$ .
Band broadening (bandwidth)	Уширение хроматографической полосы	
Bonded phase	Связанная фаза	Стационарная фаза, химически связанная с внутренней стенкой колонки
<b>С</b>		
SE: Coating efficiency	Эффективность покрытия	Мера оценки качества колонки. $SE = H_{min}/H$ . Минимальная высота теоретической тарелки деленная на высоту теоретической тарелки в принятых условиях эксперимента
Cross-linked phase	Сшитая фаза	Стационарная фаза, связанная с внутренней стенкой колонки, включающая цепи сшитого полимера
<b>Д</b>		
$d_c$ : Average column inner diameter	Средний внутренний диаметр колонки	

Приложение В (продолжение)

$d_f$ : Average stationary-phase film thickness	Средняя толщина пленки стационарной фазы	
$D_G$ : Gaseous diffusion coefficient	Коэффициент газовой диффузии	Коэффициент газовой диффузии равен $\approx 0.05$ для углеводородов, если используется гелий в качестве газа-носителя и 0.1, когда газ-носитель – водород
$D_L$ : Liquid-liquid diffusion coefficient	Коэффициент диффузии в системе "жидкость-жидкость"	
$d_p$ : Average particle diameter	Средний диаметр частиц	
Dead volume	"Мертвый объем"	Объем, отвечающий времени выхода несорбируемого компонента
<b>Е</b>		
Efficiency	Эффективность	Способность колонки формировать острые, хорошо сформированные пики. Чем больше эффективность колонки, тем больше теоретических тарелок (N) и меньше высота теоретической тарелки (H)
<b>Ф</b>		
FSOT: Fused-silica open-tubular column	Капиллярная колонка из кварцевого стекла	
<b>Г</b>		
Gas-liquid chromatography (GLC) или Gas-liquid phase chromatography (GLPC)	Газожидкостная хроматография	В этом методе компоненты пробы распределяются между газовой подвижной фазой и жидкой стационарной фазой. Селективное взаимодействие между разделяемыми компонентами и жидкой фазой является причиной различных времен удерживания веществ в колонке

Приложение В (продолжение)

Gas–solid chromatography (GSC)	Газо-твердофазная хроматография	В данном способе компоненты пробы распределяются между газовой подвижной фазой и твердой стационарной фазой. Селективное взаимодействие между разделяемыми компонентами и твердой фазой – приводит к различию их времен удерживания в колонке
<b>Н</b>		
H: Height equivalent to a theoretical plate	Эквивалентная высота теоретической тарелки	$H = L/N$
$H_{meas}$ : Height equivalent to one theoretical plate as measured from a chromatogram	Высота, эквивалентная одной теоретической тарелки, рассчитанная из хроматограммы	$H_{meas} = \frac{L}{5.54 \left(\frac{t_R}{\omega_{очн.}}\right)^2}$
$H_{min}$ : Minimum theoretical plate height at the optimum linear velocity, ignoring stationary-phase contributions to band broadening	Минимальная высота теоретической тарелки	Высота теоретической тарелки при оптимальной линейной скорости потока газа-носителя без вклада стационарной фазы в уширение хроматографической полосы. Для капиллярной колонки: $H_{min} = \left(\frac{d_c}{2}\right) \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1 + k)^2}}$
$h_p$ : Peak amplitude	Протяженность пика	
$H_{theor}$ : Theoretical plate height	Высота теоретической тарелки. Для капиллярных колонок: $H_{theor} = \left(\frac{2D_G}{u}\right) + u \left\{ \frac{(1 + 6k + 11k^2)}{96(1 + k)^2} \left(\frac{d_c^2}{D_G}\right) + \frac{2k}{3(1 + k)^2} \left(\frac{d_f^2}{D_1}\right) \right\}$	
<b>К</b>		
k: Retention factor	Фактор удерживания	$k = (t_R - t_M)/t_M$
K: Partition coefficient	Коэффициент распределения	Относительная концентрация растворенного вещества в подвижной и стационарной фазах. $K = \beta k$

Приложение В (продолжение)

<b>L</b>		
L: Column length	Длина колонки	
Linear range (LR): (linear dynamic range)	Линейная область. Линейный динамический диапазон	Диапазон концентраций или количества растворенного вещества, за пределами которого нарушается линейная зависимость отклика детектора от концентрации аналита
Liquid phase	Жидкая фаза	В газовой хроматографии – стационарный слой жидкости, покрывающий внутренние стенки капиллярной колонки
<b>M</b>		
Method detection limit (MDL)	Предел определения метода	Минимальное количество примесного компонента, которое может быть определено с заданной вероятностью и точностью, включая процедуру пробоподготовки
Minimum detectable quantity (MDQ)	Минимально определяемое количество вещества	Количество вещества, которому соответствует удвоенный сигнал шума
Molecular sieve	Молекулярное сито	Стационарная фаза, которая удерживает аналиты за счет пор определенного размера
<b>N</b>		
N: Number of theoretical plates	Число теоретических тарелок	$N = 5.54 \cdot (t_R/\omega_{0.5}) \approx 16 \cdot (t_R/\omega_{\text{очн.}})^2$
$N_{\text{req}}$ : The number of theoretical plates required to yield a particular resolution (R) at a specific peak separation ( $\alpha$ ) and retention factor (k)	Число теоретических тарелок	Число теоретических тарелок, которое необходимо для определения примеси с определенным разрешением, фактором разделения и фактором удерживания $N_{\text{req}} = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{k_2 + 1}{k_2} \right)^2$
<b>P</b>		
Peak capacity	Емкость пика	Количество растворенного вещества, которое может находиться в хроматографической пробе без значительного уменьшения эффективности колонки

Приложение В (продолжение)

Peak overload	"Перегрузка" пика	Наблюдается асимметричный размытый пик, если в колонку введено много анализируемого вещества
Porous-layer open-tubular (PLOT) column	Капиллярная колонка с пористым слоем	Капиллярная колонка с модифицированной внутренней стенкой, которая вытравлена или обработана другим способом с целью увеличения площади поверхности для реализации газо-твердофазного варианта хроматографии
Programmed-temperature GC (PTGC)	Программируемая температура	Температура колонки изменяется по контролируемой программе по мере элюирования вещества
r: Relative retention	Относительное удерживание	Для i-го пика относительно стандартного пика s: $r = k_i/k_s$
Resolution (R)	Разрешение (качество разделения пиков)	$R = \left( \frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k_2}{k_2 + 1} \right)$ Для двух соседних пиков: $R = 2(t_{R,2} - t_{R,1}) / (\omega_{очн2} - \omega_{очн1})$ . Где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму пикам. Разрешение зависит от N, k <sub>2</sub> , и α, где k <sub>2</sub> - фактор удерживания для второго пика. При разрешении, равном 1,5 пики разделены до базовой линии. R включает в себя характеристику эффективности (N) и фактор удерживания (k).
Retention index	Индекс удерживания	Унифицированная классификация удерживания, которая соответствует относительному местоположению пиков для двух гомологов
RF: Response factor	Фактор отклика	
RSD: Relative standard deviation	Относительное стандартное отклонение	



Приложение В (продолжение)

<b>S</b>		
Selectivity	Селективность	Способность стационарной фазы селективно разделять вещества
Sensitivity	Чувствительность	Степень отклика детектора на изменение количества определяемого вещества в единицу времени или единицу объема
Signal-to-noise ratio (S/N)	Отношение сигнал/шум	Отношение высоты пика к уровню шума
SN: Separation number or Trennzahl (TZ)	Число разделения	Число пиков, которое может быть размещено с разделением до базовой линии между двумя последовательными пиками – z и z+1. $SN = \frac{t_{R(z+1)} - t_{R(z)}}{\omega_{h(z+1)} - \omega_{h(z)}} - 1$
Solutes	Растворенные вещества. Раствор. Анализируемые вещества (раствор)	Вещества, которые могут быть хроматографически разделены
Stationary phase	Стационарная фаза (неподвижная фаза)	Жидкое или твердое вещество, покрывающее внутреннюю часть колонки, для селективного разделения определяемых веществ
Support-coated open-tubular (SCOT) column	Поверхностно-покрытая капиллярная колонка	Капиллярная колонка, в которой стационарная фаза нанесена на носитель, распределенный по внутренней стенке колонки
<b>T</b>		
T <sub>c</sub> : Column temperature	Температура колонки	
Theoretical plate	Теоретическая тарелка	Гипотетическая зона в колонке, протяженность которой достаточна для установления равновесия "сорбат-сорбент" (по аналогии с многотарельчатой дистилляционной колонкой)
t <sub>M</sub> : Unretained peak holdup time	Время удерживания несорбируемого компонента	Время, необходимое для того, чтобы газ-носитель прошел через колонку

Приложение В (продолжение)

$t_R$ : Retention time	Время удерживания	Время выхода определяемого компонента
$t'_R$ : Adjusted retention time	Приведенное время удерживания	$t'_R = t_R - t_M$
<b>V</b>		
$V_G$ : The volume of carrier gas contained in a column	Объем газа-носителя, заполняющий колонку	Для капиллярных колонок, без учета вклада толщины пленки стационарной фазы $d_f$ $V_G \approx L(\pi d_c^2/4)$
$V_L$ : Stationary-phase volume	Объем неподвижной фазы	Объем стационарной фазы, содержащийся в колонке
<b>W</b>		
$w_b$ : Peak width	Ширина пика у основания	Измеряется в секундах. Для гауссового пика. $\omega_{0.5} = 1.596(A_p/h_p)$
$w_h$ : Peak width at half height	Ширина пика на половине высоты,	Измеряется в секундах. Для гауссового пика. $\omega_{0.5} = 0.940(A_p/h_p)$
Wall-coated open-tubular (WCOT) column	Поверхностно покрытая капиллярная колонка	Капиллярная колонка, в которой стационарная фаза нанесена непосредственно на стенку колонки

\* - Литература:

John V. Hinshaw. GC Connection // LCGC North America. – V. 20. - № 11. – С. 1034-1040. [www.chromatographyonline.com](http://www.chromatographyonline.com).

**ВВЕДЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**  
**ЧАСТЬ 1. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**  
**ЧАСТЬ 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Валентин Алексеевич **Крылов**  
Геннадий Михайлович **Сергеев**  
Елена Валерьевна **Елипашева**

*Электронный учебно-методический комплекс*

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского".  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.