

БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – СКОРОСТНОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ

Е.Подлевских, А.Элефтеров, к.х.н., И.Горелов, ООО "Спектроника"
podlevskikh@spektronika.ru

Ионная (высокоэффективная ионообменная) хроматография зарекомендовала себя как надежный экспрессный аналитический метод одновременного определения концентрации ионов в матрицах различного типа – от высокочистых вод сопротивлением порядка 18 МОм, используемых в фармацевтической отрасли и микроэлектронике, до технологических растворов. В статье описаны этапы развития и достижения в области ионной хроматографии, особенности и принципы устройства ионного хроматографа, современные модели. Приведены примеры применения различных детекторов для определения широкого спектра ионов.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Создание ионной хроматографии как универсального практического метода анализа – одно из значимых достижений инструментального анализа последних десятилетий. Он был предложен в 1975 году и за короткое время развился из метода детектирования, использовавшегося лишь для небольшого числа ионов, в самостоятельный вид анализа. Ионная хроматография черпает свою исключительную разделяющую способность, с одной стороны, из тех же источников, которые присущи ВЭЖХ, а с другой стороны, из преимуществ систем детектирования, которые открывают для обнаружения ионных соединений область концентраций порядка 10^{-9} г/л.

В 1971 году Хемиш Смолл предложил опробовать для разделения ионов ионообменные смолы Dow, а для детектирования – кондуктометр. Ионный обмен требует использования в

качестве элюента истинных растворов, которые обладают электропроводностью. Чтобы обнаружить отклик ионов аналитов на фоне высокопроводящего элюента, понадобилось новое приспособление – подавитель (suppressor). Его задача – удаление ионов элюента перед детектированием. Изначально подавитель состоял из колонки, заполненной ионообменной смолой, переводящей сильно проводящие ионы элюента в слабодиссоциированную форму, при этом не сильно влияя на электропроводность самих аналитов. Подавитель стал ключевым компонентом концепции ионохроматографического разделения, его функциональность и емкость оказали огромное влияние на результаты измерений (рис.1).

Поскольку характеристики такого подавителя меняются во времени (падает емкость), работу прибора время от времени приходится прерывать для регенерации. Большинство

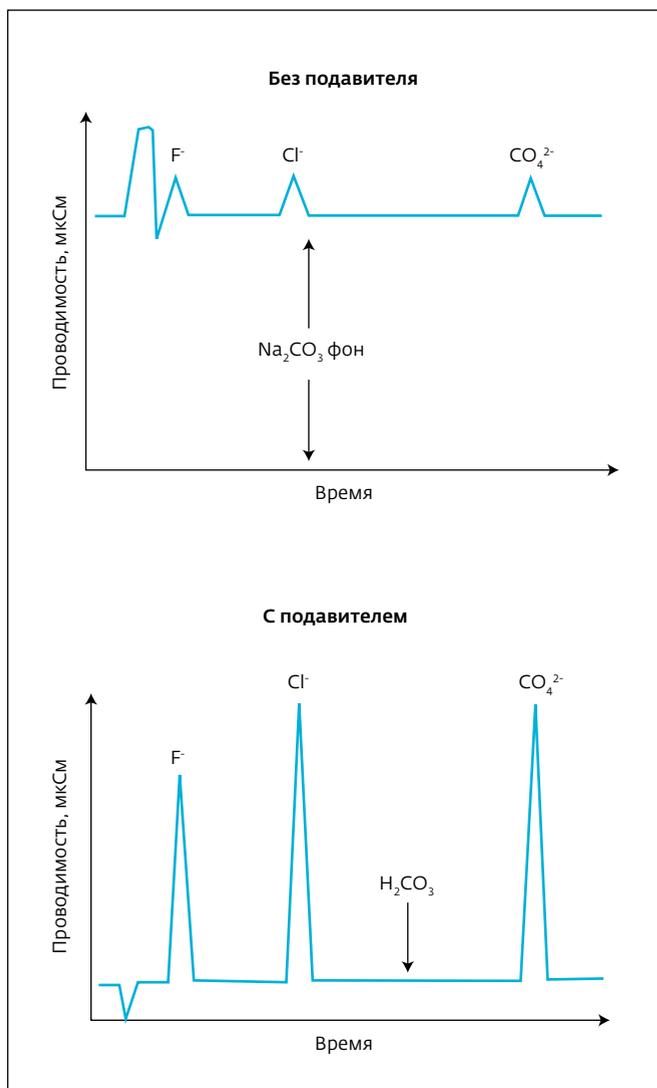


Рис.1. Хроматограммы, полученные: а) без подавителя, б) с подавителем для снижения фоновой электропроводности. Использован карбонатный элюент

современных производителей ионных хроматографов продолжает использовать эту технологию. Она надежна, но связана с некоторым (в зависимости от конструкции) увеличением времени анализа, необходимым для регенерации и последующего уравнивания системы в целом.

Использование постколоночной дериватизации (добавление красителя) и спектрофотометрического детектора позволило расширить набор методов определением силикатов, переходных металлов, и других ионов. Уже в 1980-х подобные разработки позволили ионной хроматографии стать важной частью инструментального химического анализа неорганических и органических соединений.

В 1975 году фирма Dionex (DowIONEXchange, США) выпустила на рынок первый в мире ионный хроматограф. С этого момента ионная хроматография была признана научной общественностью как самостоятельный аналитический метод [1]. Большинство патентов на прорывные изобретения, сделанные в области ионной хроматографии, принадлежат компании Dionex (ныне входит в концерн Thermo Fisher Scientific).

Среди них:

- 1970-е годы – технология получения модифицированных наполнителей для ионохроматографических колонок, сегодня используется всеми производителями ионных хроматографов;
- 1975 год – химический подавитель фона элюента, используется большинством производителей ионных хроматографов;
- 1981 год – волоконный подавитель фона элюента;

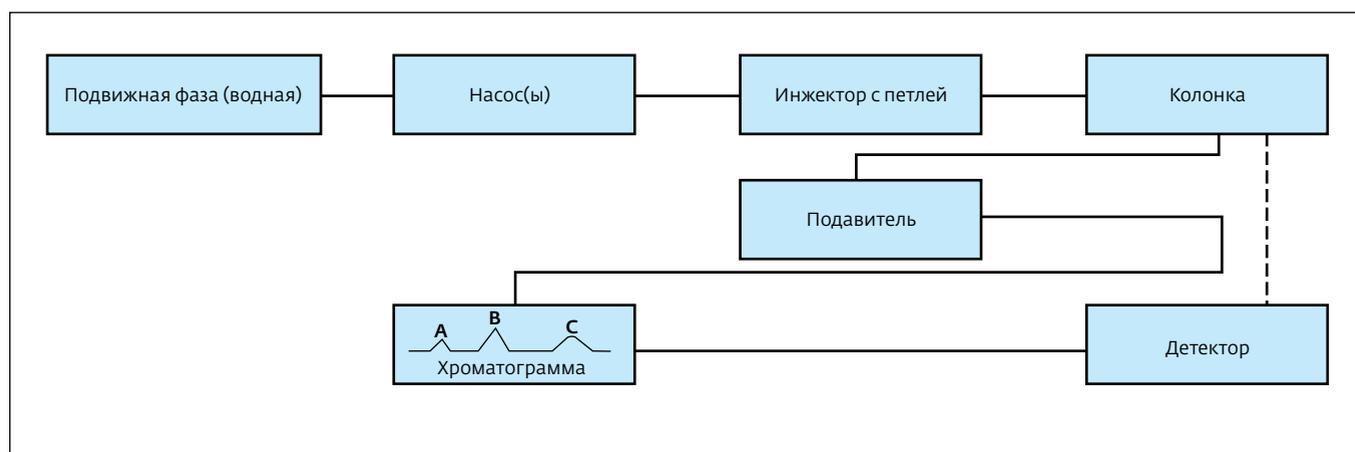


Рис.2. Принципиальная схема устройства ионного хроматографа

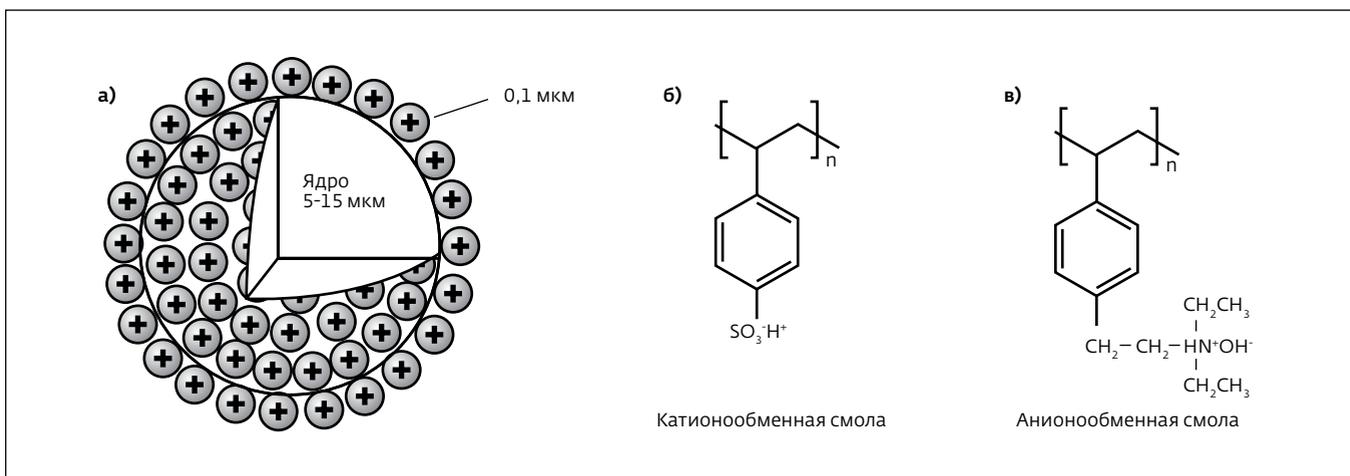


Рис.3. Неподвижные фазы для современной ионной хроматографии: а) разрез сферической частицы полистирола. Полистирольная матрица модифицируется с образованием либо б) катионообменной (напр. DOWEX 4), либо в) анионообменной (напр. DOWEX MSA-1) смол. В случае анионообменной смолы часто используется четвертичная аммонийная группа [3]

- 1985 год – микромембранный подавитель фона элюента;
- 1992 год – саморегенерирующийся электрохимический подавитель фона элюента, он позволяет не только снижать фоновый сигнал элюента, но и повышать сигнал анализа;
- 2000 год – автоматический генератор элюента – устройство для полностью автоматизированного приготовления элюента заданной концентрации как в изократическом, так и в градиентном режимах;
- 2012 год – капиллярная ионная хроматография – скоростной метод разделения ионов.

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В основе метода ионообменной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Прослеживается классическая компоновка жидкостного хроматографа, добавлен подавитель фона элюента (рис.2). Движение жидкости может проходить через него или в обход его [2].

Разделение происходит на колонке, заполненной неподвижной фазой, состоящей из ионообменной смолы. Для повышения эффективности разделения используют твердое полимерное ядро, на которое наносят активную часть смолы в виде частиц размером 0,1 мкм (рис.3). При использовании частиц малого диа-

метра происходит увеличение числа теоретических тарелок на единицу длины колонки. Уменьшение размеров частиц смолы не приводит к увеличению давления в системе за счет распределения их по поверхности ядра-носителя.

Рассмотрим принцип действия узла генерации элюента на примере генерации элюента



Рис.4. Принципиальная схема генерации элюента

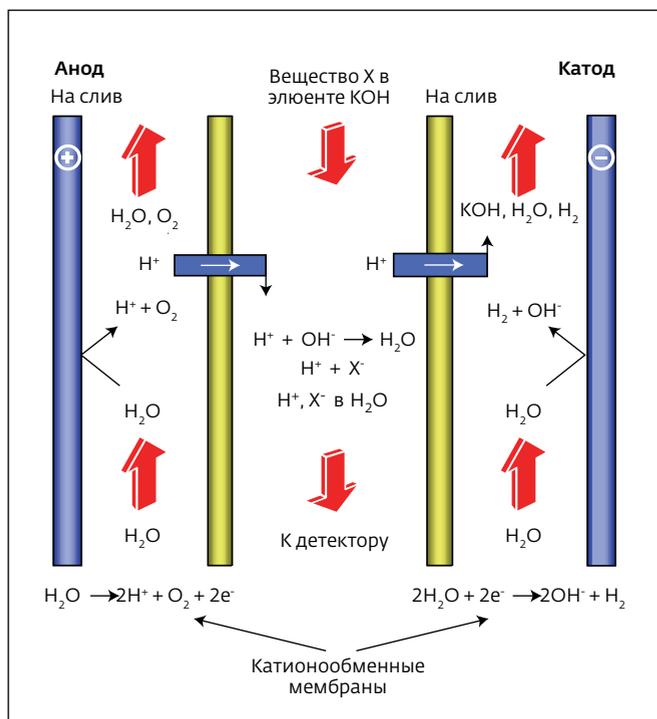


Рис.5. Принципиальная схема электрохимического подавителя [4]

KOH (рис.4). Узел помещают между насосом и системой разделения.

В процессе электролиза ионы калия мигрируют сквозь мембрану, образуя раствор заданной концентрации. Концентрация KOH зависит исключительно от прикладываемого к электродам напряжения, этим обусловлена ее высокая воспроизводимость. Резервуар (картридж) заполнен электролитом. Действия оператора сводятся к простому добавлению деионизованной воды. Нет необходимости регулярного приготовления элюента вручную, во время которого возможны ошибки, а также поглощение углекислого газа из окружающего воздуха, что отрицательно сказывается на воспроизводимости времен удерживания аналитов и стабильности базовой линии. Генерация элюента позволяет работать в режиме градиентного элюирования с высокой воспроизводимостью времен удерживания аналитов [4].

Еще одним важным узлом аналитического тракта является система подавления фоновой проводимости. Электрохимическая система подавления фона элюента понижает фоновую проводимость раствора при одновременном повышении сигнала аналита за счет обмена противоиона аналита на более подвижные протоны или гидроксид-ионы, что значительно увеличивает высоту хроматографических пиков, а следо-



Рис.6. Двухканальная ионохроматографическая система ICS-5000

вательно, повышает чувствительность анализа и улучшает разрешения. Для работы электрохимического подавителя не требуется кислот и щелочей, в работе используется исключительно деионизованная вода (рис.5). Таким образом, термин "безреагентная ионная хроматография" (Reagent Free Ion Chromatography) подразумевает полное исключение контакта оператора с агрессивными химикатами при одновременном повышении скорости работы аналитической системы.

На сегодняшний момент хроматограф ICS-5000 (рис.6) – самая передовая модель. Он объединяет в себе все характерные для метода современные разработки. Прибор позволяет работать в режиме двухканального разделения (одновременное детектирование анионов и катионов, двумерная ионная хроматография, хроматография с предварительным концентрированием пробы для определения концентраций порядка нг/л).

Прибор снабжен системой электрохимической генерации элюента, позволяющей работать как в режиме изократического, так и в режиме градиентного элюирования.

Работа в режиме капиллярной ионообменной хроматографии позволяет повысить скорость разделения, увеличить селективность за счет уменьшения диффузионного эффекта и понизить

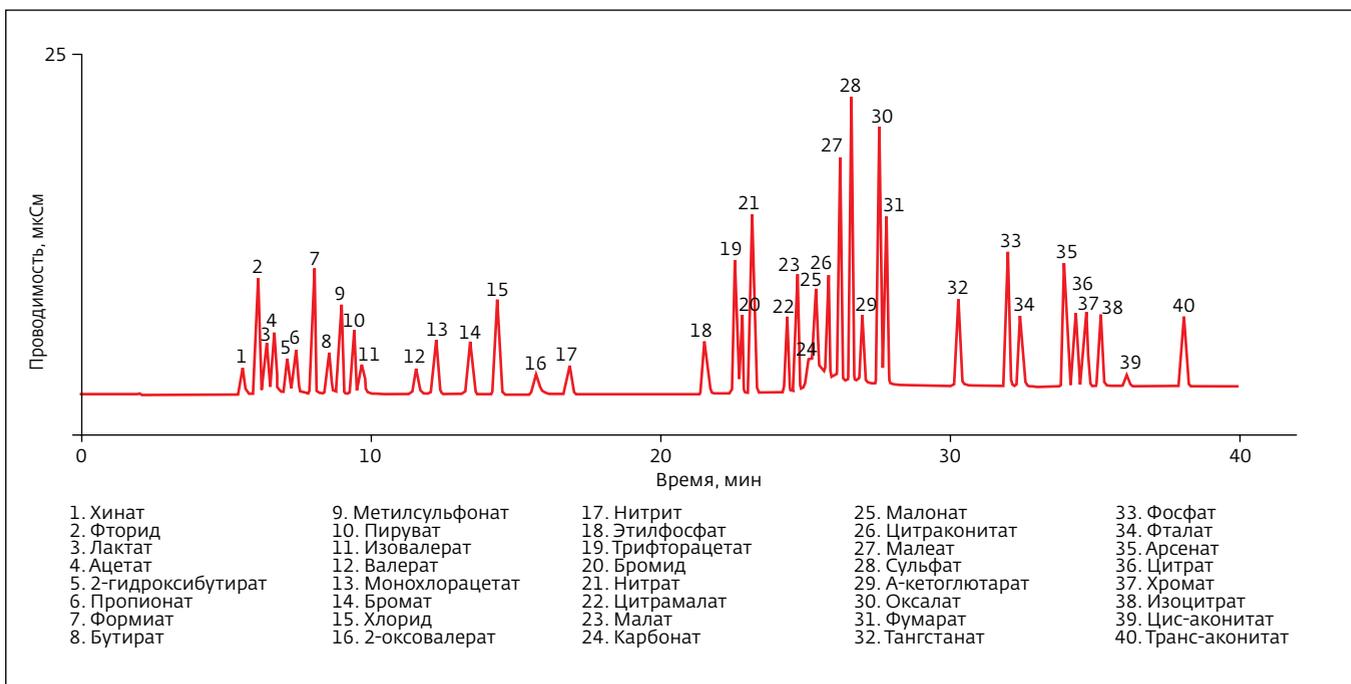


Рис.7. Градиентное разделение сорока анионов за 40 минут при скорости 15 мкл/мин на капиллярной колонке Dionex IonPac AS11-НС-4μм 0,4 × 250 мм. Кондуктометрическое детектирование

Определяемые ионы и типы детекторов

Ион	Детектор	Ион	Детектор
Li	Кондуктометрический	Хлорид	Кондуктометрический
Na		Фторид	
K		Бромид	
Mg		Сульфат	
Ca		Фосфат	
Sr		Нитрат	
Ba		Нитрит	
NH ₄ ⁺		Ацетат	
Be		Фотометрический	
Fe ⁺² ; Fe ⁺³	Гипохлорит		
Cu	Бромат		
Ni	Хромат		
Co	Тиосульфат		
Zn	Фенолы		
Cr ⁺³	Углеводы		
Al	Цианид	Фотометрический	
амины	Сульфид		
	Кондуктометрический/ амперометрический	Силикат	

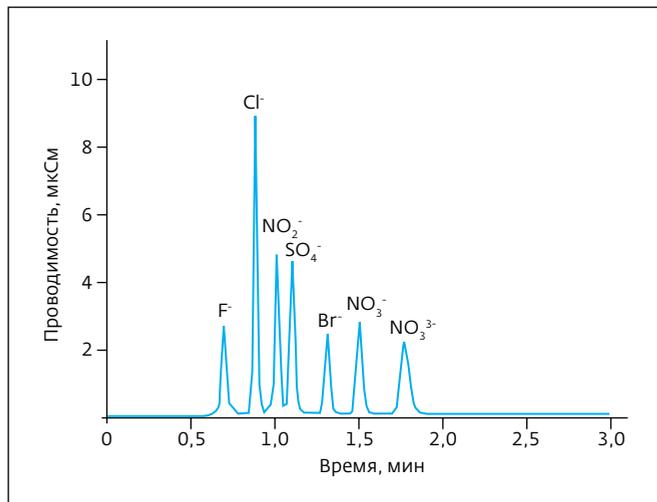


Рис.8. Скоростное разделение семи анионов на капиллярной колонке IonPac AS18 (150 × 0,4 мм), размер частиц 4 мкм. Элюент 35 мМ OH⁻, скорость потока 25 мкл/мин; рабочее давление 240 бар. Измерение проводимости с подавителем

предел обнаружения благодаря новому кулонометрическому детектору (рис.7, 8).

С помощью фотометрического детектора можно определять концентрации переходных металлов.

Для определения следовых концентраций сульфида, роданида, фенолов, аминов различной природы, органических кислот с большой молекулярной массой применяется амперометрический детектор. В таблице приведены примеры определяемых ионов и типов используемых детекторов.

На сегодняшний день в нашей стране аттестован ряд методик, регламентирующих работу практически со всеми видами водных проб. За рубежом метод ионной хроматографии прочно занимает лидирующие позиции в экологическом и технологическом контроле.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Small H., Bowman B.** Ion Chromatography: a historical perspective. – American Laboratory, October, 1998.
2. **Weiss J., Weiss T.** Handbook of Ion Chromatography. Third edition. – 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
3. **Rouessac F. and Rouessac A.** Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques. Second edition. – 2007, John Wiley & Sons Ltd.
4. <http://www.dionex.com/en-us/documents/brochures/lp-71595.html>.

Ионная хроматография

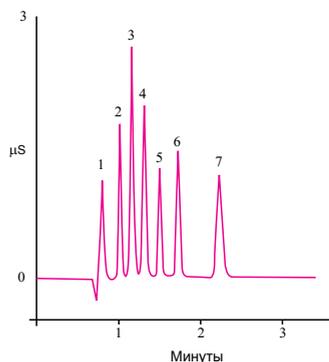


Методики выполнения измерений массовой концентрации анионов и катионов в пробах **питьевых, природных и сточных вод**, в **технологических растворах**, в **пробах почв** (в водорастворимой форме) в **пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны** методом ионной хроматографии:

ПНД Ф 14.1:2:4.169-2000
ПНД Ф 14.1:2.82-96
ПНД Ф 14.1:2:4.131-98

ПНД Ф 14.1:2:4.132-98
ПНД Ф 14.1:2:4.148-99
ПНД Ф 14.1.175-2000.

ПНД Ф 14.2:4.176-2000.
ПНД Ф 16.1.8-98
ПНД Ф 13.1:2:3.19-98



7 ПИКОВ ЗА 2 МИНУТЫ

Фторид
Хлорид
Нитрит
Сульфат
Бромид
Нитрат
Фосфат

Ионный хроматограф
Dionex ICS 5000 компании Thermo
Scientific



ТЕЛЕФОН:

+7 (495) 221-67-63

129226, Москва, ул. Докукина 16 стр 1.
Факс: +7 (499) 187-07-22, www.spektronika.ru