

УДК 543.544.14

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ АНИОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ВЫСОКОГИДРОФИЛЬНОГО СОРБЕНТА И КАРБОНАТНОГО ЭЛЮЕНТА

© 2013 г. *П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева, Е.В. Елипашева,
Е.В. Наянова*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

GenMich@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.10.2012

Изучена взаимосвязь характеристик удерживания анионов F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, ClO_2^- , Cl^- , NO_2^- , HS^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в ионной хроматографии с карбонатным элюентом и высокогидрофильным анионитом низкой обменной емкости. Последовательность элюирования ионов контролировали кондуктометрически и с помощью диодно-матричного детектора в УФ-области спектра (194 нм). Установлены корреляционные зависимости фактора удерживания от молярной массы, энтальпии и энтропии гидратации анионов. Показана существенная роль специфических эффектов гидратации ионов, влияющих на их сорбционную активность.

Ключевые слова: ионная хроматография, высокогидрофильный сорбент, карбонатный элюент, сорбция анионов.

Ионная хроматография является одним из наиболее эффективных методов определения анионов в растворах [1–5].

Большой интерес представляют высокогидрофильные аниониты, основой которых является гель поливинилового спирта с привитыми группами четвертичного аммониевого основания [6, 7]. Такие сорбенты применяются для разделения как слабо-, так и сильноудерживаемых ионов в изократическом режиме элюирования, что позволяет доступными средствами существенно увеличить число определяемых компонентов. Однако какие-либо закономерности, определяющие сорбционную активность ионов, а также информация о научном прогнозировании характеристик удерживания анионов для данного типа перспективных анионитов в литературе не приводятся. Такие сведения необходимы для оптимизации условий хроматографирования (состав элюирующего раствора, скорость его подачи, длина аналитической колонки, температура) для решения конкретных прикладных задач.

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязей в ионной хроматографии характеристик удерживания высокогидрофильным анионитом F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, ClO_2^- , Cl^- , NO_2^- , HS^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} -ионов с молярной массой, энтальпией и энтропией гидратации вышеуказанных анионов.

Экспериментальная часть

Анионообменник аналитической колонки SI-90 4E представляет собой гель поливинилового

спирта с химически связанными группами четвертичного аммониевого основания.

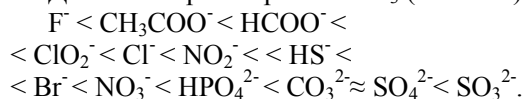
Используемые реактивы имели квалификацию «х. ч.» или «ос. ч.»; применяли деионированную воду с удельной электропроводностью менее $50 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$, в которой содержание аналитов меньше пределов обнаружения ($C_{\text{мин}}$; Зс-критерий [8]). Концентрацию анионов в рабочих стандартных растворах изменяли от 10^{-3} до 10 (для F^- , Cl^- , NO_2^-); $1\cdot 10^{-2}$ – 20 (NO_3^- , Br^- , ClO_2^- , SO_4^{2-}); $1\cdot 10^{-1}$ – 20 мг/л (SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , HPO_4^{2-} , $HCOO^-$, CH_3COO^-). Объем пробы 20 мкл (петлядозатор). В указанных интервалах концентраций аналитов время их удерживания практически не изменялось.

Применяли карбонатные элюенты следующего состава: 12 мМ NaHCO_3 (pH 7.6; оптимальный элюент по отношению к большинству анионов); $1.8 \text{ мМ Na}_2\text{CO}_3/1.7 \text{ мМ NaHCO}_3$ (pH 8.8) и $1 \text{ мМ Na}_2\text{CO}_3/4 \text{ мМ NaHCO}_3$ (pH 8.9). Скорость подачи потока подвижной фазы 1 мл/мин. Температуру термостата варьировали от 25 до 40°C .

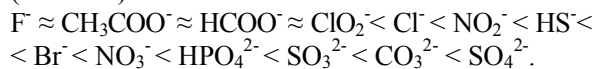
Результаты эксперимента и их обсуждение

Следует ожидать, что для исследованного анионообменника времена удерживания гидрофильных и гидрофобных анионов будут отличаться. Приведенные сорбционные ряды (сорбируемость «индивидуальных» ионов) отражают закономерное изменение степени гидратации сорбатов:

Для 12 мМ раствора NaHCO_3 (25–30°C):



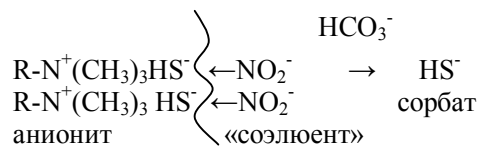
Для растворов, содержащих 1.8 мМ Na_2CO_3 / 1.7 мМ NaHCO_3 или 1 мМ Na_2CO_3 / 4 мМ NaHCO_3 (25–40°C):



Порядок элюирования ионов контролировался одновременно кондуктометрически и с помощью диодно-матричного детектора при 194 нм (для ионов CH_3COO^- , HCOO^- , ClO_2^- , Cl^- , NO_2^- , HS^- , Br^- , NO_3^- и SO_3^{2-}).

Первый из вышеприведенных элюентов является оптимальным, поскольку различие во временах удерживания большинства разделяемых ионов составляет не менее 0.4 мин. (25–30°C); при 40°C значения Δt_R первых 4-х членов сорбционного ряда уменьшаются на ~30%, что является важным обстоятельством, так как в жидкостной хроматографии число теоретических тарелок, как правило, невелико [3]. В принятых нами условиях эксперимента оно не превышало 5000. Выделены рядом расположенные хроматографические зоны, если $\Delta t'_R < 0.2$ мин. Для элюентов с большим содержанием HCO_3^- или CO_3^{2-} -ионов с увеличением температуры в указанном температурном интервале времена удерживания возрастают: для структурообразующих ионов (F^- , SO_4^{2-}) на 80–100%, для остальных – на 30–50%. Наблюдаемый эффект объясняется десольватацией анионов и увеличением эффективного заряда, приходящегося на единицу площади поверхности заряженной частицы. Поэтому время удерживания анионов с увеличением температуры возрастает.

Установлено обращение селективности сорбции HS^- и NO_2^- при элюировании ионов, находящихся в смеси: анионы NO_2^- и HS^- «меняются» местами в сорбционном ряду по сравнению с последовательностью выхода «индивидуальных» ионов. При этом время удерживания F^- , CH_3COO^- и HCOO^- возрастает на 15–18%, что, по-видимому, объясняется явлением пересольватации указанных сорбатов и изменением степени гидратации поверхности анионита структуроразрушающими гидратную оболочку ионами, сорбция которых предпочтительна (ClO_2^- , Cl^- и др., находящимися в смеси) [9]. NO_2^- -ионы, характеризующиеся меньшей гидрофобностью по сравнению с гидросульфид-ионом, выполняют функцию «созлюента», вытесняя HS^- на периферию колонки, и тем самым уменьшают время его удерживания:



Ионы SO_3^{2-} (CO_3^{2-}) и SO_4^{2-} элюируются последними с существенной «временной задержкой» (на 2–6 мин). Вероятно это происходит за счет увеличения числа реализуемых актов «сорбции–десорбции» на «модифицированной» поверхности анионита ранее вышедшими ионами, изменившими гидратную структуру сорбента. В смеси анионов легкополяризуемые SO_4^{2-} -ионы вытесняют ионы SO_3^{2-} из фазы анионита, поэтому они меняются местами в сорбционном ряду.

Элюенты, содержащие смесь карбоната и гидрокарбоната натрия, характеризуются большей вытеснительной способностью по отношению к слабоудерживаемым ионам. Однако такие элюенты позволяют проводить отдельное определение CO_3^{2-} и SO_4^{2-} -ионов. В этом случае за счет увеличения содержания CO_3^{2-} -ионов, находящихся в фазе ионита, обращение селективности SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -ионов не наблюдается.

Таким образом, свойства гидрофобности и поляризуемости анионов являются важными характеристиками для научного прогнозирования хроматографического «поведения» разделяемых аналитов.

На рис. 1 представлены зависимости фактора удерживания (k) от молярной массы (M , г·моль⁻¹) двухзарядных анионов (прямая А); однозарядных ионов, а также HPO_4^{2-} (заряд аниона расщеплен) – прямая В и легкополяризуемых ионов – прямая С. К найденным линейным корреляциям ($r = 0.97–0.99$) не относится фигуративная точка 13 (анион муравьиной кислоты), по-видимому, за счет специфической структуры [10]. Следует отметить, что молярная масса сорбата (в случае электростатического меха-

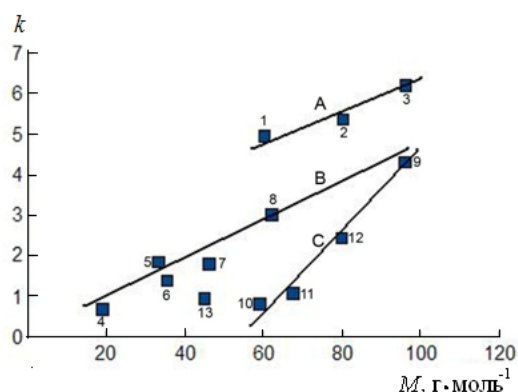


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания k от молярной массы M анионов.
А: 1 – CO_3^{2-} , 2 – SO_3^{2-} , 3 – SO_4^{2-} ;
В: 4 – F^- , 5 – HS^- , 6 – Cl^- , 7 – NO_2^- , 8 – NO_3^- , 9 – HPO_4^{2-} ;
С: 10 – CH_3COO^- , 11 – ClO_2^- , 12 – Br^-

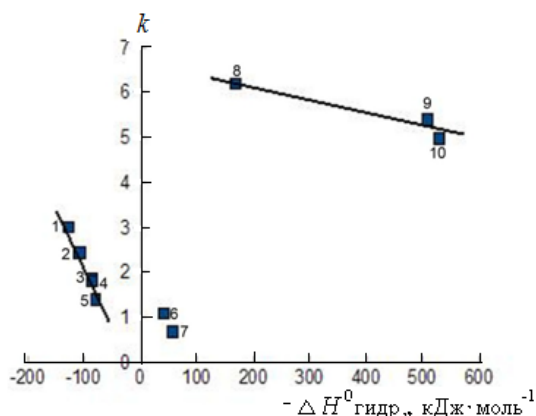


Рис. 2. Влияние энтальпии гидратации $\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}}$ анионов на величину фактора удерживания k . А (однозарядные структуроразрушающие ионы): 1 – NO_3^- , 2 – Br^- , 3 – HS^- , 4 – NO_2^- , 5 – Cl^- ; однозарядные структурообразующие ионы: 6 – ClO_2^- , 7 – F^- ; В (двухзарядные структурообразующие ионы): 8 – SO_4^{2-} , 9 – SO_3^{2-} , 10 – CO_3^{2-}

низма сорбции) является опосредованным фактором, изменяющим параметры удерживания. Это прослеживается в цепочке взаимосвязей: увеличение ионного радиуса сопровождается, как правило, возрастанием молярной массы сорбата, имеющего большую площадь поверхности и, следовательно, взаимодействующего с большим числом ионогенных групп ионита, что приводит к увеличению фактора удерживания.

В то же время устойчивость ионных пар «ионогенная группа ионита – анион» зависит от степени гидратации сорбата. В ряду: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ увеличивается энтальпия гидратации анионов $\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}}$ [11]. Фторид-, хлорит-, сульфит-, сульфат-, карбонат-ионы характеризуются «положительной» гидратацией, так как они упрочняют структуру воды за пределами первого гидратного слоя. К структуроразрушающим ионам относятся хлорид-, бромид-, нитрат-, нитрит- и гидросульфид, для которых имеет место «отрицательная» гидратация [12, 13].

На рис. 2 показано влияние энтальпии гидратации однозарядных структуроразрушающих (прямая А) и структурообразующих (F^- , ClO_2^-) ионов, а также двухзарядных анионов (прямая В) на величину фактора удерживания. Каких-либо отклонений от «поведения» ионов, «предсказанного» энтальпийным фактором, не наблюдается.

Энтропийные характеристики гидратации $\Delta S^{\circ}_{\text{гидр.}}$ характеризуют структурные изменения воды при взаимодействии ее молекул с ионами электролита [13]. Как следует из рис. 3, различный характер зависимости величины k от значений $\Delta S^{\circ}_{\text{гидр.}}$ имеет место для двухзарядных (прямая А) и однозарядных (прямая В) анионов. Известно [13] плоскостное строение NO_3^- -иона;

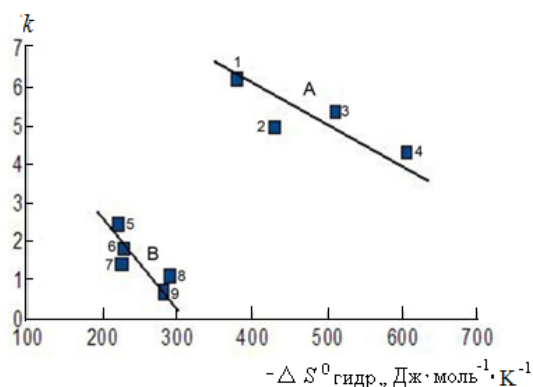


Рис. 3. Влияние энтропии гидратации $\Delta S^{\circ}_{\text{гидр.}}$ двухзарядных (А) и однозарядных (В) анионов на величину фактора удерживания k . А: 1 – SO_4^{2-} , 2 – SO_3^{2-} , 3 – CO_3^{2-} , 4 – HPO_4^{2-} ; В: 5 – Br^- , 6 – NO_2^- , 7 – Cl^- , 8 – ClO_2^- , 9 – F^-

по этой причине фигуративная точка, отвечающая этому иону, не включена в корреляцию «В». Другие ионы не представлены, поскольку для них значения $\Delta S^{\circ}_{\text{гидр.}}$ в литературе отсутствуют.

Установленные закономерности сорбции и элюирования вышеуказанных ионов позволяют детализировать некоторые особенности механизма анионного обмена. Представляется возможным прогнозируемое использование изученных хроматографических систем для решения конкретных прикладных задач ионной хроматографии анионов с карбонатными элюентами.

Выводы

1. Изучены сорбционные характеристики высокогидрофильного анионита низкой обменной емкости на основе геля поливинилового спирта с привитыми группами четвертичного аммониевого основания по отношению к ионам F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , ClO_2^- , Cl^- , NO_2^- , HS^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} .
2. Установлены корреляционные зависимости фактора удерживания от молярной массы, энтальпии и энтропии гидратации ионов.
3. Показана существенная роль специфических эффектов гидратации, влияющих на сорбционную активность анионов.

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. Долгонос А.Н., Сенявин М.М., Волошик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.

3. Eith C., Kolb M., Seubert A. Практическая ионная хроматография. Вводный курс/ Editor К.Н. Viehweger. Ред. рус. пер. Л.А. Духова. Switzerland – Москва, 2005. 178 с.
4. Jackson P.E. Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography // TRAC: Trends Anal. Chem. 2001, V. 20. № 6–7. P. 320–329.
5. Michalski R. Ion chromatography as reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2006. V. 36. № 2. P. 107–127.
6. De Borba B.M., Urbansky E.T. Performance of poly(vinylalcohol) gel columns on the ion chromatographic determination of perchlorate in fertilizers // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. № 1. P. 149–155.
7. Urbansky E.T., Collette T.W. Comparison and evaluation of laboratory performance on a method for the determination of perchlorate in fertilizers // J. Environ. Monit. 2001. V. 3. № 5. P. 454–462.
8. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
9. Сергеев Г.М., Сергеева В.П., Елипашева Е.В., Максимова Т.В., Куликов П.Н. Селективность анионного обмена: исследование сорбентов с различными матрицами для разделения оксоанионов хлора и хлоруксусных кислот // Журн. прикладн. химии. 2012. Т. 85. Вып. 3. С. 375–382.
10. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия, 1991. 234 с.
11. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
12. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. С. 144.
13. Крестов Г.А. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 176 с.

ANION SORPTION PATTERNS IN ION CHROMATOGRAPHY WITH HIGH HYDROPHILIC SORBENTS AND A CARBONATE ELUENT

P.N. Kulikov, G.M. Sergeev, V.P. Sergeeva, E.V. Elipasheva, E.V. Nayanova

The interrelation of the retention characteristics have been studied of anions F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, ClO_2^- , Cl^- , NO_2^- , HS^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} in ion chromatography with a carbonate eluent and a high hydrophilic anionite with a low exchange capacity. The ion elution sequence has been controlled conductometrically and with a diode array detector in the UV range (194 nm). Correlation dependencies between the retention factor and molar mass, enthalpy, and anion hydration entropy have been found. Ion-specific hydration effects have been shown to affect essentially the ion sorption activity.

Keywords: ion chromatography, high hydrophilic sorbent, carbonate eluent, anion sorption.