

УДК 543.544

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ «ЭЛСИКАТ» ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2008 г.

*Е.В. Шляпунова, В.П. Сергеева, Г.М. Сергеев*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

Shlena@bk.ru

*Поступила в редакцию 03.06.2008*

Изучена взаимосвязь количественных характеристик удерживания с молярной массой, ионным радиусом, энтальпией и энтропией гидратации катионов. Рассчитаны хроматографические параметры и дана оценка возможностей определения ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  методом ионной хроматографии с использованием сорбентов «Элсикат» и кондуктометрического детектирования.

*Ключевые слова:* щелочные и щелочноземельные элементы, разделение и определение, сорбент «Элсикат», ионная хроматография.

### Введение

Метод ионной хроматографии (ИХ) получил широкое распространение для анализа природных объектов, в том числе поверхностных и подземных вод [1–3]. Достоинства метода – селективность и высокая чувствительность определения катионов и анионов, экспрессность, отсутствие предварительной пробоподготовки, малый объем исследуемого образца, неизменность градуировочных зависимостей в широком диапазоне концентраций аналитов и небольшая погрешность результатов.

Проблема оптимизации ИХ формулируется следующим образом: требуется так построить ход анализа, чтобы кратчайшим путем с использованием доступного оборудования получить необходимую информацию об объекте [4]. Часть этой проблемы – избирательное определение низких концентраций катионов щелочных и щелочноземельных элементов в природных питьевых водах с применением классического варианта ИХ с кондуктометрическим детектированием.

При анализе водных экосистем, отличающихся сложным матричным фоном и изменяющимся составом токсичных и биогенных компонентов, не всегда представляется возможным одновременное разделение и определение разнозарядных катионов. Известные подходы [5–7], направленные на увеличение числа определяемых ионов, могут усложнить анализ (например в случае градиентного элюирования) или существенно повысить его себестоимость (многоцелевое ионохроматографическое оборудование).

Основная задача массовых анализов питьевых вод состоит в эффективном использовании имеющихся в распоряжении средств с ориентацией на изократическое разделение и селективное определение катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Среди них – токсичные ионы, содержание которых регламентируется СанПиН 2.1.4.1074-01:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и биологически активные ионы с нормируемым диапазоном физиологической полноценности:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (СанПиН 2.1.4.1116-02).

Обзор литературы [8–16] свидетельствует о том, что все вышеуказанные катионы проще и быстрее определять, используя две колонки и различные условия хроматографирования. Имеет смысл сначала анализировать пробы на содержание двухзарядных катионов (в условиях «проскока» однозарядных), а затем – однозарядных катионов (с периодической промывкой колонки раствором азотной кислоты). Время, затрачиваемое на смену колонок и элюента, вносит незначительный вклад в общее время анализа, легко устраняются трудности, связанные с сорбцией катионов щелочноземельных элементов на втором этапе.

Цель данной работы заключалась в использовании доступных сорбентов «Элсикат» для разделения и кондуктометрического определения катионов щелочных и щелочноземельных элементов методом ионной хроматографии с изократическим элюированием.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Применяли ионный хроматограф «Цвет-3006», снабженный кондуктометри-

ческим детектором. Для разделения и определения катионов щелочных металлов и аммония использовали двухколоночный вариант ИХ. Разделяющая колонка (100?3 мм) содержала поверхностно-привитой сульфокатионообменник малой обменной емкости ( $78 \pm 4$  мк-экв/мл) «Элсикат-5» в Н-форме зернением 10 мкм с силикагелевой матрицей. Подавляющая колонка (100?6 мм) была заполнена стиролдвинилбензолным гелевым анионообменником «АРА-4П» с функциональными группами четвертичного аммониевого основания в ОН-форме (50 мкм). Элюентом являлся 5 мМ раствор  $\text{HNO}_3$  (1 мл/мин). Объем дозируемой пробы (петля) составлял 50 мкл.

Разделение катионов щелочноземельных элементов проводили в одноколоночном варианте, поскольку многозарядные анионы подвижной фазы, которая представляла собой раствор 4 мМ лимонной кислоты и 2 мМ этилендиамина, необратимо сорбировались на подавляющей колонке. Кроме этого, ионы  $\text{Mg}^{2+}$  осаждались на поверхности анионита, образуя малорастворимый гидроксид. Разделяющая колонка (50?4 мм) содержала силикагелевый поверхностно-привитой сульфокатионит обменной емкостью  $70 \pm 3$  мк-экв/мл, зернением 8 мкм. С целью увеличения регистрируемого сигнала вместо петли-дозатора использовали концентрирующую колонку (35?3 мм), заполненную катионитом «ДИАПАК-сульфо». Объем анализируемой пробы 500 мкл (калиброванный шприц). Скорость подачи элюента – 3 мл/мин. Чтобы уменьшить размывание хроматографических полос, после концентрирования компонентов пробы направление потока элюента меняли на обратный. Термостатировали ( $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ) разделяющие и подавляющую колонки, а также кондуктометрическую ячейку, которые были помещены в изотермический блок.

**Реактивы.** Растворы солей металлов и аммония готовили растворением точных навесок соответствующих нитратов квалификации «х. ч.» в деионизованной воде. Для приготовления элюентов исходные растворы кислот и этилендиамина разбавляли и фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм.

### Результаты и их обсуждение

Для построения градуировочных зависимостей  $C$ , мг/л =  $(a \pm \Delta a) \cdot S$  использовали 7–10 растворов различных концентраций каждого из аналитов (число измерений не менее пяти). Расчет площади хроматографических пиков ( $S$ , мм<sup>2</sup>) выполняли с применением блока автоматизации

анализа САА-06 (1 мм<sup>2</sup> = 80 мкВ·с). Пределы обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) вычисляли, исходя из утроенного стандартного отклонения сигнала фона с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности [17]. Суммарная относительная погрешность для концентраций катионов на уровне (0.1–5) мг/л составляла 15–20%; в диапазоне (20–100) мг/л – 5–10%.

При работе с микропримесями следует применять хроматографические системы, обеспечивающие высокую разрешающую способность ( $R_s \geq 1.2$ ), селективность ( $\alpha > 1.1$ ) и относительно низкие значения коэффициентов емкости ( $k'_{\text{емк}} = 1-10$ ) [18]. Последний из указанных параметров  $k'_{\text{емк}} = \tau'_R / \tau_0$ , являясь безразмерной величиной, наиболее удобен для описания процесса хроматографирования. Коэффициент селективности  $\alpha_{ji} = k_{\text{емк},j} / k_{\text{емк},i}$  определяется термодинамическими факторами; на него влияют природа хроматографируемых компонентов ( $i, j$ ), а также тип сорбента и состав элюента. Вместе с тем, разрешение ( $R_s$ ) хроматографических сигналов зависит не только от коэффициентов селективности  $\alpha_{ji}$  и емкости  $\bar{k}_{\text{емк}} = (k_i + k_{i+1})/2$ , но и от числа теоретических тарелок ( $N$ ):

$$R_s = \frac{\alpha_{ji} - 1}{\alpha_{ji} + 1} \cdot \frac{\bar{k}_{\text{емк}}}{1 + \bar{k}_{\text{емк}}} \cdot \frac{\sqrt{N}}{2}.$$

Если величины  $\bar{k}_{\text{емк}}$  и  $\alpha_{ji}$  позволяют использовать колонки со сравнительно небольшими значениями  $N$  (для колонок «Элсикат-5» и «Элсикат-2», соответственно, 7000–25000/м и 1000–2000/м), то это приводит к уменьшению времени анализа.

Рассчитаны параметры удерживания, разрешение, угловые коэффициенты градуировочных зависимостей ( $a \pm \Delta a$ ), пределы обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) и диапазоны определяемых концентраций для катионов щелочных металлов, аммония (табл. 1) и катионов щелочноземельных элементов (табл. 2). Наибольшей чувствительностью характеризуется определение ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые выходят первыми на хроматограммах. Зоны этих катионов сформированы в виде узких симметричных пиков, что объясняется незначительным вкладом размывания как в колонке, так и вне ее. Наилучшее разрешение получено для следующих пар ионов: « $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ », « $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ » и « $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ ».

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента емкости от молярной массы катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных элементов. Из-за взаимодействия с противоионами (ОН<sup>–</sup>) подавляющей колонки и

Таблица 1

## Хроматографические параметры удерживания, разделения и определения катионов щелочных металлов и аммония

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Параметры				
$\tau'_R$ , мин	11.3	13.6	16.0	18.6
$k'_{\text{емк}}$	6.0	7.3	8.6	10
$R_s$		1.8	1.3	1.2
$a \pm \Delta a$	$390 \pm 12$	$156 \pm 5$	$79 \pm 3$	$76 \pm 3$
$C_{\text{мин}}$ , мг/л	0.01	0.03	0.05	0.05
Диапазоны определения, мг/л	0.02 – 10	0.05 – 10	0.1 – 100	0.1 – 100

Таблица 2

## Хроматографические параметры удерживания, разделения и определения катионов щелочноземельных элементов

Ион	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Параметры				
$\tau'_R$ , мин	3.0	4.0	4,6	6.2
$k'_{\text{емк}}$	4.8	6.3	7.3	9.8
$R_s$		1.2	1.1	1.1
$a \pm \Delta a$	$0.52 \pm 0.03$	$0.48 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.01$	$0.070 \pm 0.004$
$C_{\text{мин}}$ , мг/л	0.4	0.6	2.0	6.0
Диапазоны определения, мг/л	3.5 – 100	5 – 100	15 – 200	40 – 400

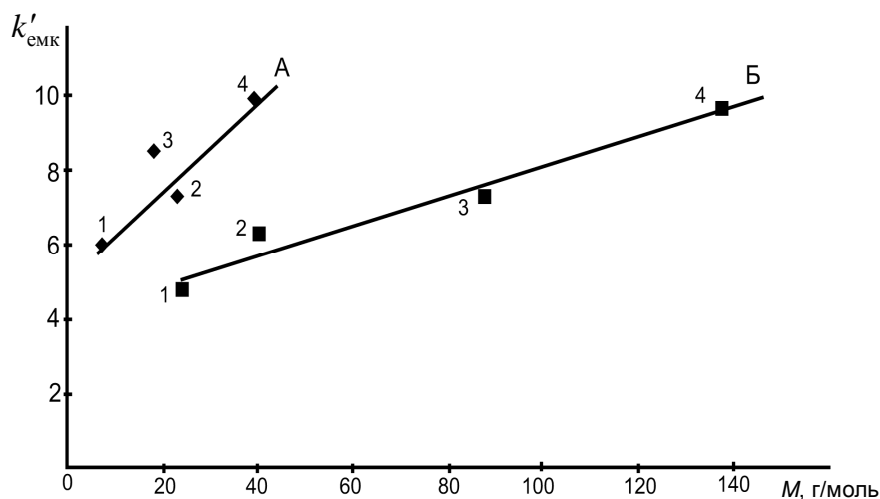


Рис. 1. Зависимость коэффициентов емкости от молярной массы катионов щелочных металлов, аммония (А) и щелочноземельных элементов (Б).

А: 1 – Li<sup>+</sup>, 2 – Na<sup>+</sup>, 3 – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 4 – K<sup>+</sup>;  $k'_{\text{емк}} = (0.12 \pm 0.01) \cdot M, \text{ г/моль} + (4.9 \pm 0.5)$ ; коэф. корреляции  $r = 0.96$ .

Б: 1 – Mg<sup>2+</sup>, 2 – Ca<sup>2+</sup>, 3 – Sr<sup>2+</sup>, 4 – Ba<sup>2+</sup>;  $k'_{\text{емк}} = (0.04 \pm 0.005) \cdot M, \text{ г/моль} + (4.1 \pm 0.4)$ ;  $r = 0.96$

сорбции на матрице анионита молекулярной формы (NH<sub>3</sub>·aq) катион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> характеризуется большим удерживанием по сравнению с расчетной величиной (рис. 1, корреляция А).

Молярная масса сорбата в случае электростатической сорбции является опосредованным (косвенным) фактором, изменяющим коэффициент емкости. Последнее прослеживается в

«цепочке» взаимосвязей: увеличение ионного радиуса сопровождается, как правило, возрастанием молярной массы катиона, имеющего большую площадь поверхности и, следовательно, взаимодействующего с большим числом ионогенных групп поверхностно-привитого катионита, что приводит к увеличению времени удерживания.

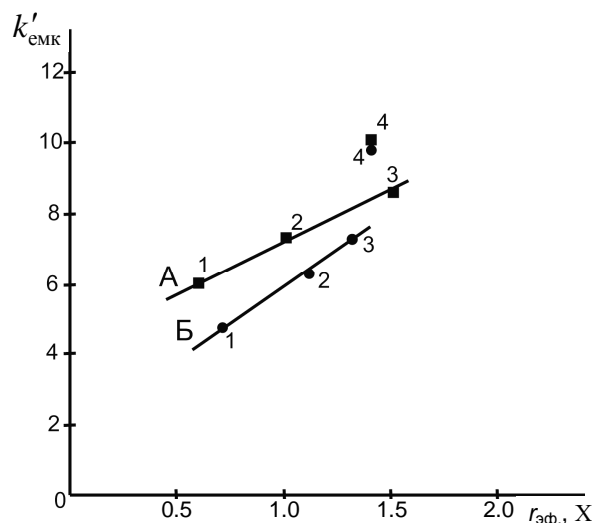


Рис. 2. Зависимость коэффициентов емкости от эффективного радиуса гидратированных катионов щелочных металлов, аммония (А) и щелочноземельных элементов (Б).

А: 1 –  $\text{Li}^+$ , 2 –  $\text{Na}^+$ , 3 –  $\text{NH}_4^+$ , 4 –  $\text{K}^+$ ;  $k'_{\text{EMK}} = (2.88 \pm 0.09) \cdot r_{\text{эф}} + (4.3 \pm 0.2)$ ;  $r = 0.99$ .

Б: 1 –  $\text{Mg}^{2+}$ , 2 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 –  $\text{Sr}^{2+}$ , 4 –  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $k'_{\text{EMK}} = 4.11 \pm 0.12 \cdot r_{\text{эф}} + (1.89 \pm 0.09)$ ;  $r = 0.99$

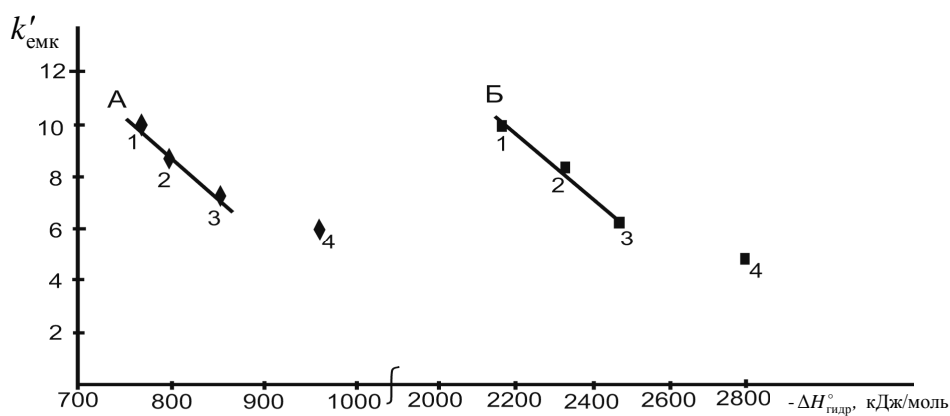


Рис. 3. Влияние энтальпии гидратации ( $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ , кДж/моль [21]) на величину коэффициента емкости для катионов щелочных металлов, аммония (А) и щелочноземельных элементов (Б).

А: 1 –  $\text{K}^+$ , 2 –  $\text{NH}_4^+$ , 3 –  $\text{Na}^+$ , 4 –  $\text{Li}^+$ ;  $k'_{\text{EMK}} = -(0.032 \pm 0.002) \cdot \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} + (34 \pm 1)$ ;  $r = 0.99$ .

Б: 1 –  $\text{Ba}^{2+}$ , 2 –  $\text{Sr}^{2+}$ , 3 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 4 –  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $k'_{\text{EMK}} = -(0.012 \pm 0.001) \cdot \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} + (37 \pm 1)$ ;  $r = 0.98$

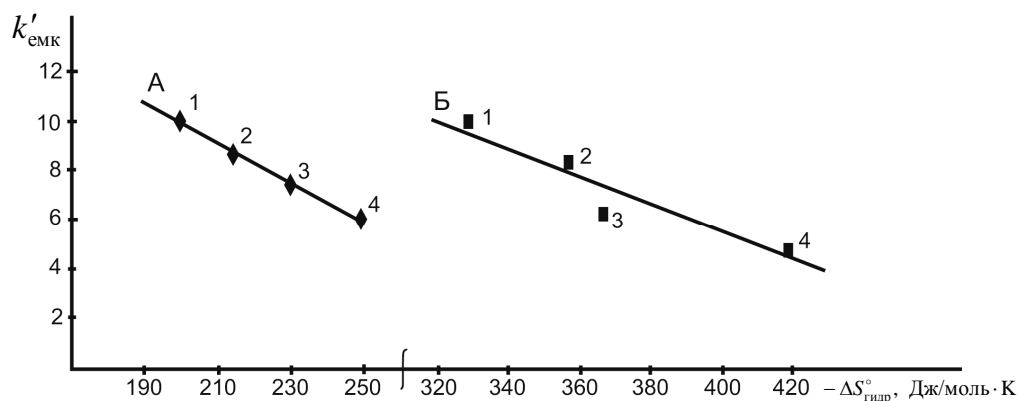


Рис. 4. Влияние энтропии гидратации ( $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ , Дж/моль·К;  $T = 298.15$  К [21]) на величину коэффициента емкости для катионов щелочных металлов, аммония (А) и щелочноземельных элементов (Б).

А: 1 –  $\text{K}^+$ , 2 –  $\text{NH}_4^+$ , 3 –  $\text{Na}^+$ , 4 –  $\text{Li}^+$ ;  $k'_{\text{EMK}} = -(0.081 \pm 0.006) \cdot \Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} + (26.0 \pm 1.8)$ ;  $r = 0.99$ .

Б: 1 –  $\text{Ba}^{2+}$ , 2 –  $\text{Sr}^{2+}$ , 3 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 4 –  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $k'_{\text{EMK}} = -(0.055 \pm 0.007) \cdot \Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} + (27 \pm 3)$ ;  $r = 0.92$

Действительно, имеют место линейные зависимости (рис. 2) коэффициента емкости от величины эффективного радиуса гидратированных катионов [19] щелочных металлов, аммония (прямая А) и щелочноземельных элементов (Б). Приведенная корреляция для двухзарядных ионов характеризуется большим тангенсом угла наклона по сравнению с катионами щелочных металлов и аммония, что вполне оправдано. Вместе с тем наблюдаются отклонения точек, отвечающих удерживанию ионов  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ . Такое поведение указанных ионов можно объяснить образованием ионных пар с сульфогруппами разделяющей колонки. Среди катионов щелочных и щелочноземельных элементов, исследованных нами в качестве сорбатов, ион-парные взаимодействия отмечены лишь для  $K^+$  и  $Ba^{2+}$  [20].

Устойчивость ионных пар между ионогенными группами катионита и хроматографируемыми катионами, а следовательно, коэффициенты емкости увеличиваются для ионов, разрушающих структуру воды –  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  (эффект «отрицательной гидратации») [21]. К структуроупрочняющим катионам (малоподвижная первая гидратная оболочка – «положительная» гидратация) относятся  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Тетраэдрическое строение иона  $NH_4^+$  позволяет ему достаточно легко встраиваться в собственную структуру воды с образованием водородных связей [22]. Энергетические изменения при гидратации в большей степени обусловлены энтальпийными, а структурные изменения – энтропийными характеристиками гидратации [21].

На рис. 3 и 4 показано, соответственно, влияние энтальпии и энтропии гидратации катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных элементов на величину коэффициента емкости сорбатов. Отклонения от приведенных на рис. 3 зависимостей (А и Б) наблюдаются для ионов  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$ . Катион лития является наименьшим по размеру в ряду ионов щелочных металлов и имеет более высокую степень сольватации по сравнению с другими; для  $Na^+$  и  $NH_4^+$  этот фактор выражен в существенно меньшей степени, а ион  $K^+$  – типичный структуроразрушающий катион. Ион магния, в отличие от ионов других щелочноземельных элементов, образует устойчивую вторую координационную сферу, состоящую из молекул воды [22]. Таким образом, наблюдаемые отклонения подтверждают существенную роль сольватационных процессов в механизме удерживания ионов на поверхности катионообменника.

Изменение энтропии при гидратации катионов (рис. 4) связано, в основном, с изменением

величины  $\Delta S^\circ$  для растворителя [21]. Указывается, что взаимодействия катион – растворитель происходят, главным образом, за счет донорно-акцепторных связей и характеризуются меньшей специфичностью по сравнению с анионами [23].

На основании выполненных исследований можно сделать следующее обобщение. Удерживание катионов щелочных и щелочноземельных элементов в ионной хроматографии с использованием поверхностно-привитых сорбентов «Элсикат» является многопараметрической функцией и зависит от радиусов ионов, их заряда и молярной массы, а также специфических взаимодействий – образования ионных пар. На процесс сорбции оказывают влияние матрица колонок и структурные эффекты гидратации сорбатов. В каждом случае необходимо учитывать всю совокупность отмеченных факторов. Установленные закономерности сорбции и элюирования вышеуказанных катионов позволяют детализировать некоторые особенности ионного обмена. Представляется возможным прогнозируемое использование сорбентов «Элсикат» для решения конкретных прикладных задач.

## Выводы

1. Рассчитаны хроматографические параметры и дана оценка возможностей определения  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  методом ионной хроматографии с использованием сорбентов «Элсикат» и кондуктометрического детектирования.
2. Показано влияние молярной массы, радиуса, энтальпии и энтропии гидратации ионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных элементов на величину коэффициента емкости.

## Список литературы

1. Richardson S.D. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 12. P. 2719–2734.
2. Richardson S.D. // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. № 12. P. 4295–4324.
3. Jackson P.E. // *TRAC: Trends Anal. Chem.* 2001. V. 20. № 6–7. P. 320–329.
4. Долгоносов А.Н., Сенявин М.М., Волощук И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.
5. Элефтеров А.И., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 9. С. 964–969.
6. Элефтеров А.И., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 10. С. 1064–1067.
7. Нестеренко П.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // *Завод. лаб.: Диагност. матер.* 2003. Т. 69. № 3. С. 10–18.
8. Miskaki P., Lytros E., Kousouris L., Tzoumerkas P. // *Desalination.* 2007. V. 213. P. 182–188.

9. Michalski R. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2006. V. 36. P. 107–127.
10. Zeng W., Chen Y., Cui H., et al. // *J. Chromatography A*. 2006. V. 1118. № 1. P. 68–72.
11. Thomas D.H., Rey M., Jackson P.E. // *J. Chromatography A*. 2002. V. 956. № 1–2. P. 181–186.
12. Xu Q., Mori M., Tanaka K., et al. // *J. Chromatography A*. 2004. V. 1023. P. 239–245.
13. Tanaka K., Mori M., Hasebe K., et al. // *J. Chromatography A*. 2003. V. 997. P. 219–224.
14. Ohta K., Tanaka K. // *Analyst*. 1999. V. 124. № 4. P. 505–510.
15. Ohta K., Tanaka K. // *Anal. Chem. Acta*. 1999. V. 381. № 2–3. P. 265–273.
16. Вячеславова И.П., Клейн Л.А., Рахманкулов Ш.М. и др. // *Завод. лаб.: Диагност. матер.* 1998. Т. 64. № 3. С. 5–10.
17. Доерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир, 1994. 268 с.
18. Схунмакерс П. *Оптимизация селективности в хроматографии*. М.: Мир, 1989. 399 с.
19. Смирнова Н.А. // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 5. С. 791–798.
20. Виноградов Е.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 6. С. 1186–1203.
21. Крестов Г.А. *Термодинамика ионных процессов в растворах*. Л.: Химия, 1984. 272 с.
22. Рабинович В.А. *Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов*. Л.: Химия, 1985. С. 144.
23. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. *Ионная сольватация*. М.: Наука, 1987. 176 с.

#### USING «ELSIKAT» SORBENTS FOR ION CHROMATOGRAPHIC RESOLUTION AND DETERMINATION OF ALKALINE AND ALKALINE EARTH ELEMENTS

*E.V. Shljapunova, V.P. Sergeeva, G.M. Sergeev*

Correlations between retention characteristics of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and molar masses, ionic radiuses, hydration enthalpies and entropies of alkaline and alkaline earth elements were studied. Chromatographic parameters were calculated. Possibility of ion-chromatographic determination of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ions using «Elsikat» sorbents and conductometric detection was estimated.