

УДК 543.544.14:543.34

## НЕЛИНЕЙНОСТЬ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ В ДВУХКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АНИОНОВ С АМИНОКИСЛОТНЫМ ЭЛЮЕНТОМ И КОНДУКТOMETРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© 2011 г.

*Е.В. Елипашева, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

Shlena@bk.ru

*Поступила в редакцию 03.12.2010*

Установлены некоторые закономерности изменения градуировочных функций для ионохроматографического определения неорганических анионов с различной степенью гидратации и поляризуемостью при использовании аминокислотного элюента и кондуктометрического детектирования.

*Ключевые слова:* неорганические анионы, определение, ионная хроматография, аминокислотный элюент, кондуктометрическое детектирование, градуировочные функции.

### **Введение в проблему и постановка задачи**

Ионная хроматография (ИХ) является одним из наиболее эффективных методов определения анионов в растворах [1–3]. Её широкое распространение обусловлено возможностью с высокой чувствительностью (до 1 нг/мл без предварительного концентрирования), селективностью (10–20 искомым анализом) и экспрессностью (10–30 мин) определять как органические, так и неорганические ионы.

Классический двухколоночный вариант ИХ предусматривает использование разделяющей (анионитовой) и подавляющей (катионитовой) колонок и кондуктометрического детектора [1]. Выбор элюента, анионита и размера разделяющей колонки зависит от числа и природы определяемых анионов. В двухколоночной ИХ анионов наиболее распространенным является карбонатный элюент.

К важным достоинствам двухколоночной ИХ следует отнести низкие пределы обнаружения ионов ( $10^{-12}$ – $10^{-9}$  г в пробе) и линейность градуировочных зависимостей в широком интервале концентраций. Согласно литературным данным [4], линейная зависимость сигнала кондуктометрического детектора от концентрации электролита наблюдается в интервале  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^5$  мкСм/см.

Границы линейного диапазона определяются как условиями хроматографического эксперимента, так и способом построения градуировочной зависимости (по высоте или площади пика). Экспериментально показано [5], что при использовании в качестве элюента 2 мМ раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  фоновая электропроводность изменяет-

ся нелинейно, поскольку в элюате нарушается карбонатное равновесие за счет выделения ионов водорода с катионообменной колонки. Зависимость сигнала от концентрации анионов удовлетворительно описывается полиномом третьей степени.

Сформулированы [5] следующие практические рекомендации. С целью снижения систематической погрешности и повышения экспрессности можно применять метод «трехточечной градуировки», когда концентрация определяемого аниона находится примерно в середине градуировочной зависимости, диапазон которой не превышает  $\sim 1.5$  порядка. Другой вариант – использовать полиномиальную регрессию для описания зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого аниона.

В работе [6] предложены теоретические уравнения для нелинейных градуировочных зависимостей, если применяют колоночное подавление фонового сигнала и кондуктометрическое детектирование при ионохроматографическом определении сильных электролитов и слабых одноосновных кислот.

При использовании аминокислотных элюентов в двухколоночной ИХ [7] кондуктометрическое детектирование осуществляют на фоне деионированной воды, поскольку образующиеся катионы аминокислот необратимо сорбируются на подавляющей колонке. В таких условиях на величину аналитического сигнала может оказать влияние смещение аминокислотных равновесий за счет ион-парных взаимодействий, если в них участвуют анионы соли определяемого электролита.

Кроме этого, велика роль процессов гидратации анионов и их поляризуемости под действием электростатического поля функциональных групп сорбента. Поэтому несомненный интерес представляет изучение влияния вышеперечисленных факторов на характер градуировочных зависимостей в двухколоночном варианте ИХ анионов с кондуктометрическим детектированием.

Цель настоящей работы – установление закономерностей в изменении градуировочных функций для ионохроматографического определения гидрофобных и гидрофильных анионов с различной поляризуемостью при использовании аминокислотного элюента и кондуктометрического детектирования.

### Экспериментальная часть

Применяли жидкостный ионный хроматограф «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектором. Для разделения ионов  $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $NO_3^-$  (время удерживания, соответственно, 0,3; 3,0; 3,3; 9,2; 10,2 и 16,5 мин) использовали аналитическую колонку (100 × 6 мм) с поверхностно-привитым полиметакрилатным анионитом «ANIEKS-N» (7–10 мкм, обменная емкость 0,03 мг-экв/г; фирма «Vagos»).

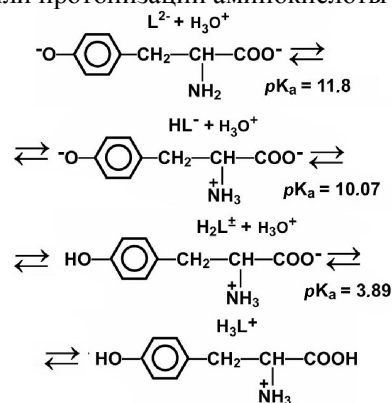
Подавляющая колонка (250 × 6 мм) содержала стиролдивинилбензолный сульфокатионит «КУ-2×8» в  $H^+$ -форме. Элюентом являлся щелочной 1 мМ раствор ( $pH$  10,8) аминокислоты – тирозина; скорость потока 3 мл/мин. Температура колонок и кондуктометрического детектора  $25 \pm 0,5^\circ C$ . Объем анализируемой пробы, вводимой с помощью петли-дозатора, 50 мкл.

Используемые реактивы имели квалификацию «х. ч.» или «ос. ч.»; применяли деионированную

воду с удельной электропроводностью менее 0,1 мСм/м, в которой содержание аналитов меньше пределов их обнаружения. Концентрацию анионов в рабочих стандартных растворах изменяли от 0,05 до 10 ( $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ); 0,1–50 ( $HPO_4^{2-}$ ); 0,5–100 ( $Cl^-$ ); 1–100 ( $NO_3^-$ ); 5–200 мг/л ( $SO_4^{2-}$ ).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Тирозин является 3-(4-оксифенил)-2-аминопропановой кислотой и может существовать в водных растворах в четырех формах. Ниже представлены кислотно-основные равновесия тирозина [8]; на рис. 1 – рассчитанная нами диаграмма его состояния в зависимости от величины  $pH$  ( $\alpha_i$  – мольная доля  $i$ -формы диссоциации или протонизации аминокислоты  $H_2L^\pm$ ).



При  $pH$  10,8:  $\alpha(HL^-) = 78\%$ ;  $\alpha(L^{2-}) = 13\%$ ;  $\alpha(H_2L^\pm) = 9\%$ .

Для принятых условий хроматографирования получены параметры градуировочных зависимостей для определения ионов  $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $NO_3^-$  (таблица).

Таблица  
Параметры градуировочных зависимостей для определения некоторых анионов ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Анион	Диапазон концентраций $C$ , мг/л	Коэффициенты уравнения*	
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$
$F^-$	0,05–0,5	$78 \pm 2$	-
	0,5–10	$32 \pm 1$	$20,0 \pm 0,5$
$ClO_2^-$	0,05–1	$29 \pm 1$	-
	1–10	$8,7 \pm 0,3$	$21,5 \pm 0,7$
$Cl^-$	0,5–25	$7,5 \pm 0,2$	-
	25–100	$3,4 \pm 0,1$	$125 \pm 3$
$SO_4^{2-}$	5–50	$7,1 \pm 0,2$	-
	50–200	$4,2 \pm 0,1$	$170 \pm 4$
$HPO_4^{2-}$	0,1–5	$6,3 \pm 0,2$	-
	5–50	$14,8 \pm 0,4$	$40 \pm 1$
$NO_3^-$	1–50	$5,5 \pm 0,2$	-
	50–100	$15,0 \pm 0,4$	$450 \pm 10$

\*  $S, \text{ мм}^2 = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)$ .

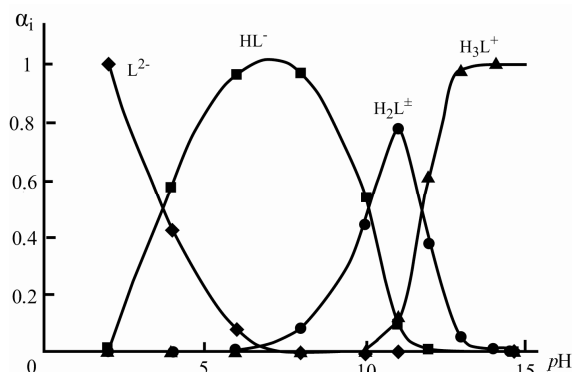


Рис. 1. Диаграмма состояния тирозина в водных растворах

В ряду однозарядных анионов:  $F^- < ClO_2^- < Cl^- < NO_3^-$  увеличивается энтальпия [9] и снижается степень гидратации [10, 11]. В области низких содержаний ионов наблюдается закономерное уменьшение углового коэффициента с увеличением как энтальпии гидратации, так и поляризуемости однозарядных анионов (рис. 2). Симбатный характер приведенных зависимостей можно объяснить образованием ионных пар между катионом аминокислоты, удерживаемым сульфокатионитом в подавляющей колонке, и соответствующим анионом. Менее гидратированный, а, следовательно, более гидрофобный и легко поляризуемый анион образует контактную ионную пару с катионом тирозина, которая не детектируется кондуктометрической ячейкой. Чем выше устойчивость ионной пары и больше её концентрация, тем меньше сигнал детектора и угловой коэффициент градуировочной зависимости.

Область концентраций электролита, соответствующая изменению наклона градуировочных прямых, по-видимому, отвечает уменьшению содержания ионов  $H_3O^+$  в элюате за счет нарушения эквивалентности ионного обмена катиона соли на подавляющей колонке. Последнее происходит вследствие экранирования тирозином положительного заряда функциональных групп катионообменника. Этот диапазон содержаний составляет: для структурообразующих однозарядных ионов  $F^-$  и  $ClO_2^-$  –  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  М; для  $Cl^-$  и  $NO_3^-$  – ионов, разрушающих гидратную оболочку, –  $(4-10) \cdot 10^{-4}$  М.

В обоих случаях с повышением концентрации должно наблюдаться уменьшение электропроводности растворов, однако, для нитратных и гидрофосфатных солей этого не происходит. По-видимому, имеют место специфические реакции  $NO_3^-$  и  $HPO_4^{2-}$ -ионов с тирозином [12], продукты взаимодействия которых увеличивают аналитический сигнал.

Таким образом, при ионохроматографическом определении неорганических анионов с

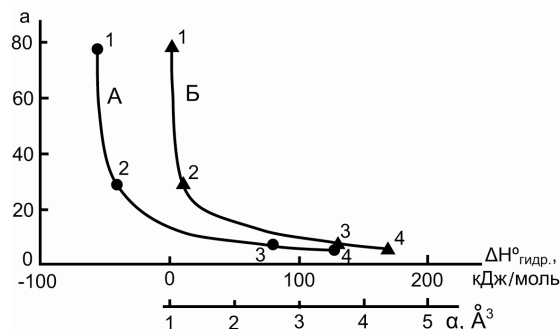


Рис. 2. Влияние энтальпии гидратации\* (зависимость А) и поляризуемости (Б) однозарядных анионов на величину углового коэффициента (а) градуировочных зависимостей  $S = (a \pm \Delta a) \cdot C$ : 1 –  $F^-$ , 2 –  $ClO_2^-$ , 3 –  $Cl^-$ , 4 –  $NO_3^-$

\*Приводится по Крестову Г.А. [9]; относительная шкала, в которой  $\Delta H_{гидр}^0 (H_3O^+) = 0$  кДж/моль.

использованием двухколоночного варианта, аминокислотного элюента и кондуктометрического детектирования границы линейной области градуировочной функции зависят от энтальпии гидратации и поляризуемости ионов. Специфические взаимодействия между аминокислотой и определяемыми анионами приводят к образованию ионных пар и (или) побочных электропроводящих продуктов.

Список литературы

1. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.
2. Пирогов А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 6. С. 31–40.
3. Richardson S.D. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Anal. Chem. 2007. V. 79. № 12. P. 4295–4324.
4. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 245 с.
5. Обрезков О.Н., Трифонова С.В., Шпигун О.А. Ионная хроматография анионов. Особенности кондуктометрического детектирования // Вестн. Моск. у-та. Серия 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 390–393.
6. Brinkmann T., Specht C.H., Frimmel F.H. Non-linear calibration functions in ion chromatography with suppressed conductivity detection using hydroxide eluents // J. Chromatogr. A. 2002. V. 957. N 2. P. 99–109.
7. Волощик И.Н. Аминокислоты как элюенты в ионной хроматографии: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 21 с.
8. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. V. 1. Amino Acids. New York–London: Plenum Press, 1974. 469 p.
9. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
10. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.

11. Крестов Г.А. Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1985. 176 с.

12. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1967. С. 175.

**CALIBRATION CURVE NONLINEARITY IN TWO-COLUMN ION CHROMATOGRAPHY  
OF ANIONS WITH AMINO ACID ELUENT AND CONDUCTOMETRIC DETECTION**

*E.V. Elipasheva, P.N. Kulikov, G.M. Sergeev*

Some regularities of calibration curve modification have been found in two-column ion chromatography with amino acid eluent and conductometric detection for the determination of inorganic anions with different degree of aquation and polarization.

*Keywords:* inorganic anions, determination, ion chromatography, amino acid eluent, conductometric detection, calibration curves.