



Современные аспекты хроматографии

Лекция на тему: **Ионная хроматография**

**Минажева Гүлшарат Салауатовна – доктор педагогических наук,
кандидат химических наук, профессор кафедры АКХиТРЭ**

Ионная хроматография

Жидкостная хроматография подразделяется на:

- **ситовую хроматографию** - разделение компонентов осуществляется за счет разницы в растворимости молекул при их прохождении (фильтрации) через слой сорбента;
- **адсорбционную хроматографию** – за счет разницы в адсорбируемости молекул, проходящих через слой частиц сорбента, покрытых неподвижной фазой в виде тонкого слоя или поверхностно привитых радикальных групп;
- **ионообменную и ионную хроматографии** – за счет разницы в способности к обмену ионами с ионообменниками.

Ионная хроматография (ИХ) - основана на взаимодействия аналита с заряженными ионами в подвижной и стационарной фазах.

ИХ для разделения анализируемых соединений использует ионообменные материалы.

ИХ широко применяется в различных областях, включая анализ воды, пищевую промышленность, фармацевтику, биохимию и окружающую среду.

ИХ имеет свои особенности, может дополнять другие методы хроматографии.

Иногда ИХ и ВЭЖХ могут использоваться вместе для выполнения комплексного анализа, особенно при анализе сложных смесей, где требуется как разделение ионов, так и органических соединений.

ИХ включает различные методы, в зависимости от **принципа разделения и типа ионообменного материала**, используемого в процессе.

Основные виды ИХ:

Катионная ионообменная хроматография (КИХ): в этом методе ионообменный материал обладает отрицательными зарядами и взаимодействует с катионами в пробе. Следовательно, анализируются катионы.

Анионная ионообменная хроматография (АИХ): в этом методе ионообменный материал обладает положительными зарядами и взаимодействует с анионами в пробе. Следовательно, анализируются анионы.

Обращенно-фазовая ионообменная хроматография (ОИХ): этот метод комбинирует ионообменную хроматографию с обращенно-фазовой, что позволяет разделять как катионы, так и анионы.

Хроматография на сорбентах с обращенно-фазовым эффектом: этот метод использует специальные сорбенты с обращенно-фазовым эффектом для разделения ионов и молекул.

Ионоселективная хроматография: этот метод использует ионоселективные сорбенты для специфического разделения ионов определенных видов.

Различные виды ИХ позволяют анализировать различные типы ионов и молекул, что делает методы ИХ важным инструментом для аналитической химии и других областей.

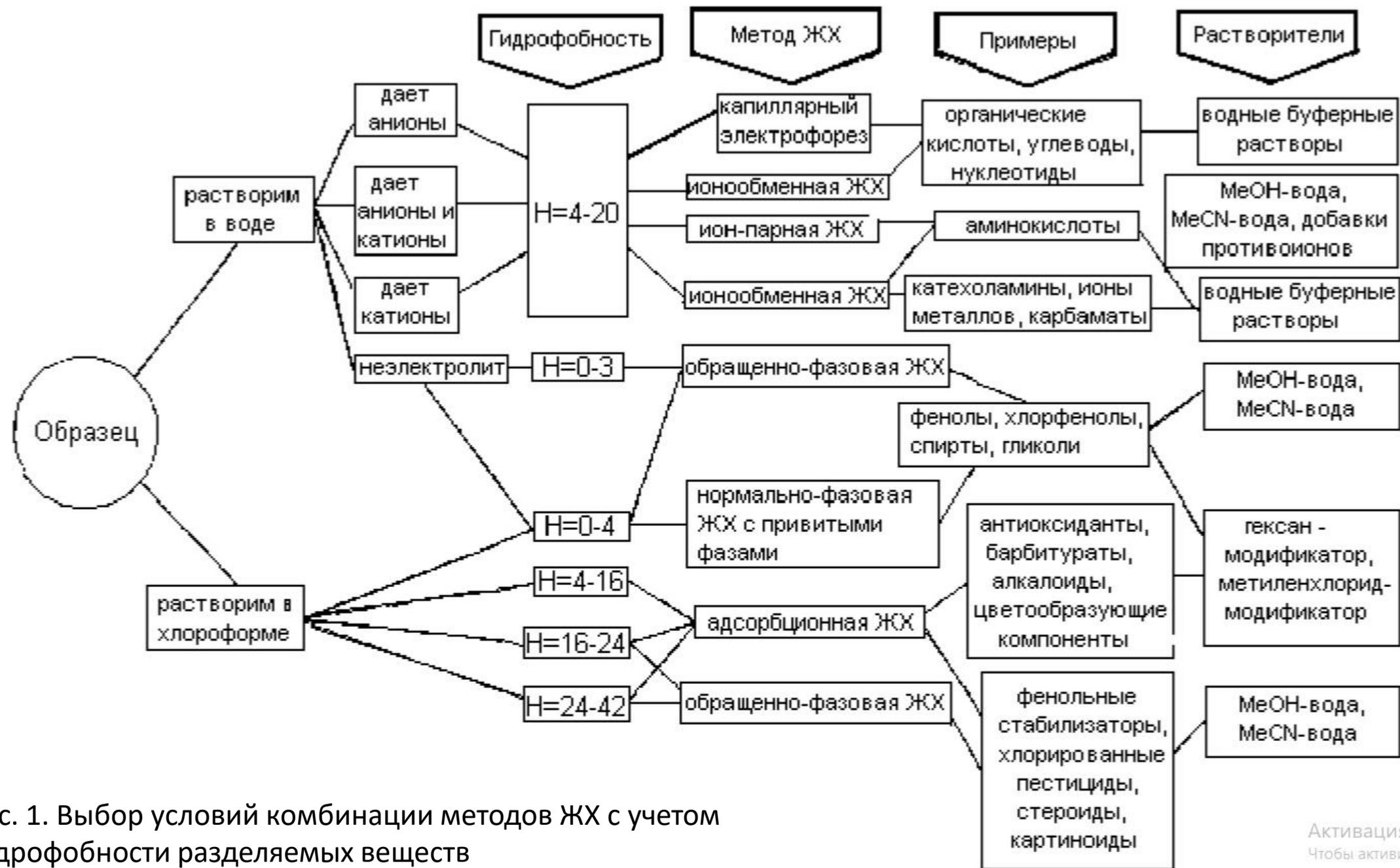


Рис. 1. Выбор условий комбинации методов ЖХ с учетом гидрофобности разделяемых веществ

Ионная хроматография

Ионная хроматография (ИХ) – это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов с использованием ионитов низкой обменной емкости.

В целом, обменная емкость определяет количество ионов, которые могут быть удержаны сорбентом в процессе ионообмена.

«Низкая обменная емкость» означает, что сорбент способен удерживать ограниченное количество ионов. Это может быть полезно в определенных случаях, *например*, если требуется селективное разделение ионов или если анализируемый образец содержит только небольшое количество ионов, которые нужно разделить.

«Низкая обменная емкость» также может быть предпочтительной при работе с высокой концентрацией ионов в образце, чтобы избежать перенасыщения сорбента и снижения разделительной способности колонки.

В целом, "низкая обменная емкость" подчеркивает то, что колонка или сорбент обладает ограниченной способностью удерживать ионы, что может быть полезным в определенных условиях эксперимента или анализа.

В зависимости от характеристик анализируемых ионов (*например, их заряда и размера*), выбирается соответствующий сорбент. Сорбенты могут быть катионными (*привлекающими катионы*) или анионными (*привлекающими анионы*).

Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено рядом ее достоинств:

- Возможность определять очень большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы;
- Высокая чувствительность определения (до 1 нг/мл без предварительного концентрирования);
- Высокая селективность и экспрессность (в течение 10-15 минут можно определить 10 ионов, а при элюировании градиента – более 20 ионов за 25 минут);
- Малый объем анализируемой пробы (требуется не более 2 мл образца);
- Широкий диапазон определяемых концентраций (от 1 нг/мл до 1000 мг/л без разбавления);
- Возможность использования различных детекторов и их комбинаций, что позволяет обеспечить селективность и малое время определения;
- Возможность полной автоматизации определения;
- Полное отсутствие (во многих случаях) предварительной пробоподготовки.

Недостатки ИХ:

- сложность синтеза ионообменников, что значительно затрудняет развитие метода;
- эффективность разделения ниже по сравнению с ВЭЖХ;
- необходимость высокой коррозионной стойкости хроматографической системы, особенно при определении катионов.

Итак, метод основан на эквивалентном обмене ионов раствора на ионы неподвижной твердой фазы (сорбента). *Ионы из образца взаимодействуют с функциональными группами сорбента, что приводит к их задержке или удерживанию в колонке.*

Ионообменными свойствами обладают многие природные и синтетические соединения. Наиболее широко используются синтетические органические иониты. Большинство таких ионообменников состоят из матрицы дивинилбензола и сополимера стирола.

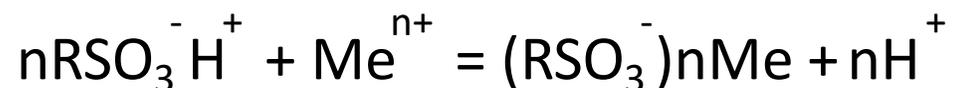
Этот сополимер легко образуется и обладает высокой физико-химической стойкостью в различных условиях. Полимер может быть использован в качестве ионообменника только после введения в матрицу ионогенных групп. Ионогенная группа состоит из двух ионов. Один из них прочно связывается за счет ковалентных связей и называется функциональной группой (фиксированный ион). Противоположно заряженные ионы связываются с фиксированным ионом за счет электростатического взаимодействия. Их называют противоионами. Эти ионы могут быть заменены эквивалентным количеством ионов с одноименным зарядом в растворе.

В зависимости от силы двойной кислоты (или основания) фиксированного иона ионообменники подразделяются на сильнокислые, среднокислые и слабокислые (или основания).

Таблица 1. Классификация ионообменников

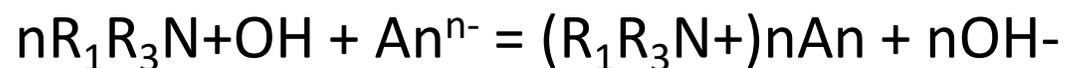
Ионообменник	Типы	Ионогенные группы
Катионообменник	<ul style="list-style-type: none"> -сильнокислотный -среднекислотный -слабокислотный 	<ul style="list-style-type: none"> $-\text{SO}_3^-$ $-\text{PO}_3^-$, $-\text{AsO}_3^-$ $-\text{COO}^-$
Анионообменник	<ul style="list-style-type: none"> -сильнокислотный -среднекислотный -слабокислотный 	<ul style="list-style-type: none"> $-\text{R}_3\text{N}^+$ $-\text{R}_3\text{N}^+ / \text{R}_2\text{HN}^+$ $-\text{RH}_2\text{N}^+$

Разделение катионов происходит на катионообменниках, которые содержат фиксированные группы SO_3^- , PO_3^- , $-\text{COO}^-$ и катионы в качестве противоиона. Равновесие ионного обмена описывается схемой:



Подвижной фазой при разделении катионов чаще всего являются растворы $((1-5) \cdot 10^{-3} \text{M})$ соляной, азотной кислот или их солей. Разделяемые катионы элюируются с колонки в результате их замещения в фазе ионообменника катионами, содержащимися в подвижной фазе.

Разделение анионов производится на анионообменниках, содержащих фиксированные группы $-\text{NR}_3$, $-\text{NHR}_2$, $-\text{NH}_2\text{R}$ и анионы как противоионы.



При проведении любого хроматографического разделения выбор неподвижной фазы имеет большое значение.

Синтез сорбентов для ИХ затруднен, поскольку к ним предъявляется довольно много требований:

- **сорбент должен иметь низкую ионообменную емкость (0.001-0.1 мэкв/г).** Это связано с использованием кондуктометрического детектирования, при котором необходимы элюенты (*растворы кислот, солей, оснований*) с концентрацией менее 0,01 М. Для эффективного разделения с помощью таких элюентов требуются низкоемкостные ионообменные сорбенты;
- **диаметр сорбента не должен превышать 50 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 pH. Этим требованиям удовлетворяют поверхностно-пористые (пелликулярные) ионообменники, которые состоят из твердого инертного ядра, покрытого тонким слоем ионита. На таких сорбентах быстро устанавливается равновесие, поскольку диффузия в тонкую ионообменную пленку занимает мало времени.

В результате ускоряется хроматографический процесс и достигается высокая эффективность.

Наименование	Диаметр частиц, мкм	Функциональная группа	Ионообменная емкость *, ммольэкв/г	Степень сшивки, %
АльтексОА-1000	12	$-(SO_3)^-$	—	—
Альтекс Анион НС	12	$-(NH_3)^+$	3	—
Аминекс А-27	12–15	$-(NH_3)^+$	3,2	8
Аминекс А-28	7–11	$-(NH_3)^+$	3,2	8
Аминекс А-27	6–9	$-(NH_3)^+$	3,2	8
АН-Х	11	—	4	2, 4, 8, 12
Аминекс А-5	11–15	$[N(CH_3)_3]^+Cl$	5	8
Аминекс А-7	7–11	$-(SO_3)^-$	5	8
Аминекс А- 8	5–8	$-(SO_3)^-$	5	8
Аминекс А- 9	11–12	$-(SO_3)^-$	5	8
Бекман АА –15	11	$-(SO_3)^-$	5	8
Бекман АА – 20	11	$-(SO_3)^-$	5	8
Гамильтон НА	7–10	$-(SO_3)^-$	5	4, 6, 8, 10
Гамильтон НС	7–10	$-(NR_3)^+Cl$	5,2	2– 35
Даррум ДС А	14	$-(SO_3)^-$	5	8
Даррум ДС 6А	11	$-(SO_3)^-$	5	8
Ионекс SB	5–20	$-(SO_3)^-$	3	7
Ионекс SA	10	$-(NR_3)^+Cl$	3	8
Ионопак	10	$-(SO_3)^-$	3–5	—
Сферон ДЕАЕ	10,16,20	$-(SO_3)^-$	1,5	—
Сферон микро С300	«	$-N(C_2H_5)_2^+$	2,0	—
Сферон В300	«	$-COOH$	1,5	—
Хромэкс	11–12	$[N(CH_3)_3]^+Cl$	4	2, 4, 8, 12
Хромэкс катион	11	$-(SO_3)^-$	4	8, 12

Основные характеристики сорбентов для ИХ

Таблица 2. Полимерные ионообменные сорбенты, применяемые в ионной хроматографии

В ионной хроматографии часто используются кондуктометрические детекторы, которые измеряют низкочастотную проводимость элюата. Они просты по конструкции, имеют низкий рабочий объем (до 0,5 мкл) и широкий линейный диапазон ГГ, который может достигать 10⁶.

Детектор состоит из проточной ячейки, индикатора и системы регистрации кондуктометрического сигнала, в которую подается анализируемый раствор.

Индикатор градуируется в пределах единиц Ом-1 или мкОм-1. Кондуктометрическая ячейка представляет собой малогабаритную камеру, состоящую из двух взаимозаменяемых электродов, изготовленных из платины, золота, нержавеющей стали или другого инертного проводящего материала.

Сопротивление ячейки обычно измеряется мостом Уитстона. Электропроводность большинства растворов возрастает примерно на 2% при повышении температуры на 100С, поэтому в кондуктометрических детекторах предусмотрена температурная компенсация.

Поскольку в ионной хроматографии в качестве элюентов используются растворы сильных электролитов, для снижения их фоновой электропроводности после разделительной колонки устанавливают вторую колонку – тормозную (компенсационную) колонку, в которой элюент превращается в воду или раствор с очень низкой электропроводностью, а делящиеся ионы превращаются в сильные электролиты. Такой вариант называется двухколоночной ионной хроматографией.

Важным достоинством двухколоночной ионной хроматографии являются низкие пределы обнаружения ионов и линейность градуировочного графика в широком интервале их концентраций. Это дает возможность использовать метод стандартов в количественном анализе без обязательного построения градуировочного графика.

При использовании элюентов с низкой электрической проводимостью кондуктометрический детектор присоединяют непосредственно к разделяющей колонке. Такой вариант ионной хроматографии назван одноколоночным.

Для поддержания высокой чувствительности обнаружения, достигаемой в результате применения тормозной системы в двухколоночном варианте, используют элюенты с низкой электропроводностью в одноколоночном варианте, но в этом случае используют элюенты с высокой степенью сходства с анионообменником, что позволяет добиться быстрого и селективного распределения обнаруживаемых анионов.

В качестве элюентов в данном варианте используются ароматические кислоты или их соли, значение рН элюентов варьируется от 3 до 8. При этом могут использоваться не только кондуктометрические, но и спектрофотометрические, люминесцентные, полярографические детекторы (табл.) Это еще одно преимущество одноколонного варианта.

Но в одноколонном варианте пределы обнаружения ионов, как правило, выше, чем в двухколонном варианте, а линейность градуировочного графика сохраняется в узком интервале их концентрации.

Ионная хроматография является очень эффективным методом определения ионов, на рисунках 25 и 26 показаны примеры разделения сложных смесей катионов и анионов. Ионная хроматография с кондуктометрическим детектором - лучший способ определения неорганических анионов. Разделение чаще всего проводят в поверхностно-модифицированных ионообменниках малой емкости (менее 0,1 мМ/г). Нижний предел определяемых концентраций 1-10 нг / л.

Таблица. Детекторы, используемые при анализе объектов окружающей среды в ВЭЖХ и ИХ

Тип детектора	Измеряемый параметр	Минимальное определяемое количество, г	Избирательность
Спектрофотометрические	оптическая плотность	10^{-10}	Высокое
Флуориметрические	интенсивность флуоресценции	10^{-11}	Очень высокое
Кондуктометрические	электропроводность	10^{-9}	Низкое
Амперометрические	Величина тока	$10^{-11} - 10^{-9}$	Очень высокое
Масс-спектрометрические	Величина ионного тока	$10^{-12} - 10^{-10}$	Очень высокое

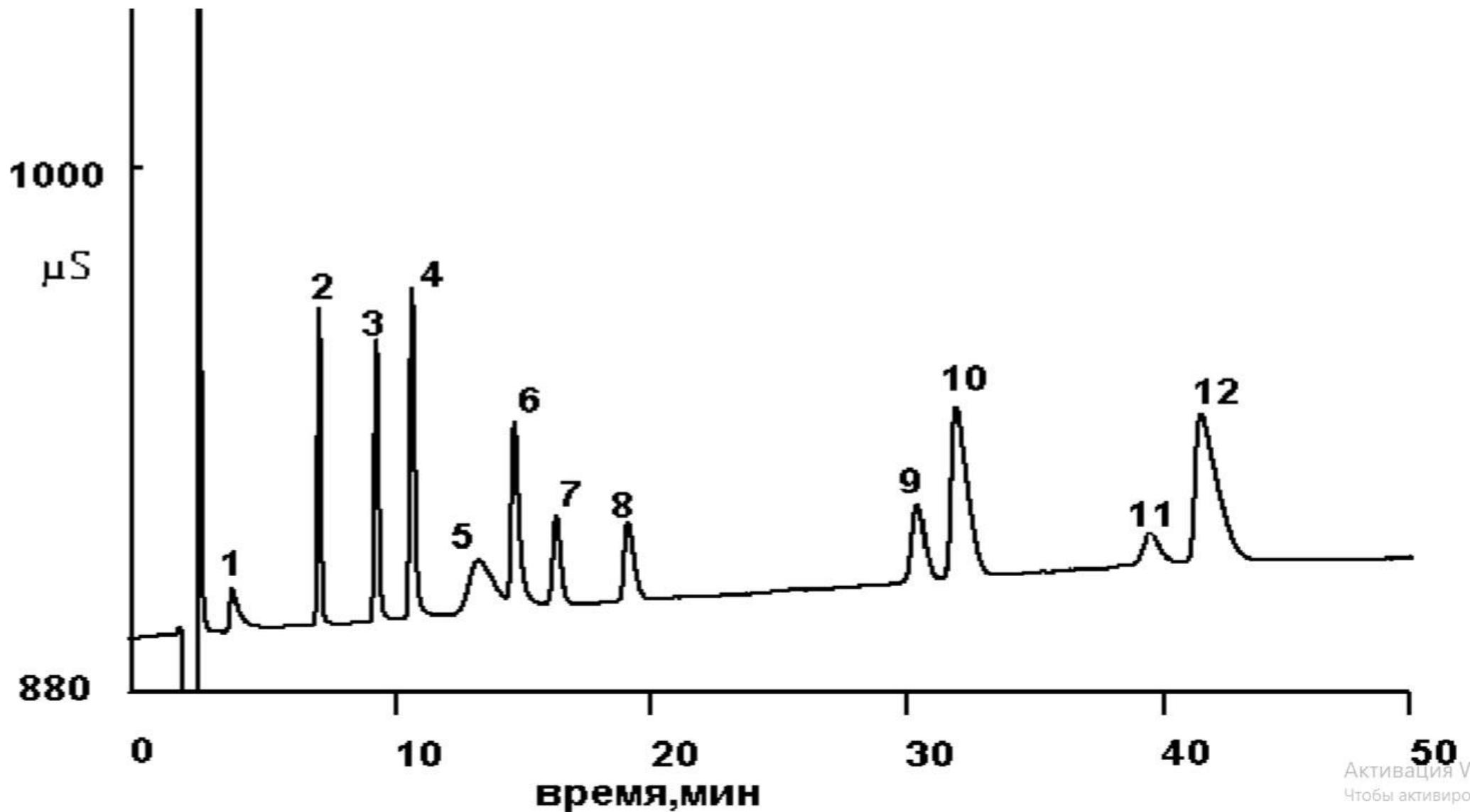


Рис. 2. Разделение смеси катионов на ионообменнике IonPac SCG 1: 1 – медь; 2 – литий; 3 – натрий; 4 – аммоний; 5 – никель; 6 – калий; 7 – цинк; 8 – кобальт; 9 – марганец; 10 – магний; 11 – кальций; 12 – кадмий. Подвижная фаза: смесь 4мМ винной и 2мМ щавелевой кислот

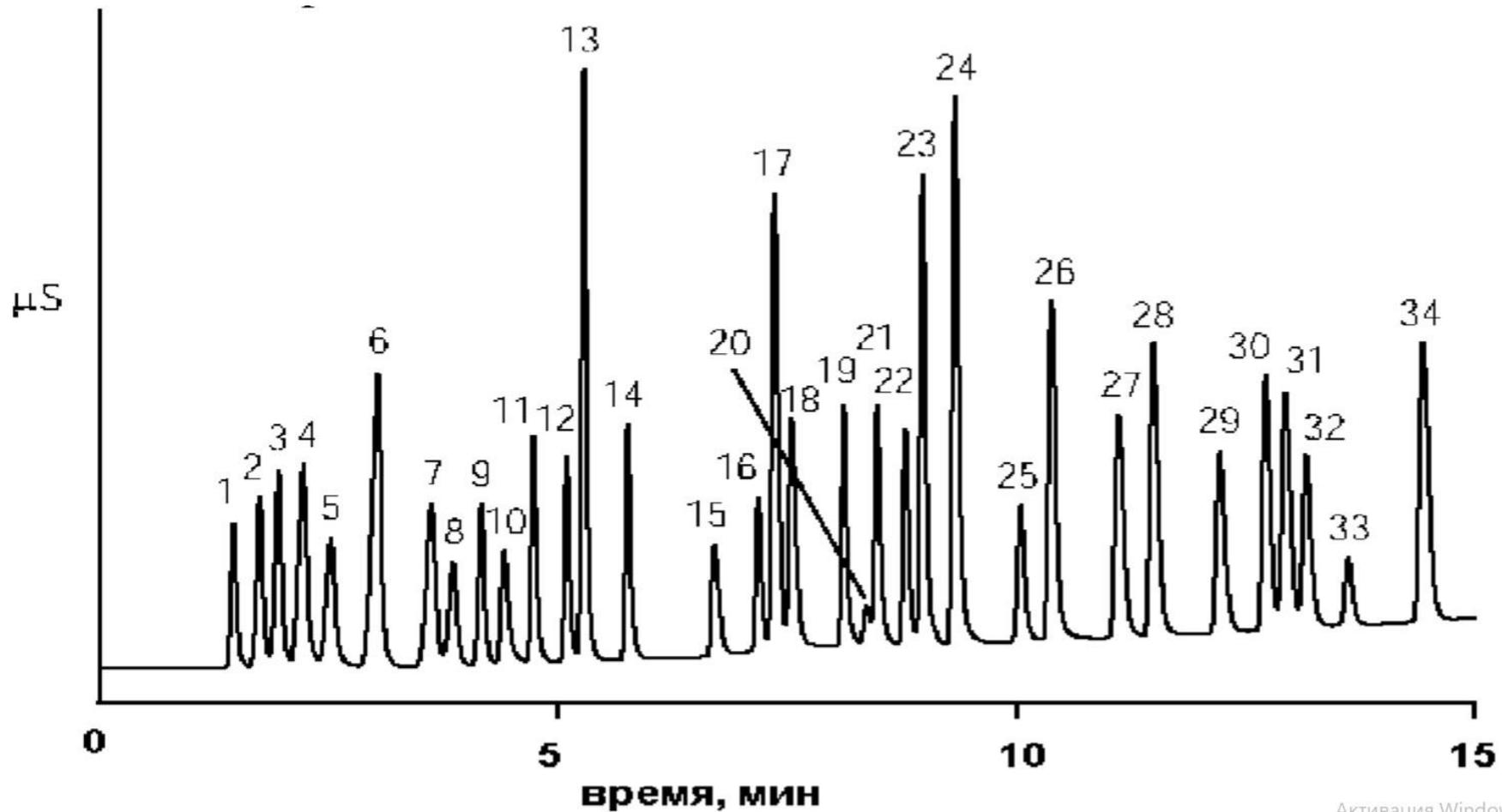


Рис.3. Разделение анионов на ионообменнике IonPac AG11: 1 – изопрропилэтилфосфонат, 2 – Quinate; 3 – фторид; 4 – ацетат, 5 – пропионат; 6 формиат; 7 – метилсульфонат; 8 – Pyruvate; 9 – хлорат; 10 – валериановая кислота; 11 – монохлорацетат; 12 – бромат; 13 – хлорид; 14 – нитрит; 15 – трифторацетат; 16 – бромид; 17 – нитрат; 18 – перхлорат; 19 – селенит; 20 – карбонат; 21 – малонат; 22 – малеат; 23 – сульфат; 24 – оксалат; 25 – кетомалонат; 26 – SnO4²⁻; 27 – фталат; 28 – фосфат; 29 – хромат; 30 – цитрат; 31 – трикарбалилат; 32 – изоцитрат; 33 – цис-ацинитат; 34 – трансацинитат; Подвижная фаза (50–100) мМ NaOH, градиентный режим

Ионная хроматография часто используется при определении веществ, перечисленных ниже:

- анионы неорганических кислот (HCl , HNO_3 , H_2S , H_3BO_3 и др.);
- моно-и дикарбоновых кислот;
- щелочные и щелочноземельные металлов;
- анионных комплексов переходных металлов;
- оксоанионов;
- алифатических аминов;
- оксидов азота, серы и фосфора.

Использование для решения экологических проблем.

Одним из важных направлений использования ионной хроматографии является анализ воды. Известно, насколько важно определить компоненты воды различных типов.

Среди этих компонентов значительное место занимают неорганические анионы, ионы металлов, ионогенные органические вещества.

Ионная хроматография быстро заняла место в ряду аналитических методов, подходящих для определения указанных компонентов. Примеры определения ионов в воде представлены в таблицах и на рисунках.

Объект анализа	Определяемые анионы	Разделяющая колонка	Подвижная фаза	$c_{\text{мин}}$, мг/л	S_r
Речная и сточная воды	NO_3^- , PO_4^{3-}	Dionex Anion (4x250 мм)	1,5 мМ Na_2CO_3 / 5,0 мМ NaHCO_3	0,007 (NO_3^-) 0,017 (PO_4^{3-})	0,018 0,045
Речная, грунтовая и сточная воды	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , I^- , ClO_4^- , HPO_4^{3-} , SCN^-	ХИКС-1 (3x250 мм)	1мМ тирозин (рН 10,8)	0,01	0,02
Речная, грунтовая и водопродные воды	SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} в присутствии F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	Dionex HPIC-AS (3x250 мм)	1,5 – 2,4 мМ Na_2CO_3 / 2,5 – 3,0 мМ NaHCO_3	0,02 мкг (Se) 0,5 мкг (As)	— —
«	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}	Dionex Anion (3x250 мм)	3,0 мМ NaHCO_3 / 2,4 мМ Na_2CO_3	0,01	— —
Минеральная вода	F^- , Cl^- , Br^-	«	«	—	—
Геотермальная и озерная вода	F^- , Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	«	«	0,005 (F^- , Cl^-) 0,05 (Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-})	0,1
Геотермальная вода	F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}	«	2,0 мМ NaHCO_3 / 1,6 мМ Na_2CO_3	высокие	0,001 – 0,021
Атмосферные осадки	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	«	3,0 мМ NaHCO_3 / 2,4 мМ Na_2CO_3	0,02, 0,06 (SO_4^{2-})	0,004 – 0,03
«	F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}		3,0 мМ NaHCO_3 / 3,0 мМ Na_2CO_3	0,001 – 0,005	< 0,05

Таблица 1. Примеры определения неорганических анионов в водах и атмосферных осадках двухколоночной ионной хроматографией

Объект анализа	Определяемые анионы	Разделяющая колонка	Подвижная фаза	$C_{\text{мин}}$, мг/л	S_T
Речная и грунтовая воды	Mg^{2+} , Ca^{2+}	DionexCation (6x250мм)	1мМ $Pb(NO_3)_2$ – 0,1 мМ HNO_3 (рН 4)	0,05 – 1,1	–
Питьевая и водопроводные воды	Mg^{2+} , Ca^{2+}	NSK GEL IC-Anion-SW (4,6x50мм)	1мМ ЭДТА (рН 6,0)	0,05	–
«	«	Dionex CS-2 (4x250мм)	2 мМ этилендиамин – 2 мМ лимонная кислота	0,01 – 0,02	0,007
«	Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Поверхностно-сульфированный катионообменник (емкость 0,017 мэкв/г)	11,5 мМ HNO_3 – 1 мМ этилендиаммоний нитрат (рН 6,1)	0,02	0,025
Дождевая вода	Na^+ , NH_4^+ , K^+	«	6 мМ HNO_3	0,005 – 0.020	0,004-0,02
То же	Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	«	35мМ HCl , 2 мМ гистидин – 45 мМ HCl	-	–
Геотермальная вода	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	DionexCation (6x250мм)	3,0 мМ HNO_3	0,005 – 0,015	0,004–0,015

Таблица 2. Примеры определения неорганических катионов в водах и атмосферных осадках двухколоночной и одноколоночной ионной хроматографией

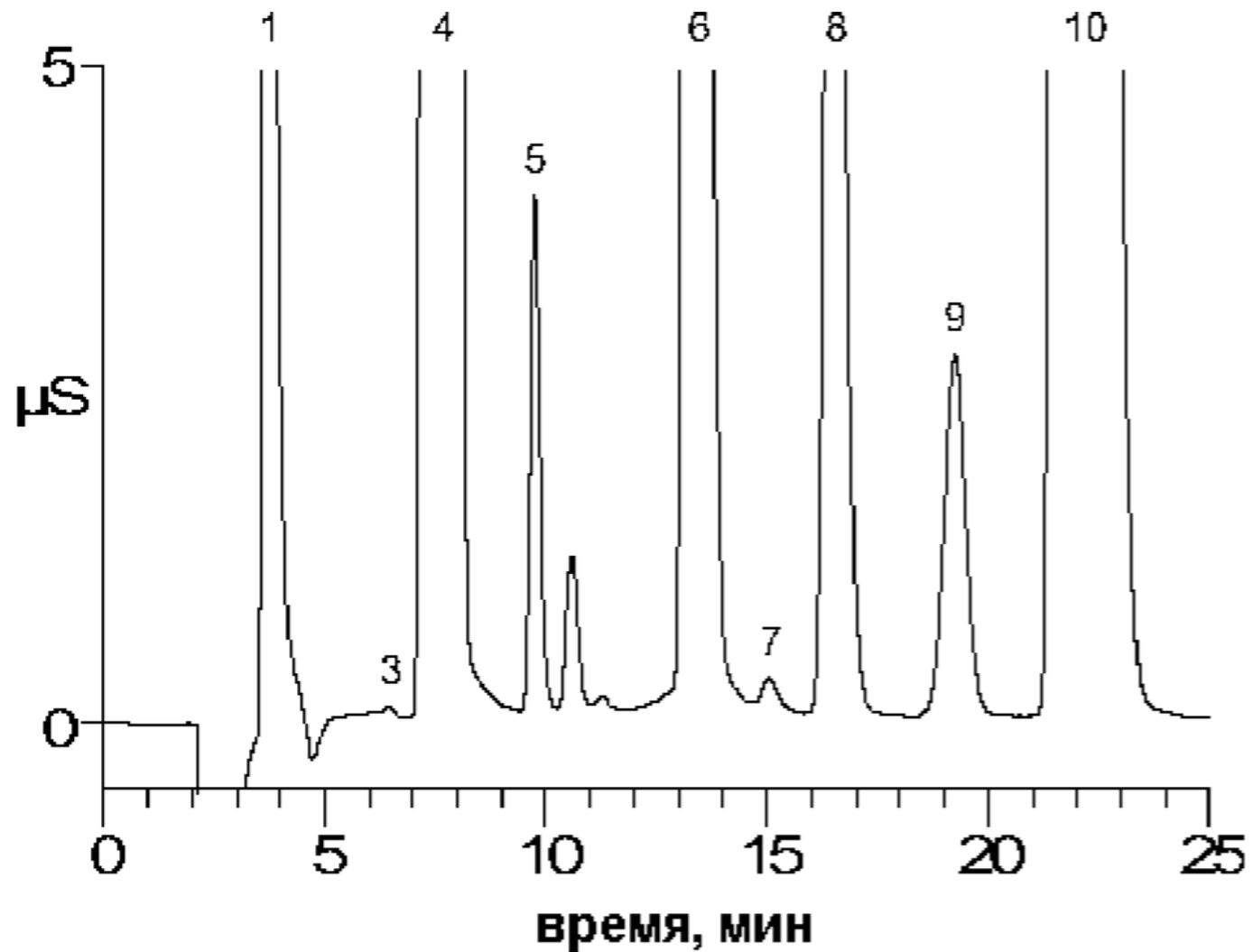


Рис. Разделение анионов (мг/мл) в лечебно-минеральной воде: 1 – фторид (0,8); 3 – бромат (0,01); 4 – хлорид (122); 5 – нитрит (0,5); 6 – бромид (46); 7 – перхлорат (0,07); 8 – нитрат (1,5); 9 – фосфат (1,6); 10 – сульфат (51,0). Подвижная фаза: 9,0 мМ карбонат натрия

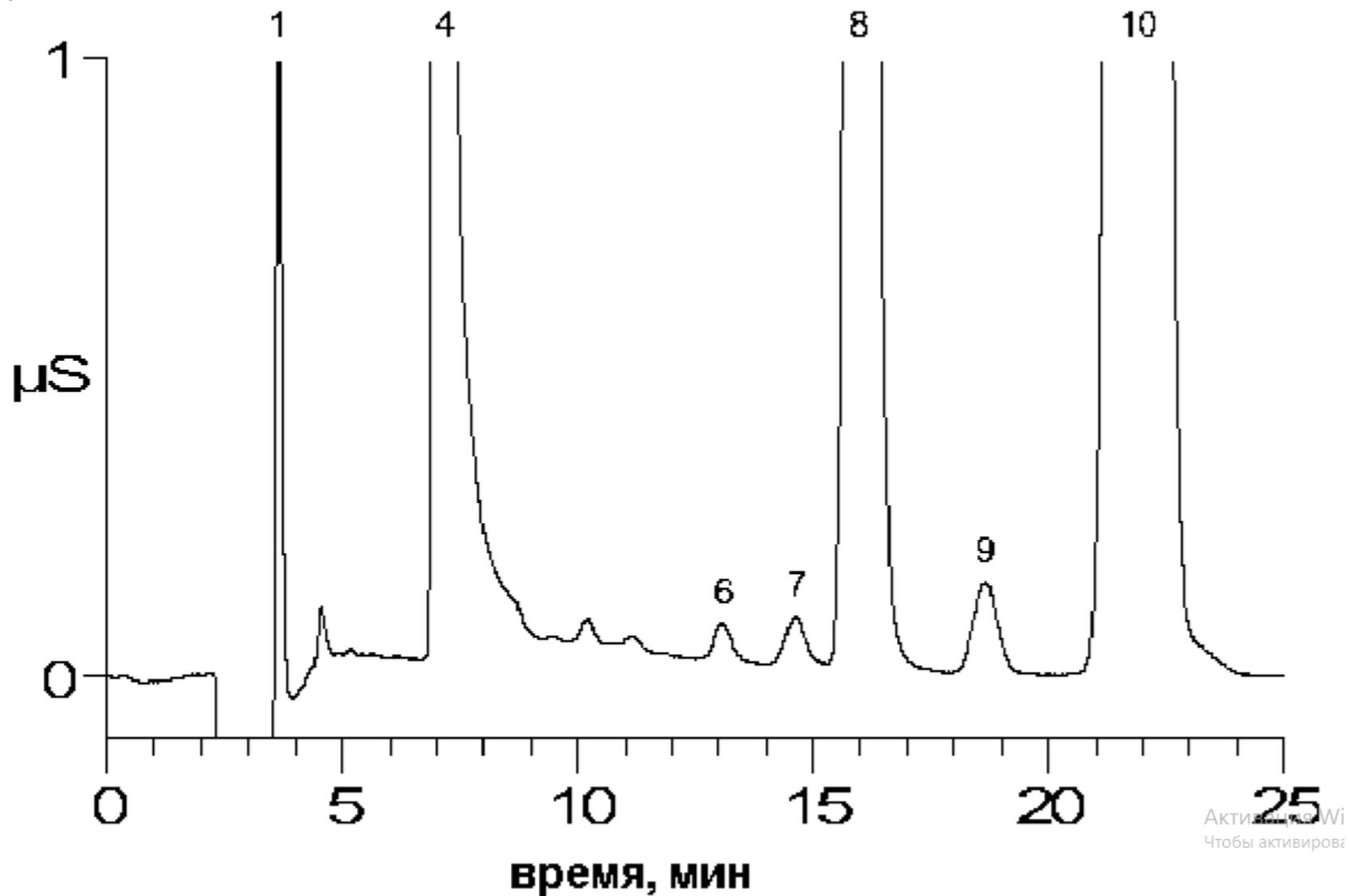


Рис. Определение анионов (мг/л) в питьевой воде: 1 – фторид (0,04); 3 – бромат (следы); 4 – хлорид (16,2); 5 – нитрит (не опр.); 6 – бромид (0,03); 7 – перхлорат (0,04); 8 – нитрат (3,9); 9 – фосфат (0,15); 10 – сульфат (18,3). Подвижная фаза: 9,0 мМ карбонат натрия

Для определения загрязнений в почве и донных отложениях ионным хроматографическим методом применяются случаи анализа воды после их замены на водный экстракт.

Интересным примером является определение компонентов сложной смеси анионов в городской почве, хроматограмма водного экстракта такой почвы представлена на рис.

В городской почве много хлоридов, что является следствием применения противогололедных добавок. Ионная хроматография также может использоваться для определения органических ионов, таких как ацетат, формиат, а также алифатических аминов и гидразинов.

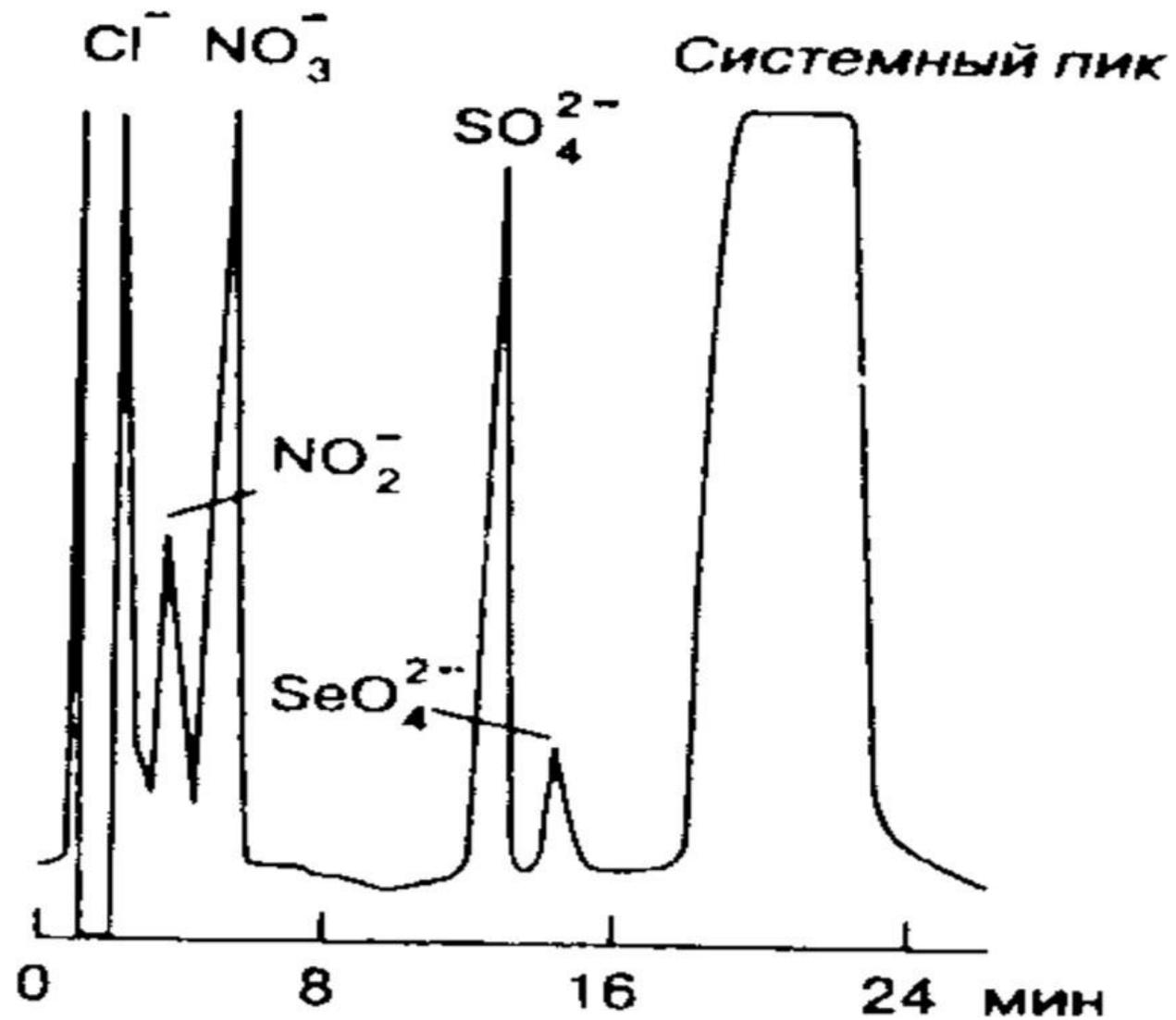


Рис. Хроматограмма водной вытяжки почвы. Колонка стальная (250x4,6) мм, Vydac 302 IC. Подвижная фаза – 4 мМ фталевая кислота, рН 4,6. Детектор – кондуктометрический

В воздухе с помощью ионно-хроматографии определяются высокополярные и реакционные соединения.

Это в основном агрессивные неорганические газы, альдегиды, амины. Газы поглощаются с помощью отдельных держателей и определяются в виде соответствующего аниона. Например, диоксид серы в виде сульфат-иона, диоксид азота – в виде нитрат-иона, хлористый водород – в виде хлорид-иона.

Метод определения формальдегида и ацетальдегида основан на их окислении до формиатов и ацетат-ионов. Для определения аминов и гидразинов их сорбируют из воздуха в силикагель и десорбируют водно-метанольным раствором серной кислоты.

Ионная хроматография имеет широкое практическое применение. Позволяет контролировать качество сырой воды при водоподготовке, контролировать работу опреснительных установок.

Полезно при контроле воды электростанций при анализе качества пара, питьевой воды, при анализе продувочной воды паровых генераторов. В ядерной энергетике ионная хроматография нашла применение в контроле радиоактивных отходов, анализе воды первого и второго контуров.



ВОПРОСЫ ???