



УДК 543.5

Методология ионохроматографического анализа сложных смесей с применением математического моделирования

Колотилина Н.К., Полынцева Е.А., Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.11.2009 г.

Аннотация

Предложен методологический подход к анализу сложных ионных смесей с применением математической модели. Изложены основные принципы методологии. Описан систематический ход анализа сложного геологического объекта (конденсата фумарольных газов), проведенного в соответствии с предложенным подходом.

Ключевые слова: ионная хроматография, математическое моделирование, систематический ход анализа, идентификация, анализ сложных смесей.

Principles of analysis of complex solutions by ion chromatography using computer simulation is reported. Procedure of determination of inorganic anions in fumarole's gas condensate is described.

Keywords: ion chromatography, mathematical modeling, systematic analysis, identification, complex mixture analysis.

Введение

Ионная хроматография является удобным и универсальным методом, позволяющим проводить вещественный анализ многокомпонентных растворов электролитов различного происхождения. Современные высокотехнологичные ионные хроматографы позволяют решать широкий спектр аналитических задач, как исследовательских, так и в серийном массовом анализе. В настоящее время метод развивается в направлении автоматизации и использования программных продуктов при поиске условий разделения анализируемой смеси [1]. В связи с этим возникла потребность в разработке методологии анализа сложных ионных смесей, позволяющей сформулировать наиболее эффективную процедуру анализа, включающую использование компьютерной программы на базе математической модели, адекватно описывающей хроматографический процесс.

Теоретическая часть

Впервые методология анализа с использованием математической модели была предложена авторами работы [2]. Рассмотрим основные ее положения. Прежде всего, необходима некоторая формализация объекта анализа – многокомпонентной ионной смеси. Назовем базовой смесью ионов раствор, качественный и количественный анализ которого может быть выполнен с помощью одной хроматографической методики (базовой). Число пиков на хроматограмме, полученной при разделении ионов базовым способом, отвечает числу компонентов смеси.

Назовем объект характеристической смесью ионов, если при его анализе выбранным способом число пиков на хроматограмме меньше числа компонентов в растворе, то есть некоторые из ионов не идентифицируются.

Чаще всего проблема идентификации характеристической смеси сводится либо к одному из ниже перечисленных частных случаев, либо к их комбинации:

1. концентрация основного компонента смеси (макрокомпонента) во много раз превышает концентрацию определяемого иона (микрокомпонента);

2. компонент присутствует в анализируемом растворе в количестве, меньшем, чем предел его обнаружения при анализе данным способом;

3. компонент в растворе представлен несколькими ионными формами, соответствующими различным степеням окисления;

4. в смеси присутствуют компоненты, времена удерживания которых при данных условиях разделения совпадают, и соответствующие им хроматографические пики накладываются;

5. в смеси присутствуют компоненты, времена удерживания которых различаются настолько, что они не могут быть определены в одних и тех же условиях эксперимента;

6. анализируемая проба содержит компонент, который не детектируется выбранным способом.

При анализе характеристических смесей базового способа недостаточно, необходимы дополнительные методики.

Любой объект может быть проанализирован с разной степенью глубины и подробности. Так, при анализе природных растворов высокой минерализации (например, морская вода) можно решать задачу идентификации всех присутствующих ионных форм. Тогда, скорее всего, объект будет классифицирован как комбинация шести характеристических случаев, и для анализа потребуется несколько дополнительных методик. Если же ограничиться анализом только среднеудерживаемых макроанионов (хлорида и сульфата), то задача решается базовым способом. Таким образом, при постановке аналитической задачи необходимо установить граница анализа, определить тип анализируемой смеси согласно приведенной классификации и выбрать базовый способ анализа – методику, позволяющую определить большинство целевых компонентов.

Эффективность решения проблем идентификации в анализе характеристических смесей резко возрастает при использовании программы IONCHROM [3], имитирующей работу ионного хроматографа. Исходными данными для проведения расчетных экспериментов по программе являются реальные характеристики хроматографической системы и физико-химические константы, характеризующие компоненты элюента и пробы. IONCHROM позволяет решать три основные задачи математического моделирования:

1. прямая задача – построение теоретической хроматограммы;

2 обратные задачи двух типов:

- исследовательская - определение физико-химических характеристик ионов или уточнение параметров хроматографической системы при сопоставлении теоретической и экспериментальной хроматограмм,
- аналитическая – определение качественного и количественного состава анализируемого образца;

3. задача оптимизации – выбор наилучших условий разделения заданной ионной смеси с помощью выбранной хроматографической системы.

Программа такого уровня описания процесса ионной хроматографии (второй уровень согласно классификации авторов [2]) значительно превосходит по своим возможностям большинство существующих программ, опирающихся при выборе условий разделения на обширные базы экспериментальные данных по результатам разделения большого числа ионов [4].

Систематический ход анализа растворов электролитов с использованием программного средства IONCHROM (или любой другой программы соответствующего уровня моделирования) может быть отображен блок-схемой, представленной на рис. 1.

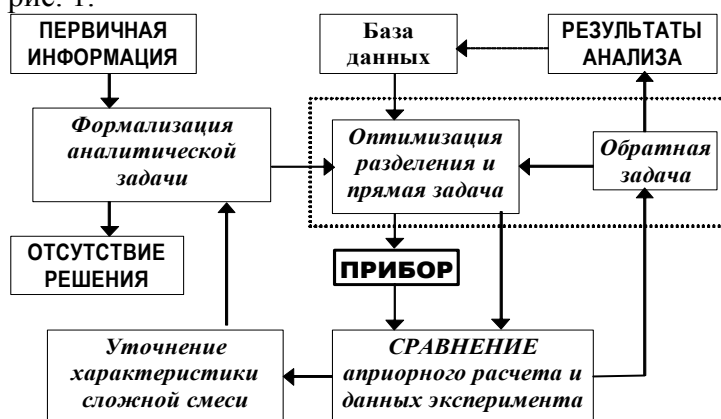


Рис.1. Схема организации анализа сложной ионной смеси с применением математической модели

Как видно из рисунка, предлагаемая процедура анализа сложных смесей предполагает следующие шаги:

1. Постановка задачи и выбор базового способа анализа объекта на основе первичной информации в соответствии с типом ионной смеси;
2. Расчет теоретической хроматограммы (решение прямой задачи) и выбор наилучших условий разделения смеси;
3. Проведение хроматографического эксперимента в выбранных условиях;
4. Сравнение экспериментальной и расчетной хроматограмм;
5. Определение качественного и количественного состава объекта (решение аналитической обратной задачи) при совпадении хроматограмм;
6. При несовпадении хроматограмм - уточнение значений параметров хроматографической системы и физико-химических характеристик ионов (решение исследовательской обратной задачи) или уточнение типа характеристической смеси и корректировка аналитической задачи.

Применение в ходе анализа программного средства позволяет при минимальном числе экспериментов расширять при необходимости границы аналитической задачи, получая дополнительную информацию об объекте исследования на каждой итерации.

В случае невозможности решения поставленной задачи с помощью заданной хроматографической системы необходимо найти дополнительный способ анализа. Численный метод полезен и при создании новой методики: с помощью математической модели можно опробовать различные варианты условий разделения характеристических компонентов, меняя такие параметры, как емкость разделяющего сорбента, состав и рН элюента, ионная форма сорбента-подавителя, скорость элюирования, объем вводимой пробы и т. д.

Экспериментальная часть

Применим описанный выше подход к анализу сложного геологического объекта – щелочного конденсата fumarольных газов. Образцы для анализа и первичная информация об объекте были предоставлены сотрудниками Института экспериментальной минералогии РАН г. Черноголовка. Вулканические (фумарольные) газы образуются при отделении летучих компонентов от магмы. Основным компонентом газов является водяной пар (90-99%). Помимо воды в состав газов входят кислые компоненты – CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , в небольшом количестве присутствуют H_2 , N_2 , O_2 , HBr , HI , инертные газы, углеводороды, летучие соединения ряда металлов. Отбор проб производился методом поглощения вулканических газов 4 М раствором гидроксида калия. Рамки анализа были обозначены исследователями вулканов – определение всех присутствующих ионных форм серы, некоторых анионов галогенов (фторида и хлорида), а также иона аммония в конденсате вулканических газов. Перечень компонентов, подлежащих определению:

1. возможные ионные формы серы: сульфид-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-анионы;
2. галогениды: фторид-, хлорид-анионы;
3. ион аммония.

В качестве базовой методики анализа выбран способ определения большинства среднеудерживаемых анионов - классическая двухколоночная хроматографическая система с кондуктометрическим детектором (подробнее см. рис.1). Измерения проводили на хроматографе «Цвет3006».

По отношению к базовой методике приведенная выше смесь компонентов может быть априори квалифицирована как характеристическая, содержащая полиморфный элемент (серу) и два недетектируемых в данных условиях компонента (сульфид-ион и ион аммония). Очевидно, что для определения последних потребуются дополнительные методики.

Программа IONCHROM настраивалась на проведение расчетных экспериментов по хроматографическому анализу объекта базовым способом. После введения в программу соответствующих исходных данных, адекватность моделирования проверялась по сравнению теоретической и экспериментальной хроматограмм разделения базовой семи среднеудерживаемых анионов (рис. 2).

Хроматографическое поведение анионов сульфита и тиосульфата изучалось дополнительно, поскольку они не определялись и их физико-химические характеристики, необходимые для расчета, отсутствовали в таблице ионов программы. Были получены хроматограммы индивидуальных растворов этих анионов, определены времена удерживания и методом решения обратных задач найдены и внесены в таблицу ионов значения констант обмена на хлорид-ион. Сравнение значений времен удерживания анионов модельной смеси семи анионов, сульфита и тиосульфата при проведении разделения базовым способом позволило

уточнить тип характеристической смеси. Объект анализа содержит два трудно разделяемых аниона (бромид и сульфит), а также тиосульфат-ион, время удерживания которого составляет около часа (Табл. 1), а отвечающий ему пик не может считаться аналитическим сигналом из-за неправильной формы и сильного размытия.

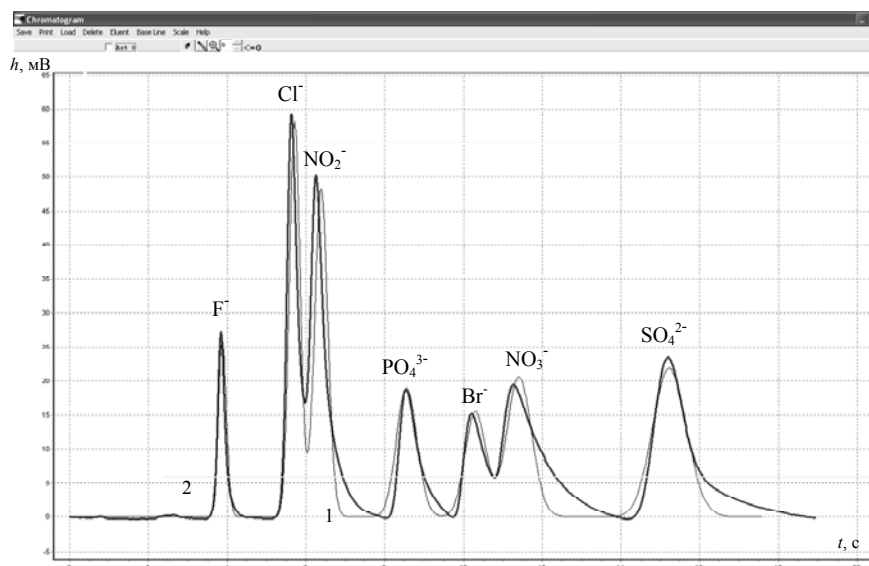


Рис.2. Хроматограммы разделения модельной смеси семи анионов с концентрациями (мг/л) фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20): 1 – экспериментальная.; 2 – теоретическая. Двухколоночная схема: разделяющая колонка 120×5 мм с КанК-АСт зернением 14 мкм, емкостью -0.01 мэкв/мл; подавительная колонка 100×10 мм с СПС-SAC зернением 50 мкм в H⁺ - форме. Состав элюента: 2,5 мМ Na₂CO₃ и 3,0 мМ NaHCO₃, скорость элюирования 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Таблица 1. Времена удерживания анионов в условиях, соответствующих рис. 2

Анион	Время удерживания, с
Br ⁻	583±7
SO ₃ ²⁻	582±7
S ₂ O ₃ ²⁻	≈ 3600

После полного описания объекта как характеристической смеси, где присутствуют два недетектируемые компонента, полиморфный компонент, пара трудноразделяемых анионов и один сильноудерживаемый компонент, был составлен план экспериментов (в том числе и численных) по решению поставленной аналитической задачи:

- 1.определение анионов фторида, хлорида и сульфата базовым способом;
- 2.выбор численным методом условий разделения анионов бромид и сульфита;
- 3.идентификация компонентов конденсата фумарольных газов в новых условиях хроматографирования;
- 4.выбор численным методом условий определения тиосульфата;
- 5.определение тиосульфата в пробе;
- 6.определение сульфида в конденсате фумарольных газов с помощью специальной методики для анионов слабодиссоциирующих кислот;

7.определение иона аммония с помощью специальной высокоселективной методики.

Результаты эксперимента по определению среднеудерживаемых анионов в пробе представлены на рис.3.

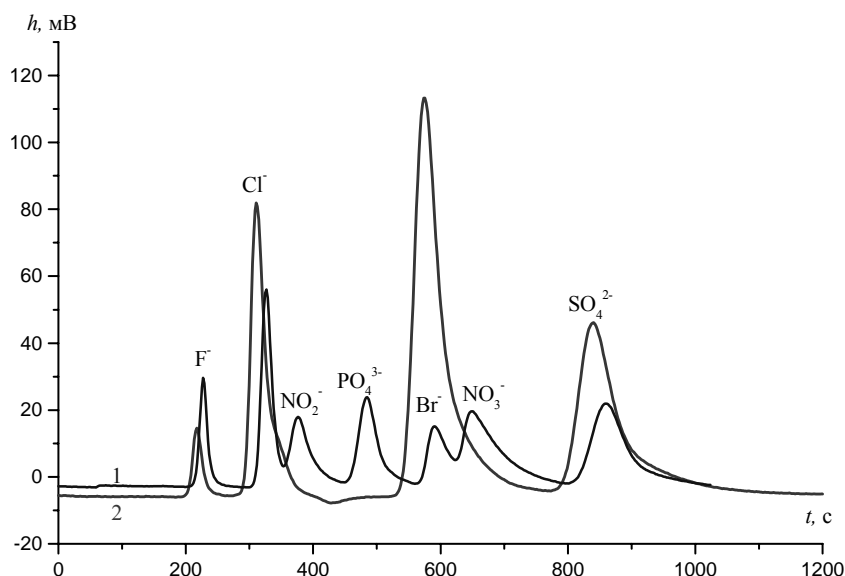


Рис. 3. Хроматограммы: 1 - модельной смеси семи анионов с концентрациями компонентов мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20; 2 - пробы, разбавленной в 100 раз

Были идентифицированы и количественно определены присутствующие в образце фторид-, хлорид-, и сульфат- анионы. Четвертый пик хроматограммы на рис. 3 по времени удерживания может соответствовать как бромиду, так и сульфит-иону. Исходя из геохимической природы образца, скорее всего, данный компонент являлся сульфит-ионом, однако существует вероятность совместного присутствия бромид и сульфита.

С помощью программы IONCHROM были найдены условия разделения этих компонентов, для чего проведен численный эксперимент, в результате которого была получена теоретическая хроматограмма смеси, содержащей трудно разделяемую пару анионов (базовая методика), и динамическая карта хроматографической системы (ДКХС). ДКХС дает наглядное представление обо всех возможных вариантах разделения заданной смеси ионов на заданной хроматографической системе, что позволяет быстро скорректировать состав элюента и найти условия разделения рассматриваемой пары анионов. Этим условиям отвечают области диаграммы, где полосы, соответствующие сульфиту (4) и бромиду (5) не перекрываются.

Вертикаль I на рис. 4 проведена автоматически в результате расчета в соответствии с заданным составом элюента. Вертикаль II была проведена вручную в ближайшей области разрешения полос бромид- и сульфит- анионов. Точка пересечения вертикали с осью абсцисс определила новый состав элюента, рассчитанный автоматически - 3,2 мМ Na₂CO₃ и 3,3 мМ NaHCO₃.

В полученных условиях были проведены эксперименты – численный и натурный – разделению модельной смесей анионов, где совместно присутствуют SO₃²⁻ и Br⁻. На рис. 5 сопоставлены теоретическая и экспериментальная хроматограммы.

Далее провели эксперимент по идентификации бромида и сульфита в конденсате фумарольных газов. В результате исследования установили, что в образце содержится сульфит-ион и отсутствует бромид-ион (рис. 6).

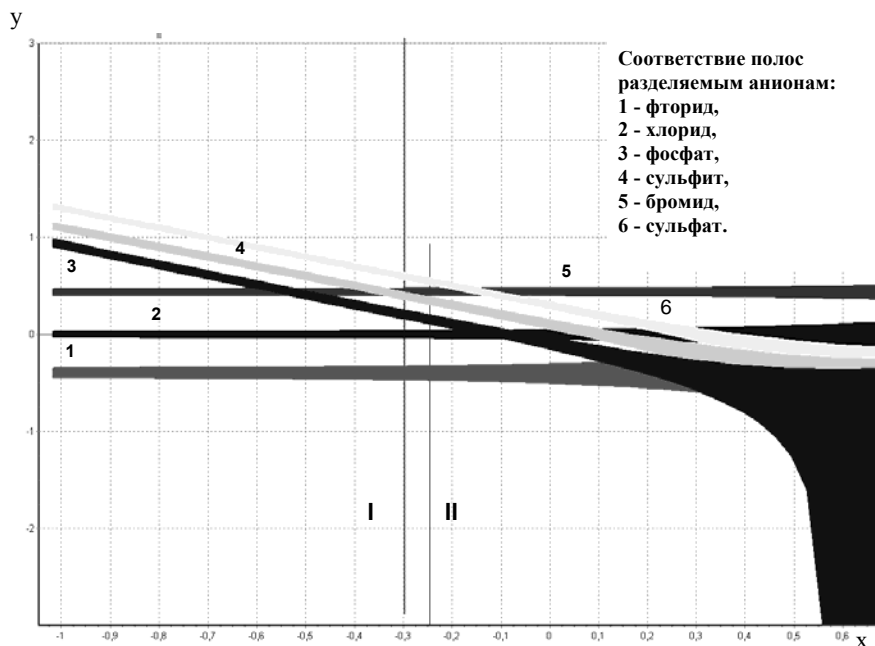


Рис.4. Динамическая карта хроматографической системы. Вертикаль I - исходные условия разделения: элюент: 2,5 мМ Na_2CO_3 и 3,0 мМ NaHCO_3 (полосы сульфита и бромида перекрываются). Вертикаль II - проведена в области разрешения полос. Новый элюент – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ NaHCO_3

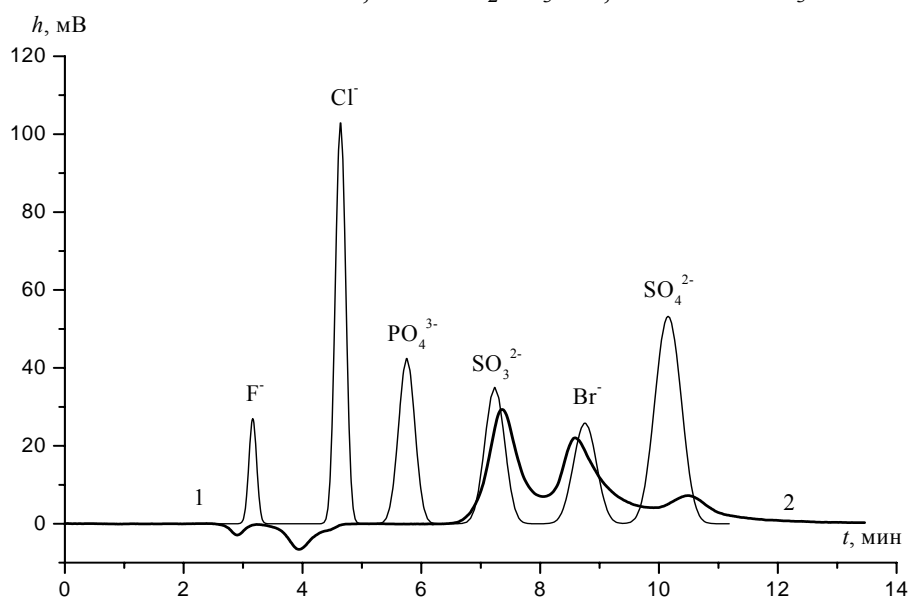


Рис.5. Хроматограммы: 1 – расчетная, смеси анионов с концентрациями мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфит - 20, бромид - 15, сульфат - 20; 2 – экспериментальная, смеси анионов с концентрациями (мг/л): сульфит - 20, бромид - 15, сульфат - 3. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Состав элюента – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ NaHCO_3 , скорость подачи 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

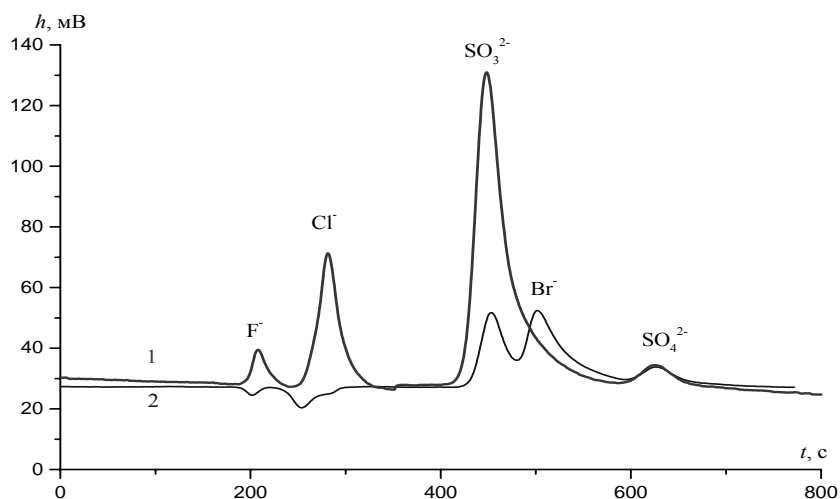


Рис.6. Хроматограммы: 1 - образца, разведенного в 100 раз; 2 – стандартного раствора, содержащего 20 мг/л бромида и 15 мг/л сульфита. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Состав элюента – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ $NaHCO_3$, скорость подачи 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Для нахождения условия количественного определения сильноудерживаемого тиосульфат-иона снова использовали численный метод. С помощью ДКХС были найден состав элюента, при котором время удерживания тиосульфата сокращается до 14 минут. Была рассчитана теоретическая хроматограмма разделения смеси анионов (F^- , Cl^- , PO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) в новых условиях (рис.7).

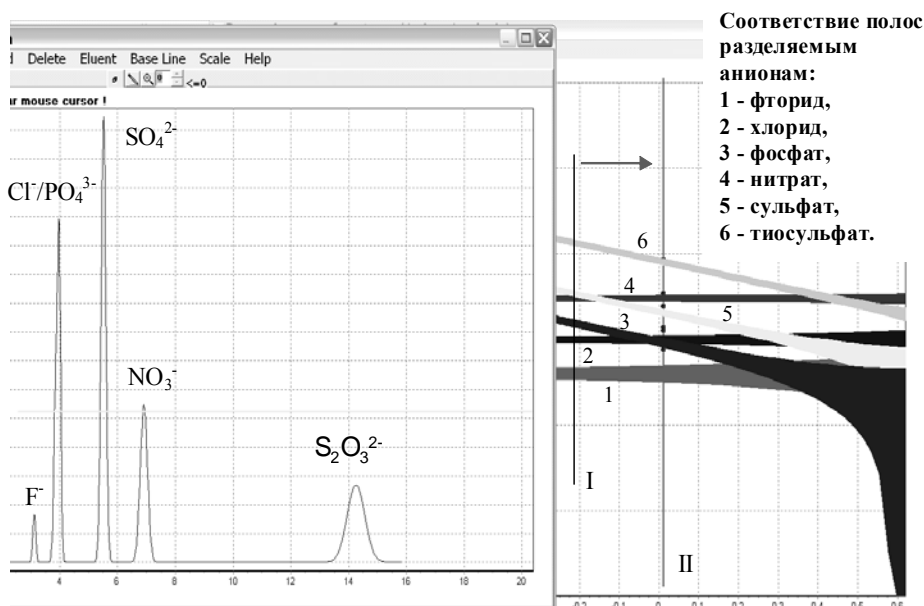


Рис.7. Динамическая карта: вертикаль I соответствует исходным условиям эксперимента, элюент: 2,5 мМ Na_2CO_3 и 3,0 мМ $NaHCO_3$; вертикаль II соответствует новому составу элюента – 13,42 мМ Na_2CO_3 и 3,84 мМ $NaHCO_3$. Теоретическая хроматограмма разделения смеси анионов в новых условиях

В новых условиях был проведен эксперимент по определению тиосульфат-иона в реальной пробе. Сравнение теоретической и экспериментальной хроматограмм представлено на рис. 8.

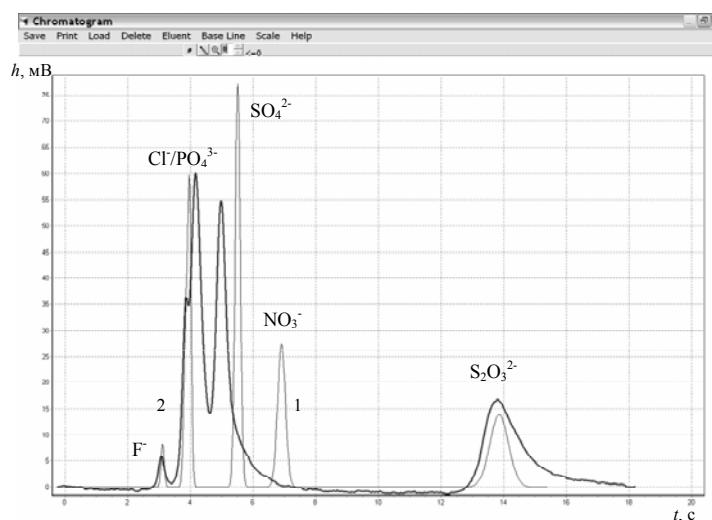


Рис.8. 1 - расчетная хроматограмма смеси анионов с концентрациями анионов в мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфат - 20, тиосульфат - 20; 2 - экспериментальная хроматограмма пробы, разбавленной в 100 раз. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСТ; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Элюент – 13,42 мМ Na_2CO_3 и 3,84 мМ $NaHCO_3$, скорость элюирования 1,6 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Как упоминалось выше, сульфид-ион и ион аммония не детектируются в рамках выбранного базового способа анализа. Для их определения использовали дополнительные методики.

Для идентификации сульфид-иона использовали методику определения анионов слабодиссоциирующих кислот при кондуктометрическом детектировании [5]. Согласно методике, проявительная колонка с катионитом в калиевой форме, располагается в хроматографической системе после подавителя в водородной форме. В результате образующаяся в подавителе слабодиссоциирующая сероводородная кислота преобразуется в хорошо проводящую калийную соль и чувствительность определения резко возрастает. На рис. 9 представлены результаты определения сульфид-иона в образце данным способом.

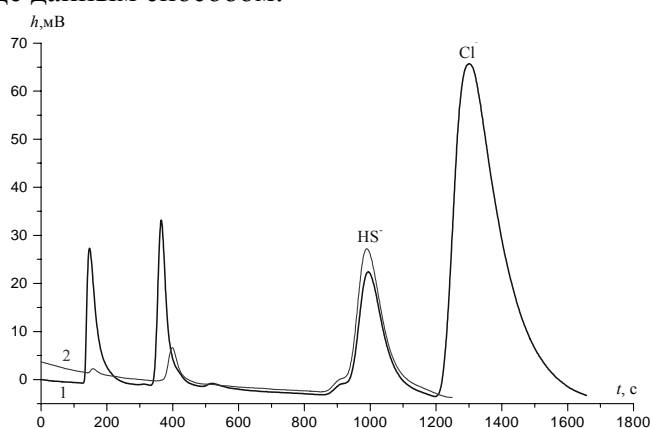
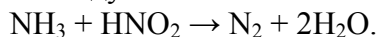


Рис.9. Хроматограммы: 1 - образца, разведенного в 110 раз; 2 - модельного раствора сульфида натрия с концентрацией 9,6 мг/л по сере. Пики компонентов с временами удерживания до 600 с не идентифицировались. Разделяющая колонка 5x120 мм, КанК-АСТ, подавительная колонка 5x120 мм, СПС-SAC-8 в H^+ - форме, проявительная колонка 3x100 мм, СПС-SAC-8 в K^+ - форме. Элюент 3 мМ $NaOH$, расход 1,9 мл/мин, объем пробы - 30 мкл

Для определения содержания в пробах аммония была использована оригинальная ионохроматографическая методика [6], основанная на селективной реакции между ионами аммония и азотистой кислотой, протекающая в кислой среде:



В качестве реактора используется подавитель в водородной форме, а нитрит-ион включен в состав щелочного элюента. Ион аммония детектируется в виде отрицательного пика на фоне хорошо проводящего элюента.

Результаты определения иона аммония в образце описанным способом представлены на рис.10.

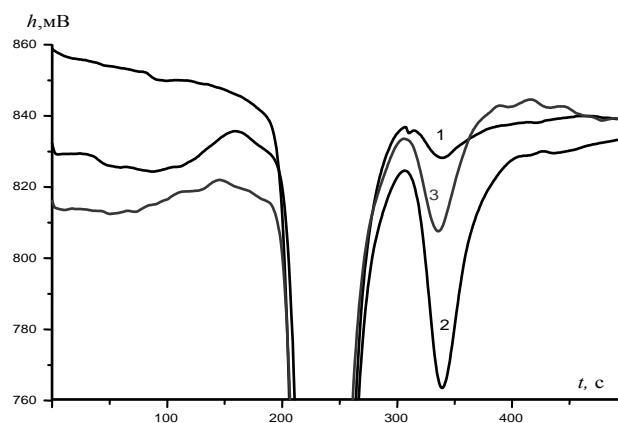


Рис.10. Хроматограммы: 1 и 2 - модельных растворов иона аммония с концентрациями 1,8 и 10 мг/л, 3 - анализируемого образца, разбавленного в 10 раз. Разделяющая колонка: 4x100мм, КанК-БП; подавительная колонка 8x100мм, СПС-SAC-8 в H^+ - форме. Элюент: 4,8 мМ NaOH и 1,1 мМ NaNO_2 , скорость подачи 1,2 мл/мин. Объем пробы - 30 мкм

Результаты решения поставленной аналитической задачи представлены в табл.2.

Таблица 2. Результаты определения анионов в щелочном конденсате фумарольных газов

Ионы, г/л						
F^-	Cl^-	SO_3^{2-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	NH_4^+
0,10±0,01	1,70±0,05	10,5±0,5	0,90±0,04	2,2±0,2	7,0±0,5	0,004±0,001

Заключение

Описанный выше систематический ход ионохроматографического анализа сложного геологического объекта (конденсат фумарольных газов) продемонстрировал эффективность предлагаемой методологии анализа многокомпонентных растворов электролитов. Априорная классификация объекта и постановка аналитической задачи позволили составить четкий план исследований. Численный эксперимент на базе математической модели второго уровня описания и соответствующей программы стал неотъемлемой частью процедуры анализа. Использование программного средства IONCHROM позволило решить проблемы идентификации сложной смеси ионов, повысить правильность анализа, сведя к минимуму количество рутинного эксперимента.

Список литературы

1. Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W. Recent developments and emerging directions in ion chromatography // Journal of Chromatography A. - 2008. - V.1184. - P.456-473.
2. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография // М. Наука. - 1993. - 350 с.
3. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Программа адекватного моделирования IONCHROM - эффективное средство решения практических задач ионной хроматографии // Журнал Аналитической Химии. - 2002. - Т.57, №12. - С.1276-1283.
4. Madden J.E., Shaw M.J., Dicoski G.W., Avdalovic N., Haddad P.R. Simulation and optimization of retention in ion chromatography using virtual column 2 software // Analytical Chemistry. - 2002. - V.74. - P.6023-6030.
5. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. Ионохроматографическое определение боратов и сульфидов с использованием проявительной колонки // Журнал Аналитической химии. - 2005. - Т.60. - № 8. - С. 832-836.
6. Dolgonosov A.M., Krachak A.N. Highly selective ion chromatographic determination of ammonium ions in waters with a suppressor as postcolumn reactor // Journal of Chromatography A. - 1993. - V.670. - P.351-353.

Колотилина Надежда Константиновна – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН., Москва, тел 9397032 nkolotilina@mail.ru

Полынцева Евгения Александровна – аспирантка лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Долгоносов Анатолий Михайлович д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Kolotilina Nadezhda K. – Researcher of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS. nkolotilina@mail.ru

Polyntseva Evgeniya A. – Post-graduate of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS.

Dolgonosov Anatoly M. – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS.